

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **63, №3, 2010** Химический журнал Армении

УДК 547(771:79)

**СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ
N-КАРБОКСИЭТИЛПИРАЗОЛОВ**

Օ.Տ.ԱՏՏԱՐՅԱՆ

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0091, Ереван, ул. З. Саркавага, 167а
E-mail: angelabaltayan@mail.ru

Поступило 8 X 2009

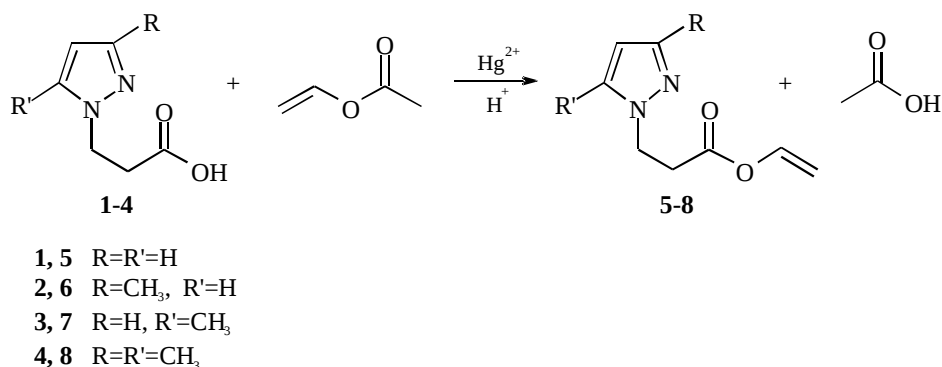
Сведения о синтезе сложных виниловых эфиров производных пиразолов в литературе отсутствуют. В настоящей работе предложен метод получения сложных виниловых эфиров пиразольного ряда исходя из 1-карбоксиэтилпиразолов.

Библ. ссылок 17.

Ацетат ртути в присутствии сильных кислот катализирует реакцию винилового обмена между сложным виниловым эфиром (винилацетат), трифторацетат ртути – простым виниловым эфиром (винилбутиловый эфир) и NH-производными гетероциклических соединений [1-8]. Особенно широко применяется реакция для получения сложных виниловых эфиров карбоновых кислот [9].

В связи со спецификой свойств различных по природе азолов оказалось невозможным применение единой каталитической системы для винилирования этих гетероциклов [4, 10-15].

В связи с этим была рассмотрена схема винилирования 1-карбоксиэтилпиразолов (1-4) винилацетатом в присутствии ацетата ртути и различных кислот.



Применение только ацетата ртути оказалось бесперспективным, т. к. выходы целевых веществ были очень малы. Введение серной кислоты в варианте $\text{Hg}(\text{OAc})_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ позволило достичь 25% выходов. Методом ГЖХ показано, что в каталитической системе ацетат ртути – серная кислота реакция винилового обмена соединений **1-4** с винилацетатом обратимый процесс, и провести реакцию в нужном направлении не удастся.

Малоэффективным оказалось также использование каталитической системы ацетат ртути – эфират трехфтористого бора. Лишь каталитическая система ацетат ртути – трифторуксусная кислота позволила с выходами 45-60% получить виниловые производные 1-карбоксиэтилпиразолов **5-8**.

Структура полученных соединений установлена данными ИК- и ЯМР ^1H спектроскопии. В спектрах ЯМР ^1H соединений **5-8** присутствуют сигналы протонов пиразольного кольца, винильной системы и карбоксильной группировки.

Для всех сложных виниловых эфиров характерно присутствие в ИК-спектрах полос поглощения в области $1620-1650\text{ см}^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям винильной группы.

Экспериментальная часть

ИК-спектры получены на приборе “Specord UR-75” в тонком слое и в таблетках KBr, 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% Carboxav-20M, скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин, температура детектора 220°C.

Синтез соединений **1-4** осуществляли по известным методикам [16, 17]. Т. пл. **1** – 90°C, **2** – 101°C, **3** – 75°C, **4** – 124-125°C.

Общая методика винилирования 1-карбоксиэтилпиразолов (1-4). Смесь 0.1 моля производного пиразола, 50 мл винилацетата, 4.0 г ацетата ртути, 2 мл трифторуксусной кислоты и 0.1 г гидрохинона нагревали при 70-80°C 20 ч. Затем добавляли 8.0 г

ацетата натрия для разложения ртутного катализатора. Через 2 ч отфильтровывали образовавшийся осадок, фильтрат нейтрализовали 2 N раствором соды. Реакционную смесь экстрагировали хлороформом, сушили над сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток разгоняли в вакууме.

Виниловый эфир (пиразол-1-ил)пропионовой кислоты (5). Выход 45%, т. кип. 105°C (1 мм рт ст), n_D^{20} 1.4978, d_4^{20} 1.1042. Найдено, %: С 57.17; Н 6.79; N 15.88. $C_8H_{10}N_2O_2$. Вычислено, %: С 57.81; Н 6.07; N 16.86. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1510 (кольцо), 1730 (C=O), 1650 (CH=CH₂). Спектры ЯМР 1H (DMCO-d₆, δ , м.д., $\Gamma\mu$): 2.98 (2H, т, CH₂CO, J = 6.7), 4.41 (2H, т, CH₂N, J = 6.7), 7.23 (1H_а, дд, =CH_а, J = 6.31 и 14.07), 4.58 (1H_б, дд, =CH_{2б}, J = 1.63 и 6.33), 4.86 (1H_с, дд, =CH_{2с}, J = 1.65 и 14.05), 6.13 (1H, т, 4-Н, J = 2.15), 7.34 (1H, д, 5-Н, J = 2.12), 7.52 (1H, д, 3-Н, J = 2.12).

Виниловый эфир (3-метилпиразол-1-ил)пропионовой кислоты (6). Выход 50%, т. кип. 112°C (2 мм рт ст), n_D^{20} 1.4838, d_4^{20} 1.0680. Найдено, %: С 59.53; Н 6.80; N 14.96. $C_9H_{12}N_2O_2$. Вычислено, %: С 59.97; Н 6.72; N 15.55. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1510 (кольцо), 1730 (C=O), 1640 (CH=CH₂). Спектры ЯМР 1H (DMCO-d₆, δ , м.д., $\Gamma\mu$): 2.17 (3H, с, 3-CH₃), 2.94 (2H, т, CH₂CO, J = 6.6), 4.30 (2H, т, CH₂N, J = 6.6), 7.22 (1H_а, дд, =CH_а, J = 14.0 и 1.6), 4.57 (1H_б, дд, =CH_{2б}, J = 1.63 и 1.6), 4.86 (1H_с, дд, =CH_{2с}, J = 14.0 и 1.6), 5.87 (1H, д, 4-Н, J = 2.2), 7.35 (1H, д, 5-Н, J = 2.2).

Виниловый эфир (5-метилпиразол-1-ил)пропионовой кислоты (7). Выход 60%, т. кип. 91°C (1 мм рт ст), n_D^{20} 1.4942, d_4^{20} 1.1200. Найдено, %: С 59.44; Н 7.24; N 15.03. $C_9H_{12}N_2O_2$. Вычислено, %: С 59.97; Н 6.72; N 15.55. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1530 (кольцо), 1750 (C=O), 1640 (CH=CH₂). Спектры ЯМР 1H (DMCO-d₆, δ , м.д., $\Gamma\mu$): 2.32 (3H, с, 5-CH₃, J = 6.7), 2.98 (2H, т, CH₂CO, J = 6.6), 4.26 (2H, т, CH₂N, J = 6.6), 7.21 (1H_а, дд, =CH_а, J = 14.0 и 6.3), 4.57 (1H_б, дд, =CH_{2б}, J = 6.3 и 1.6), 4.85 (1H_с, дд, =CH_{2с}, J = 14.0 и 1.6), 5.88 (1H, д, 4-Н, J = 1.8), 7.19 (1H, д, 3-Н, J = 1.8).

Виниловый эфир (3,5-диметилпиразол-1-ил)пропионовой кислоты (8). Выход 40%, т. кип. 115°C (1 мм рт ст), n_D^{20} 1.4880, d_4^{20} 1.0690. Найдено, %: С 61.28; Н 7.92; N 14.12. $C_{10}H_{14}N_2O_2$. Вычислено, %: С 61.82; Н 7.27; N 14.43. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1520 (кольцо), 1720 (C=O), 1620 (CH=CH₂). Спектры ЯМР 1H (DMCO-d₆, δ , м.д., $\Gamma\mu$): 2.10 (3H, с, 3-CH₃), 2.24 (3H, с, 5-CH₃), 2.94 (2H, т, CH₂CO, J = 6.7), 4.66 (2H, т, CH₂N, J = 6.7), 7.21 (1H_а, дд, =CH_а, J = 14.0 и 6.3), 4.57 (1H_б, дд, =CH_{2б}, J = 6.3 и 1.6), 4.85 (1H_с, дд, =CH_{2с}, J = 14.0 и 1.6), 5.64 (1H, с, 4-Н).

ՊԻՐԱԶՈԼԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ԲԱՐԴ ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ

Գրականության մեջ պիրազոլային շարքի բարդ վինիլային էսթերների սինթեզի մասին տեղեկությունները բացակայում են: Տվյալ աշխատանքում քննարկված է պիրազոլների բարդ վինիլային էսթերների ստացման եղանակ 1-կարբօքսիէթիլպիրազոլների հիմքի վրա:

SYNTHESIS OF VINYL ETHERS OF PYRAZOLES FAMILY

H. S. ATTARYAN

The Scientific Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
167a Z. Sarkavag Str., Yerevan, 0091, Armenia
E-mail: angelabaltayan@mail.ru

Information relating to synthesis of vinyl ethers of pyrazoles is missed in literature. This article considers a method for the synthesis of vinyl ethers of pyrazoles on the basis of 1-carboxyethylpyrazoles.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Hopff H., Wyss U., Lussi H. // *Helv, chim acta*, 1960, v. 43, p. 135.
- [2] Hopff H., Lippay M. // *Macrom chem.*, 1963, v. 66, p. 157.
- [3] Грандберг И.И., Шарова Г.И. // *ХГС*, 1968, № 6, с. 1097.
- [4] Бузилова С.Р., Шульгина В.М., Сакович Г.В., Верещагин Л.И. // *ХГС*, 1981, № 9, с. 1279.
- [5] Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е., Цехновская Н.А. // *ЖОрХ*, 1979, т. 15, вып. 1, с. 174.
- [6] Аттарян О.С., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г. // *Арм. хим. ж.*, 1983, т. 36, № 6, с. 415.
- [7] Аттарян О.С., Григорян А.Дж., Мацоян С.Г. // *Хим. ж. Армении*, 2000, т. 53, № 34, с. 66.
- [8] Лебедева Н.П., Клаус И.В. // *ХГС*, 1989, № 6, с. 1281.
- [9] Михантьев Б.И., Михантьев В.Б., Лапенко В.Л., Войнова В.К. *Некоторые виниловые мономеры*. Изд. Воронеж. гос. унив., 1970, с. 110.
- [10] Шаталов Г.В., Гамсин В.Д., Воищева О.В. // *Изв. вузов, Серия хим. и хим. технол.*, 1976, т. 19, с. 1507.
- [11] Лапенко В.Л., Павлов Л.П., Шаталов Г.В. *Практикум по синтезу полимеризационных мономеров и высокомолекулярных соединений*. Изд. Воронеж. гос. унив., 1983, с. 78.
- [12] Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Цыпина Н.А., Ратовский Г.В., Верещагин Л.И., Смирнов А.И. // *ЖОрХ*, 2002, т. 38, вып. 7, с. 1099.
- [13] Аттарян О.С., Григорян А.Дж., Паносян Г.А., Мацоян С.Г. // *Хим. ж. Армении*, 2001, т. 54, № 1-2, с. 102.
- [14] Кофман Т.П., Карцева Г.Ю. // *ЖОрХ*, 2001, т. 37, вып. 5, с. 744.
- [15] Аттарян О.С., Балтаян А.О., Мацоян С.Г. // *ЖОрХ*, 2005, т. 41, вып. 3, с. 476.
- [16] Дарбинян Э.Г., Мацоян М.С., Оганесян К.Г., Митарджян Ю.Б., Саакян А.А., Мацоян С.Г. // *А.с. 688499* (1978). СССР. Б.И. 1979, №36.
- [17] Аттарян О.С., Балтаян А.О., Мацоян С.Г. // *Хим. ж. Армении*, 2005, т. 58, №4, с. 68.