

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №1, 2007** Химический журнал Армении

УДК 547.79

**УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА 1-ПРОПИЛ-3-МЕТИЛ И 1-ПРОПИЛ-5-
МЕТИЛ-4-ВИНИЛПИРАЗОЛОВ**

Օ. Տ. ԱՏԱՐՅԱՆ և Տ. Փ. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван
Институт прикладной химии “Ариак” Республики Армения, Ереван

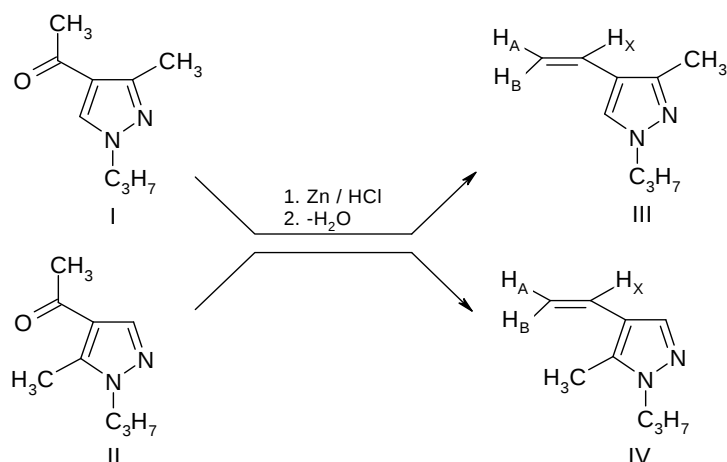
Поступило 7 XII 2006

Усовершенствован метод синтеза С-винилазолов на базе 4-ацетилпиразолов. Восстановление и дегидратация последних проведены при 20-60°C в присутствии порошкообразного цинка в солянокислом растворе без выделения промежуточного карбинола.

Библ. ссылок 3.

С-винилпиразолы представляют собой сравнительно малоизученный класс гетероциклических соединений, которые начинают привлекать внимание исследователей благодаря способности легко образовывать полимерные продукты, обладающие интересными физико-химическими свойствами. Известным методом получения С-винилазолов является восстановление 1-алкил-4-ацетилпиразолов водородом в присутствии катализатора скелетного никеля или боргидридом натрия в этиловом спирте при комнатной температуре с последующей термической дегидратацией образовавшегося карбинола при 150-160°C [1,2].

Нами на примере 1-пропил-3-метил- и 1-пропил-5-метил-4-винилпиразолов (III, IV) установлено, что восстановление может быть осуществлено при комнатной температуре в присутствии порошкообразного цинка в солянокислом растворе.



Последующая дегидратация без выделения образовавшегося карбинола при 50-60°C приводит к 4-винилпиразолам (III, IV) с выходом 50-60%. Строение 4-винилпиразолов подтверждено методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии. Так, в ИК спектрах имеются интенсивные полосы поглощения при 960, 1650, 3100 см^{-1} , соответствующие колебаниям винильной группы, поглощение в области 1550 см^{-1} , характерное для пиразольного кольца 1-пропил-3-метил-4-винилпиразола (III), и при 1540 см^{-1} – для 1-пропил-5-метил-4-винилпиразола.

В ЯМР ^1H спектрах дизамещённых 4-винилпиразолов кольцевой протон указанных изомеров проявляется узким синглетом в области 7,44 и 7,82 м.д. Сигнал в более слабом поле соответствует 3-метилпиразолу. Сигналы протонов винильной группы имеют спектральную картину, характерную для спиновой системы АВХ. Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия протонов 4-винилиразолов приведены в экспериментальной части.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе "UR-20" в тонком слое, спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе "Varian Mercury-300". Анализ методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-8МД", колонка длиной 1 м, заполненная Inerton AW-HMDS, пропитанным 10% Carbovax-20M, скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин, температура детектора 220°C.

1-Пропил-3-метил- и 1-пропил-5-метилпиразолы получены по методике [3].

1-Пропил-3-метил-4-ацетилпиразол (I). К смеси 40,8 г (0,4 моля) уксусного ангидрида и 2 мл (96%) серной кислоты прибавляли по каплям 12,4 г (0,1 моля) 1-пропил-3-метилпиразола и кипятили реакционную смесь с обратным холодильником 10 ч. После удаления избытка уксусного ангидрида остаток разлагали при 80°C 25 мл (20%) водным раствором едкого натра в течение 30 мин, затем экстрагировали бензолом, сушили над MgSO_4 . После удаления бензола остаток

перегоняли в вакууме. Выход 13,8 г (83%), т.кип. 105°C / 1 мм рт.ст., n_D^{20} 1,5041. Найдено, %: С 65,71; Н 8,01; N 16,22. $C_9H_{14}N_2O$. Вычислено, %: С 65,06; Н 8,43; N 16,87. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1510 (кольцо), 1670 (СО). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , 300 МГц) δ , м. д., J (Гц): 0,92 т (3Н, CH_2CH_3 , J 7,4), 1,86 к (2Н, CH_2CH_3 , J 7,4 и 7,0), 2,31 с (3Н, 3- CH_3), 2,34 с (3Н, $COCH_3$), 3,98 т (2Н, NCH_2 , J 7,0), 8,09 с (1Н, 5-Н).

1-Пропил-5-метил-4-ацетилпиразол (II) получен аналогично из 1-пропил-3-метилпиразола. Выход 13 г (78%), т.кип. 110°C / 1 мм рт.ст., n_D^{20} 1,5088. Найдено, %: С 65,48; Н 8,86; N 17,11. $C_9H_{14}N_2O$. Вычислено, %: С 65,06; Н 8,43; N 16,87. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1520 (кольцо), 1670 (СО). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , 300 МГц) δ , м. д., J (Гц): 0,90 т (3Н, CH_2CH_3 , J 7,4), 1,84 к (2Н, CH_2CH_3 , J 7,4 и 7,0), 2,38 с (3Н, 5- CH_3), 2,43 с (3Н, $COCH_3$), 4,0 т (2Н, NCH_2 , J 7,0), 7,75 с (1Н, 3-Н).

1-Пропил-3-метил-4-винилпиразол (III). К раствору 0,1 моля соединения (I) в 20 мл воды добавляли 9,75 г (0,15 моля) порошкообразного цинка и при перемешивании прибавляли по каплям 60 мл (20%) раствора HCl в течение 3 ч. Затем продолжали перемешивание еще 3 ч при 60°C. Охлажденную водой реакционную смесь нейтрализовали (20%) раствором NaOH. Выпавший осадок фильтровали, фильтрат экстрагировали хлороформом и сушили над $MgSO_4$. После удаления хлороформа остаток перегоняли в вакууме. Выход 8,25 г (55%), т.кип. 74-75°C / 1 мм рт.ст., n_D^{20} 1,5231. Найдено, %: С 71,76; Н 8,82; N 18,22. $C_9H_{14}N_2$. Вычислено, %: С 72,0; Н 9,33; N 18,67. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , 300 МГц), м.д., J (Гц): 0,91 т (3Н, CH_2CH_3 , J 7,4), 1,83 к (2Н, CH_2CH_3 , J 7,4 и 6,9), 2,21 с (3Н, 3- CH_3), 3,92 т (2Н, NCH_2 , J 6,9), 4,96 дд (1Н_A, $CH_2=$, J 11,2 и 1,7), 5,27 дд (1Н_B, $CH_2=$, J 17,7 и 1,7), 6,44 дд (1Н_X, $CH=$, J 17,7 и 11,2), 7,82 с (1Н, 5-Н).

1-Пропил-5-метил-4-винилпиразол (IV) получен аналогично соединению (II). Выход 9 г (60%), т.кип. 80-81°C / 1 мм рт.ст., n_D^{20} 1,5251. Найдено, %: С 72,52; Н 9,65; N 18,06. $C_9H_{14}N_2$. Вычислено, %: С 72,0; Н 9,33; N 18,67. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ , м. д., J (Гц): 0,92 т (3Н, CH_2CH_3 , J 7,4), 1,81 к (2Н, CH_2CH_3 , J 7,4 и 6,9), 2,26 с (3Н, 5- CH_3), 3,95 т (2Н, NCH_2 , J 6,9), 4,97 дд (1Н_A, $CH_2=$, J 11,2 и 1,7), 5,33 дд (1Н_B, $CH_2=$, J 17,7 и 1,7), 6,43 дд (1Н_X, $CH=$, J 17,7 и 11,2), 7,44 с (1Н, 3-Н).

**1-ՊՐՈՊԻԼ-3-ՄԵԹԻԼ- ԵՎ 1-ՊՐՈՊԻԼ-5-ՄԵԹԻԼ-4-ՎԻՆԻԼՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ
ՄԵԹՈԴԻ ԿԱՏԱՐԵԼԱԳՈՐԾՈՒՄԸ**

Հ. Ս. ԱԹԱՐՅԱՆ և Ս. Ֆ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Առաջարկվել է C-վինիլազոլների սինթեզի կատարելագործված եղանակ 4-ացետիլպիրազոլների հիմքի վրա: Վերջիններիս հիդրումն ու դեհիդրատացումը տարվել են 20-60°C, փոշենման ցինկի և աղաթթվային լուծույթի առկայությամբ՝ առանց միջանկյալ կարբինոլի անջատման:

**IMPROVEMENT THE SYNTHESIS METHOD OF 1-PROPYL-3-METHYL-
AND 1-PROPYL-5-METHYL-4-VINYLPYRAZOLES**

H. S. ATTARYAN and S. F. KHACHATRYAN

Improvement the synthesis method of C-vinylazoles on the base of 4-acetylpyrazoles is proposed. The hydrogenation and dehydration of mentioned compounds were carried out at the 20-60°C in the presence of powdery zinc in the hydrochloric acid solution without isolation of intermediate carbynols. On the example of 1-propyl-3-methyl- and 1-propyl-5-methyl-4-vinylpyrazols it is established, that the reduction can be carried out at room temperature in the presence of powdery zinc in chloride solution. The subsequent dehydration without excretion of the formed carbinol at 50-60°C results to 4-vinylpyrazols (III, IV) with the yield 50-60%. The structure of 4-vinylpyrazols is confirmed by IR and NMR ^1H spectroscopies methods.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Грандберг И.И., Шарова Г.И. // ХГС, 1968, №2, с. 325.
- [2] Церунян В.В., Асратян Г.В., Мацюян С.Г., Дарбинян Э.Г. // Арм. хим. ж., 1987, т. 40, №1, с. 48.
- [3] Антаносян С.К. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №2, с. 99.