

Химия

УДК 547.772

Л. А. ХАЧАТРЯН, М. Т. ДАНГЯН

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛА

Взаимодействием алкил-2-хлор (или 2,3-дихлор)—1,3—бутадиенилкетонов с основным фенилгидразином в среде бутилового спирта в присутствии каталитических количеств бутилата натрия получены новые 3-алкил-5-винил(или хлорвинил)—1—фенилпиразолы.

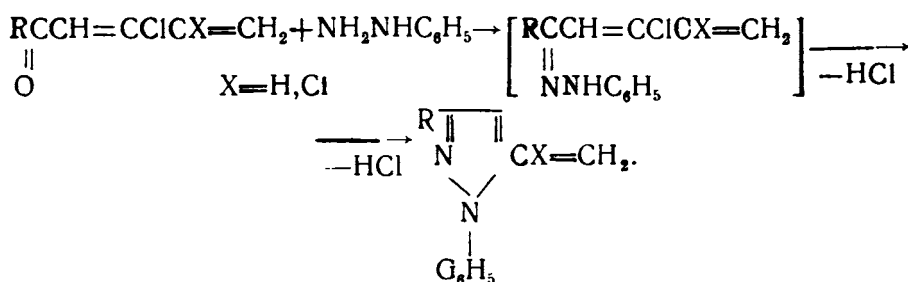
Продолжая исследования в области синтеза различных функционально-замещенных гетероциклических соединений на базе ненасыщенных кетонов [1], в настоящей статье мы исследовали взаимодействие алкил-2-хлор (или 2, 3-дихлор)—1,3—бутадиенилкетонов с фенилгидразином. Как показало исследование литературы, химические превращения этих интересных и потенциально активных соединений почти не изучены. Исходные сопряженные кетоны нами просинтезированы по прописи [2] взаимодействием хлорангидридов органических кислот с хлоропреном и 2, 3-дихлор—1, 3-бутадиеном в присутствии безводного бромистого алюминия в среде гексана.

Известно [3], что алкил-β-хлорвинилкетоны чрезвычайно легко реагируют в среде абсолютного эфира с гидразином, причем в реакцию вступает также и хлор, что приводит к замыканию пиразольного цикла: высокая подвижность галоида в β-хлорвинилкетонах—очевидное следствие винилогнии этих соединений и хлорангидридов кислот. Кетоны, служащие исходными и являющиеся винил(или хлорвинил)замещенными аналогами алкил-β-хлорвинил кетонов, при взаимодействии с фенилгидразином могли замкнуть пиразольный цикл как за счет карбонильной группы и β-хлоратома, так и за счет этого атома хлора и конечной винильной (или хлорвинильной) группы. Помимо исследования направления замыкания пиразольного цикла, синтез новых производных пиразола оправдан и ввиду того, что, несмотря на немалое количество путей синтеза пиразольного цикла, некоторые представители этих потенциально биоактивных соединений остаются неизвестными вследствие малодоступности исходных продуктов.

Как было нами выявлено, в среде абсолютного эфира алкилбутадиенилкетоны реагируют с фенилгидразином очень энергично, однако при условиях реакции имеет место образование лишь небольшого количества пиразола. Основным продуктом при этом являются светло-желтые кристаллические гидразоны соответствующих исходных кетонов. Для получения целевых замещенных пиразолов оказался необходимым нагрев реакционной смеси в среде бутанола в присутствии каталитических количеств натрия:

Таблица
3—алкил—5—винил(хлорвинил)—1—фенилпиперазола (Ia-з)

Соединение	R	X	Выход в %	Т. кип. при 4 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл.	Rf
							C	H	N	C	H	N		
а	CH ₃	H	51,8	173—175	1,5732	1,1409	78,62	5,96	15,37	78,26	6,52	15,21	—	0,74
б	C ₂ H ₅	H	51,2	182—183	1,5640	1,1080	78,42	6,39	13,85	78,78	6,59	14,14	—	0,76
в	C ₃ H ₇	H	51,3	186—189	1,5587	1,0460	78,87	7,32	12,57	79,20	7,61	13,20	—	0,79
г	C ₄ H ₉	H	52,0	195—198	1,5598	1,0609	69,52	7,56	12,30	79,64	7,96	12,38	—	0,80
д	CH ₃	Cl	50,2	—	—	—	65,42	4,84	12,45	65,98	5,03	12,80	189	—
е	C ₂ H ₅	Cl	51,0	—	—	—	66,56	5,86	12,23	67,08	5,59	12,46	192	0,81
ж	C ₃ H ₇	Cl	51,6	—	—	—	68,77	5,31	11,22	68,90	5,85	11,30	190	—
з	C ₄ H ₉	Cl	51,4	—	—	—	68,71	6,24	11,06	69,09	6,55	10,74	196	—



По всей вероятности, в осуществленной в данной работе конденсации реакция протекает через промежуточное образование соответствующих гидразонов с дальнейшим отщеплением хлористого водорода и замыканием пиразольного цикла. Второе возможное направление замыкания пиразольного кольца за счет β -хлоратома и π -облака конечной винильной (или хлорвинильной) группы не имеет места, т. е. реакция протекает однозначно за счет карбонильной группы и β -хлоратома в бутadiен-1,3-ильном радикале. Об этом свидетельствуют данные ИК спектра, в котором ясно выражены полосы валентных колебаний $\nu_{\text{C-N}}$ ароматического при 3060 см^{-1} , бензольного $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ при 1590 см^{-1} , колебания конечной винильной группы $\nu_{>\text{C}=\text{CH}_2}$ при 1605 см^{-1} и $\delta_{\text{C-N}}$ при 930 см^{-1} , а также $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ при 1560 и 1650 см^{-1} . В спектре отсутствует частота колебания, характерная для карбонильной группы. Наличие двойной связи подтверждено микрометодом Горбаха [4]. 3-Алкил-5-винил-1-фенилпиразолы—вязкие и со специфическим запахом жидкости, хорошо перегоняющиеся в токе азота и медленно кристаллизующиеся при стоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Индивидуальность пиразолов контролировалась методом ТСХ на пластинках силуфол УФ-254, проявление производилось парами йода; система—четырёххлористый углерод:ацетон (1:1).

3-Алкил-5-винил (или хлорвинил)-1-фенилпиразолы. К раствору бутилата натрия, полученному из 0,5 г металлического натрия в 50 мл бутилового спирта, добавлено 15 г фенилгидразина, после чего при непрерывном перемешивании и охлаждении ледяной водой прикапывалось 0,06 моль алкилбутadiенилкетона. По окончании очень энергичной реакции смесь перемешивалась в течение дня при комнатной температуре, а затем нагревалась 1—1,5 часа. Далее добавлялось 20 мл 40%-го раствора едкого натра с целью разложения гидрохлорида фенилгидразина, органический слой отделялся, водный—трижды экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки присоединялись к основному слою, высушивались над прокаленным поташом; эфир и спирт отгонялись, остаток перегонялся при пониженном давлении в токе азота. В случае хлорвинилпиразонов полученная черная масса растворялась в метаноле, пиразол осаждался эфиром и высушивался в вакууме.

Кафедра органической химии

Поступила 28.10.1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Хачатрян Л. А., Маркосян А. И., Дангян М. Т. Конденсация хлорангидридов органических кислот с изопреном. Некоторые превращения α , β -ненасыщенных кетонов.—Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1982, т. 35, № 1.
2. Химия неперделных соединений, вып. 1. Под ред. С. Г. Мацояна. Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1979, стр. 7.

3. Несмеянов А. Н., Кочетков Н. К., Рыбинская М. И. Новый синтез пиразолов.— Изв. АН СССР, ХН, 1950, № 4, стр. 350.
4. Губен-Вейль. Методы органической химии, т. 2. Методы анализа. М: Изд. Химия, 1967, стр. 292.

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

ՊԻՐԱԶՈՒԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՆՈՐ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա մ ֆ ո փ ու մ

Օրգանական թթուների քլորանհիդրիդների կոնդենսացումով քլորոպրենի և 2,3-դիքլորբութադիեն-1,3-ի հետ ստացվել են ալկիլբութադիեն-1,3-ի կետոններ, որոնց փոխազդումը հիմնային ֆենիլհիդրադիենի հետ հանգեցրել է նոր 1-ֆենիլ-3-ալկիլ-5-վինիլ (քլորվինիլ) պիրազոլիների: