1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИАЗОМЕТАНА К ПРОИЗВОДНЫМ АЦЕТИЛЕНАМ

Н.Мадиханов, И.А.Абдугафуров, С.Г.Усманова, Ш.Р.Хожиматова

Ацетилен ва унинг ҳосилаларига диазометан таъсир эттирилса, -1,3-диполярцикланиши натижасида пиразол ва унинг ҳосилаларига айланади.

***Калит сўзлар**: ацетилен, диазометан, 1,3-диполяр цикланиш, пиразол ҳосиласи.*

Реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения диазометана к ацетиленам и его производным образуются пиразол и его аналоги.

***Ключевые слова**: ацетилен, диазометан, 1,3-диполярное циклоприсоединение, пиразол, производные пиразола.*

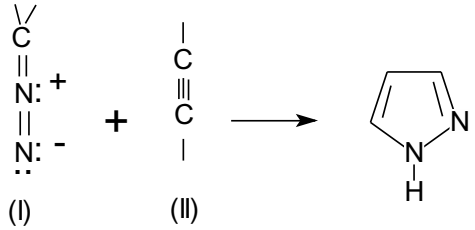
When diazomethane effects to acetylene and its formations, as a result of 1,3-dipolare cycling they turn to pyrazole and its formations.

***Key words**: acetylene, diazomethane, 1,3-dipolar cycling, pyrazole formation.*

Производные пиразола занимают одно из важных мест среди известных биологически активных веществ синтетического и природного происхождения гетероциклического ряда.

1,3-диполярное циклоприсоединение дает возможность получать разнообразные гетероциклические системы, содержащие N- и O- гетероатомы. Поскольку гетероциклы с различными заместителями могут входить в молекулы 1,3-диполей и диполярофилов, они открывают широкие возможности для синтеза N–замещенных гетероциклов.

Диазосоединения обладают высокой реакционной способностью. Одно из интересных свойств диазоалканов – их способность взаимодействовать с соединениями, содержащими кратные, в частности, тройные углерод-углеродные связи с образованием пятичленных гетероциклов с двумя гетероатомами:



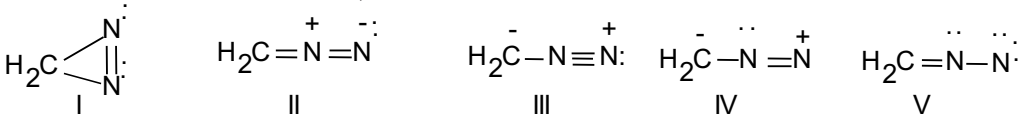
(I) (II)

Эта реакция в большинстве работ [1,2] называется процессом 1,3-диполярного циклоприсоединения, в котором диазосоединение (I) выступает в качестве 1,3-диполя, а ацетиленовое соединение является диполярофилом (II).

Предложенный Хьюзгеном [3] принцип 1,3-диполярного циклоприсоединения основан на образовании двух σ-связей в результате переноса электронов внутрь циклического переходного состояния и нейтрализации формальных зарядов в исходных соединениях. Принцип 1,3-диполярного циклоприсоединения хорошо коррелируется с экспериментальными данными стереоспецифичности, а также отсутствием влияния растворителя на скорость и стереохимию реакции.

В качестве 1,3 – диполей использовали диазометан и его гомологи .

Долгое время продолжалась оживленная дискуссия о строении диазометана: кольцевое или линейное, что с точки зрения стабильности наиболее вероятными являются структуры (II) и (III), так как они содержат больше ковалентных связей, чем остальные:



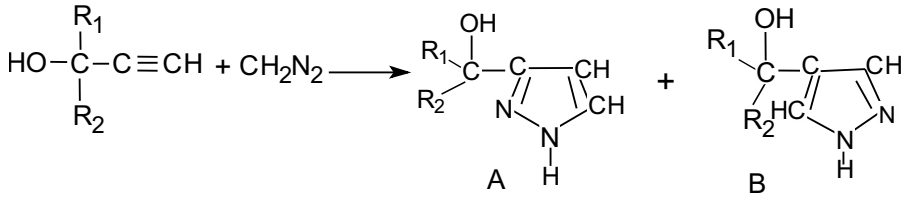
I II III IV V

и, кроме того, заряды противоположного знака находятся в них на меньшем расстоянии, чем (IV) и (V). Электронографическим методом было найдено, что межатомное расстояние для связи C=N диазометана равно 1,13±0,05 A^0 , а расстояние для связи NN равно 1,13±0,04A^o [4].

В качестве диполярофилов наиболее подробно были изучены ацетиленовые соединения с линейной структурой. Ацетилен и его производные с несопряженной тройной связью проявляли слабую реакционную способность [5] и циклоприсоединение протекало в относительно жестких условиях [6].

Более реакционноспособными являются ацетиленовые диполярофилы, имеющие при тройной связи ненасыщенные углеводородные радикалы: енины, диины [7] и арилацетилены.

Авторы работы [8] показали два типа присоединения диазометана к α-ацетиленовым спиртам. Описано, что циклизация диазометана с α-ацетиленовыми спиртами приводит к образованию 2-х изомеров пиразола, соотношения которых меняются в зависимости от заместителей ацетиленового спирта:

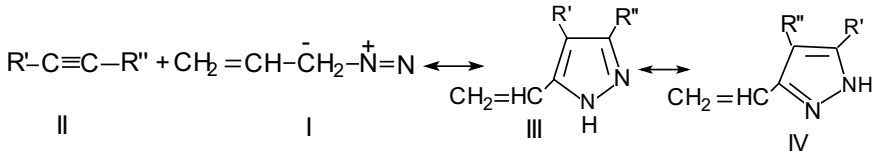


где: R_1 = H

R_2 = H , CH_3 —, C_2H_5—, $(CH_2)_4$ — ;

Причину изменения авторы объясняют наличием водородной связи между гидроксилом и тройной связью, так как эта связь изменяет распределение электронного облака тройной связи.

В работе [9] показана возможность циклизации с образованием пиразола при взаимодействии винилдиазометана с ацетиленовыми производными:

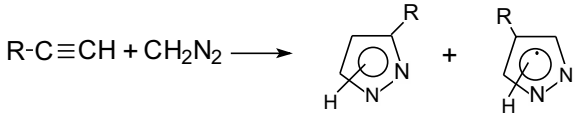


где: а) R'=R'' = $COCH_3$ б) R'= CHO ; R'' = H

с) R' = $COOC_2H_5$; R'' = H д) R'' = CHO ; R'' = CH_3

Авторы относят данную межмолекулярную реакцию циклизации к реакциям 2-го порядка. Показано, что наибольшие выходы можно получить при использовании системы с сильно активированной тройной связью (IIa,IIв, IIc). При использовании же производных ацетилена со второй группой (II д) выход III падает.

Согласно правилу Ауверса [10], атом углерода, несущий диазогруппу, образует σ-связь с наиболее электрофильным атомом алкина, что приводит к пиразолу с электроноакцепторным заместителем в положении 3 (4) кольца. Так, например, ацетилены, содержащие электроноакцепторные группы, при тройной связи (арильные, карбонильные, кабоксильные хорошими выходами:



где: R= n – NO_2 C_6H_4; $COCH_3$; COC_6H_5; $CONH_2$; CN; CHO.

Присоединение же диазоалканов к диполярофилам, содержащим электродонорные группировки, происходит иначе. Так, например, диазометан присоединяется к алкоксиацетиленам с образованием исключительно 4-алкоксипиразолов [11].

Исследованием реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения пропаргиловых эфиров фенолов [12] выявлено влияние заместителей ароматического кольца на процесс циклообразования. Присутствие в фенильном кольце электроноакцепторных нитрогрупп, видимо, приводит к смещению π электронного облака, что способствует поляризации атомов углерода этинильной группы.

Электроотрицательные атомы галогенов, видимо, будут способствовать смещению электронного облака и поляризации этинильной группы, а также влиять на степень поляризации галогена, его природу и количеству в фенильном кольце.

Таким образом, установлено, что при взаимодействии производных ацетилена с диазометаном образуется единственный продукт реакции – производные пиразола.

Литература:

1. Huisgen R. 1,3-Dipolar Cucloadditionen//Angew. Chem. 1968 Bd. 80. S.329-333.

2. Хьюзген Р., Греши Р.Сойер Дж. Химия алкенов //1,3-Диполярное циклоприсоединение / Под ред. С.Патая.- М.: Химия, 1969.- С. 481-485.

3. Eckell A.Huisgen R. 1,3-Dipolare Cyeloadditionen: C,C,N α-Triaryl-N β –cyan-azomethinimine und acetylenische Dipolophile // Chem. Ber. 1977. Bd 160. S.554-570.

4. Сыркин Я. К., Дяткина М.Е. Химическая связь и строение молекул // Межатомные расстояния.- М.: ГХИ, 1946.- С. 220-227.

5. Elquero I. ,Jacquier R., Tarraco G. Structure der purazolones en Soluttion: considerations generales et produits a'structure fixc// Bull. Soc. Chem. 1967. № 10.P.3772-3779.

6. Reimlinger H.Uber die Reaktion von Diaro-fluoren mit Acetylen //Chem.Ber. 1967. Bd.100.S.3097-3100.

7. Kuhn R., Henkel K.Uber 5.Pyrazulocetyben und 5,5-Dipyrazyl// Lieb.Ann.1941.Bd.549.S.279-283.

8. Bastide J., Lematze., Normant H. Doubee sens d'addition du diazomethane surles alcools α-acetylenigues //C.R.Acad.Sci.Paris. 1969.Vol.269.P.532-534.

9. Manecke G. Schench.H.U.Addition von Vinyl-diazomethan an aktiwierte dreifachbindungen zu 3-vinylpurazolen// Tetr.Lett.1986.N.17.S.2061-2063.

10. AuwersK.Konig.F.Uber Autbau von purazolin-cerbonsaurestern// lieb.Ann.1932.Bd.496.S.27-31.

11. Авт.с вид. МКЛ с 07 49/18 376375 СССР. Способ получения 1-винил-5-метилпиразола С.Г.Мацоян, Э.Г.Дарбинян и Ю.Б. Митарджан.Б.И.-1973-№17

12. Махсумов А.Г., Юнусова Д.Ф., Мадиханов Н., Абдугафуров И.А. // Химия ацетилена. Синтез производных пиразолов // Илмий хабарнома.- АДУ.- 2011.-№2.-С.31-36.

Андижон қишлоқ хўжалик институти
Тошкент кимё технология институти
2018 йил 4 апрелда қабул қилинган
(Тақризчи: к.ф.н. А.А.Музаффаров)