ХИМИЯ АЦЕТИЛЕНА III. ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ МОНО-И ДИАЦЕТИЛЕНА С ГИДРАЗИНОМ И ГИДРАЗИНГИДРАТОМ

Н.МАДИХАНОВ, И.А.АБДУГАФУРОВ, А.Г.МАХСУМОВ

Мақолада моно-, диацетиленларга гидразин ва гидразин гидратларни бирикишидан пиразол ҳосилалари олиниши баён қилинган.

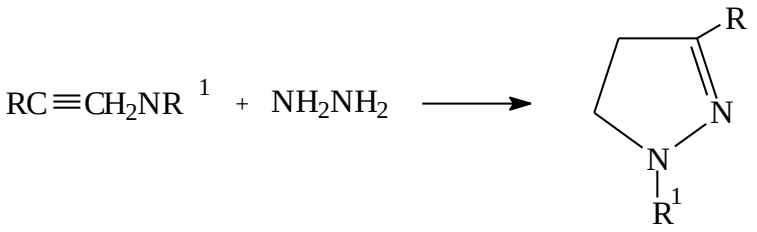
Hispossible to realise sunthesis of pirazol derivatives by cyclisation mono-and diacetilene with hudrozene and hudrozene-hudrate.

Бурное развитие органической химии в последнее время стало особенно заметным в области химии гетероциклических соединений. Среди них производные пиразолов по своему значению занимают одно из особых мест среды известных физиологически активных веществ синтетического и природного происхождения.

Исходя из вышеизложенного, в настоящем обзоре приводятся некоторые литературные обобщения синтеза производных пиразолов, гетероциклизацией ацетилена и диацетилена с гидразином и гидразин-гидратом.

Э.Г.Дарбиняном и др. [1] выявлено, что при нагревании четвертичных аммониевых солей, содержащих пропаргильную группировку $RC{\equiv}CCH_2$-

с избытком гидразина или гидразингидрата образуется 3-замещенных Δ^2 -пиразолины:



где, R=CH_3 , OH; R^1=CH_3 , C_2H_5

Реакция протекает при 100-110^{0}C с выделением триалкиламина и гидрогалогенида гидразина.

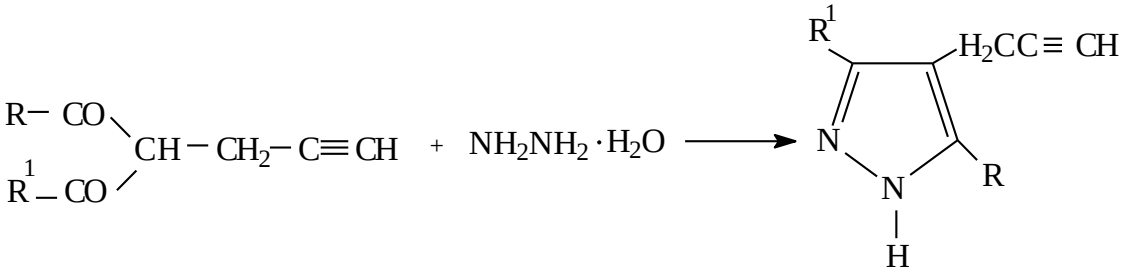
Авторами [2] показана возможность протекания реакции ацетиленовых кетонов с нуклеофильными азотистыми соединениями



где, R=Ph, п-Me C_6H_4, м-ClC_6H_4, п-ClC_6H_4, п- $MeOC_6H_4$, 3,4-$OCH_2OC_6H_3$;

Структура соединений доказана ИК- и ПМР-спектроскопией, выход продуктов крайне низок.

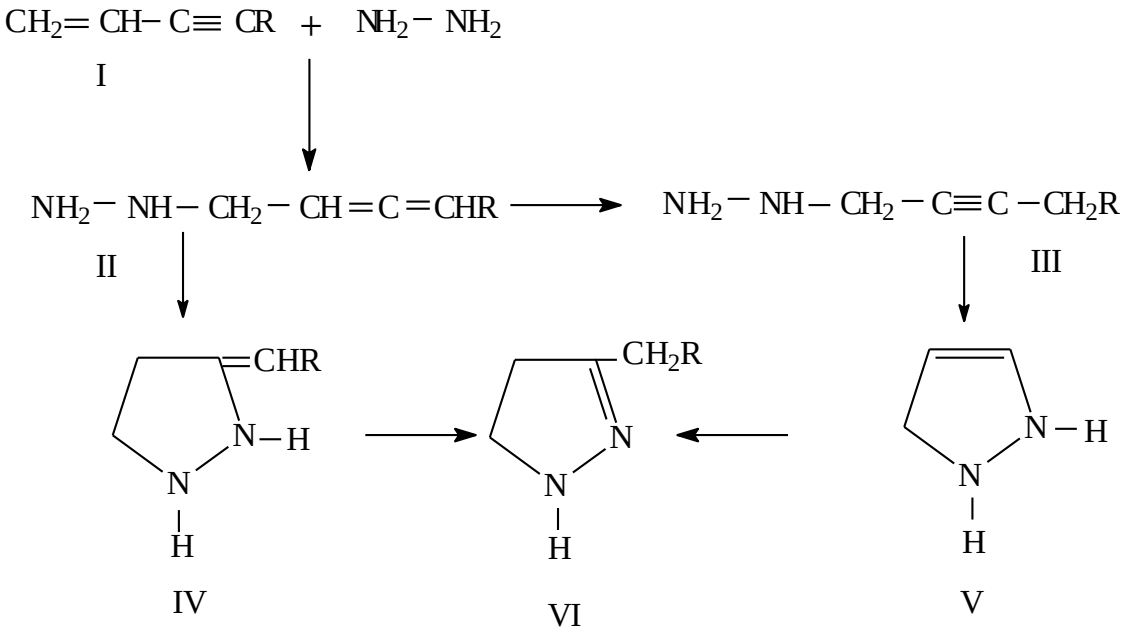
Производные пиразола и изоксазола [3,4] синтезированы на основе пропаргилдибензоилметанов и аминоацетиленовых дикетонов взаимо-действием последних с гидразингидратом и гидроксиламином:



Этот способ может служить для синтеза аминоацетиленовых производных гетероциклов, так как в результате реакции циклизации достигаются высокие выходы соответствующих гетероциклических систем, трудно получаемых другими методами.

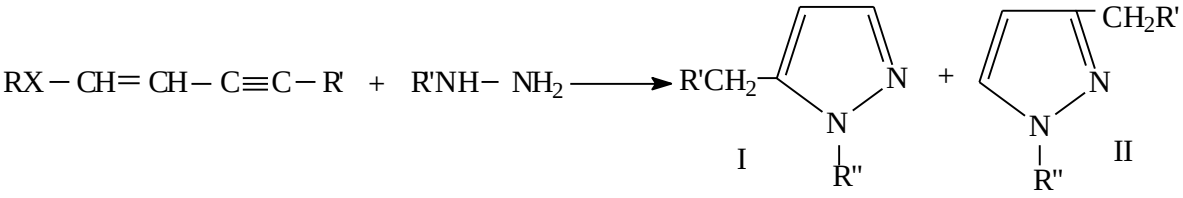
В работе [5] показана возможность циклизации винилацетиленовых систем с помощью гидразина с образованием пиразолиновых гетероциклов.

Циклизация протекает по следующей схеме:



Образование пиразолинового цикла объясняется присоединением гидразина к винилацетиленовому соединению в положение 1,4 с дальнейшей циклизацией промежуточных алленовых Ш или ацетиленовых IV гидразинов в неустойчивые гетероциклы IV, V которые необратимо изомеризуются в устойчивые - Δ^2- пиразолины VI.

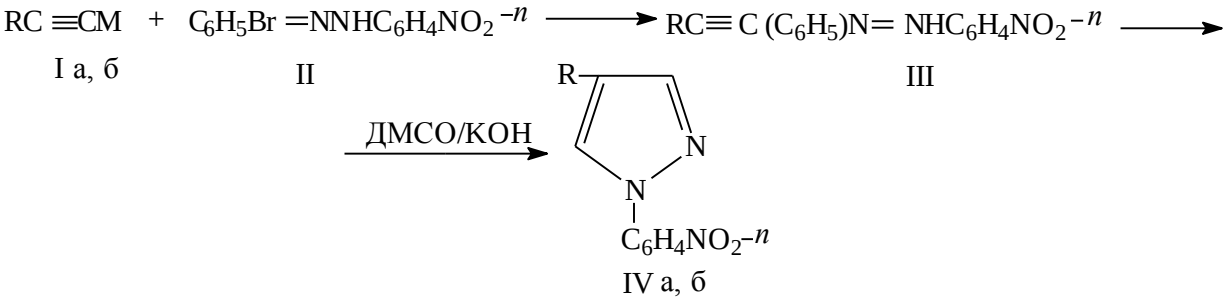
Взаимодействием гетероенинов с солянокислым гидразином и его производными авторами [6] были получены 1,5 (3) – диалкилпиразолы:



X=N, O; R=CH_3 , C_2H_5; R`=H, CH_3, C_2H_5; R``=H, CH_3; X=S; R=C_2H_5.

С целью изучения вопроса о направлении циклизации была проведена реакция с алкил гидразинами. Диалкиламинобутенины при этом образуют в основном 1,5-изомер (I) Алкоксиненины и алкилтиобутенины в этих же условиях образуют смесь изомеров I и II с преобладанием I.

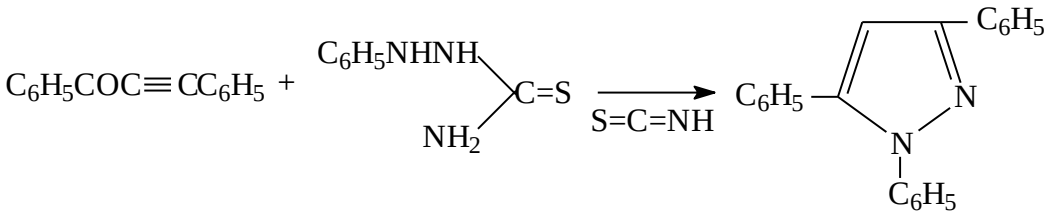
Авторы работ [7] с целью получения производных пиразолов осуществили конденсацию замещенных ацетиленидов меди и серебра (I) с гидразонилбромидом в кипящем ацетонитриле:



M=Cu, Ag; I,IV а) R=CH_2OH, б) R=C_6H_5

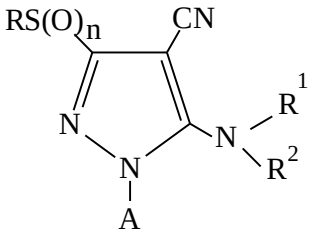
Гидразон (III), обработкой КОН в ДМСО при 60-80^{0}С в течение нескольких минут количественно превращается в пиразол IV б.

А.С.Нахманович и Т.Е.Глотов [8] для получения производных пиразолов, провели конденсацию 1-бензоил-2-фенилацетилена с 1-фенилтиосемикарбазидом. Реакцию провели в среде метанола кипячением в течение 5 часов. Реагенты брали в эквимолных количествах:



В условиях реакции легко образуется 1,3,5-трифенилпиразол. Строение производных пиразола доказано ИК-спектроскопией.

В патентной работе [9] описывается способ получения производных пиразола общей формулой:

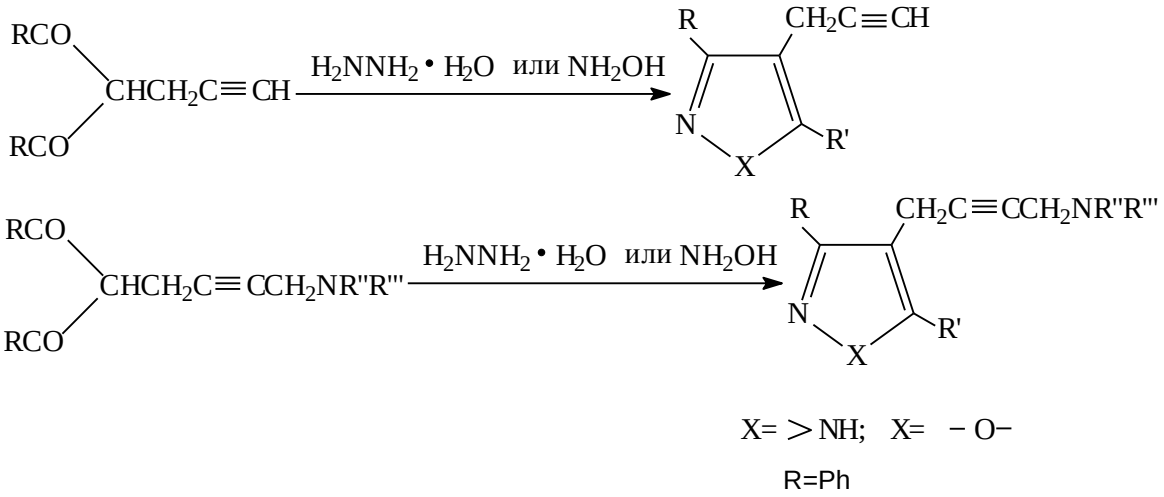


где, n=0,2 ; A=Alk, Ar; R^1= Alk, галогеналкил, бензил; R^2 = H, Alk, COOR

Производные пиразола также получены взаимодействием A-$NHNH_2$ с $R(S)_2$ C≡C-C≡N.

Пятичленные гетероциклические системы синтезированы на основе пропаргилдибензоилметанов и ацетиленовых дикетонов, используя реакционную способность β–дикарбонильной группировки. Циклизация очень легко протекает с гидразингидратом и гидроксиламином с образованием производных пи-

разола и изоксазола [10] по схеме:

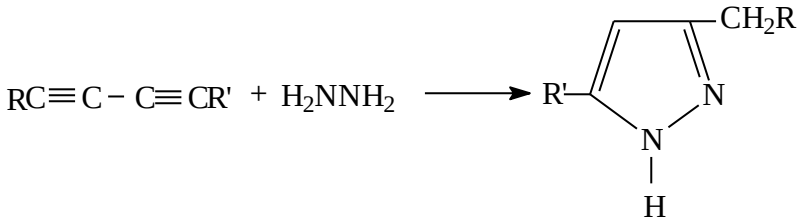


X= > NH; X= – O–

R=Ph

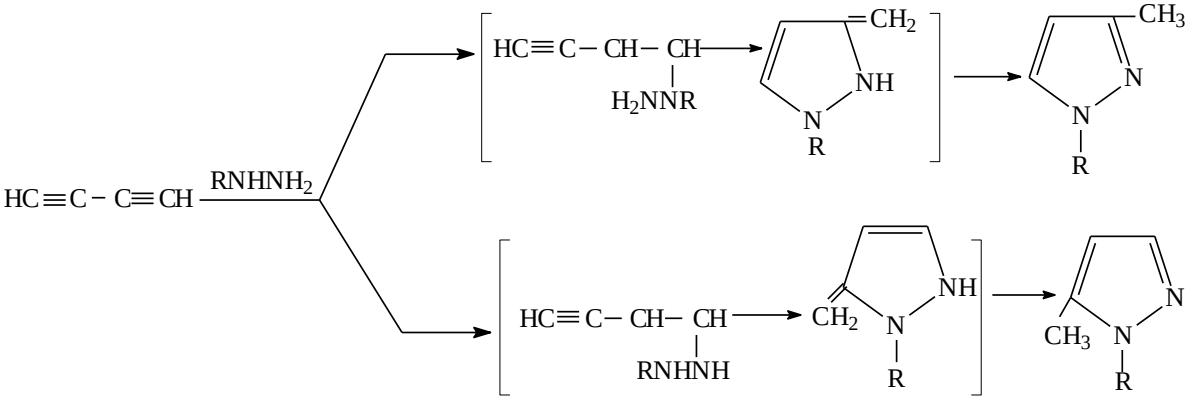
По мнению авторов этот способ может служит методом синтеза аминоацетиленовых производных гетероциклов. Выход конечного продукта достигает 90-95%.

Взаимодействием диацетиленового соединения с гидразином [11,12] были получены замещенные пиразолы;



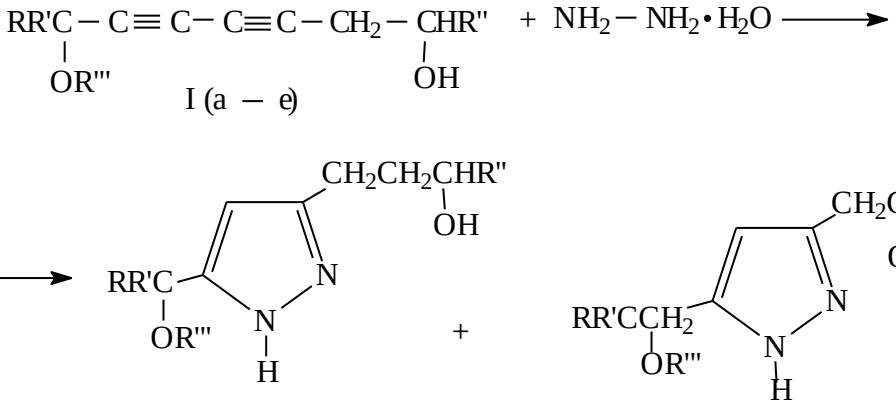
Реакция образования пиразолов в зависимости от строение исходного диацетиленового соединения и концентрации водного раствора гидразина или гидразингидрата протекает при комнатной температуре или при нагревании до 100 ° С.

Диацетилены конденсируются безводным монозамещенным гидразином, исследование авторов [13] показало, что реакция направляется преимущественно в сторону образования 1,3-дизамещенных пиразолов, тогда как в присутствии воды получаются, главным образом, 1,5-дизамещенные пиразолы:



Строение полученных пиразольных соединений подтверждено встречным синтезом, а также данными ИК-и УФ-спектроскопии.

М.Г.Воронков и другие [14] показали, что при кипячении диацетиленовых гликолей (Ia-e) с избытком 99,5% гидразингидрата образуются очень вязкие стеклообразные 3,5-ди (оксиалкил)-пиразолы, представляющие собой α- и β-изомеров:

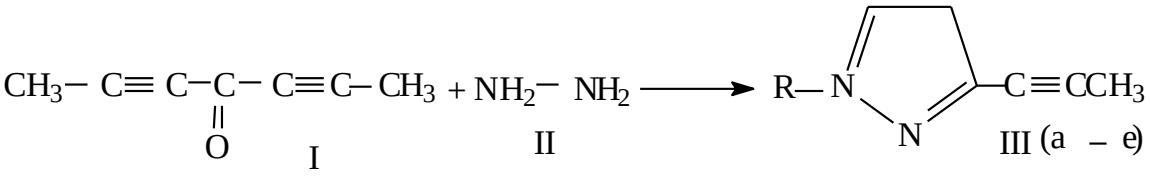


а) R=R'=CH_3, RR'=H; б) R=R'=CH_3, R''=C_2H_5, R'''=C_2H_5;

в) R=R'=C_2H_5, R''=R'''=H; г) RR'=C_6H_5, R'R'''=H

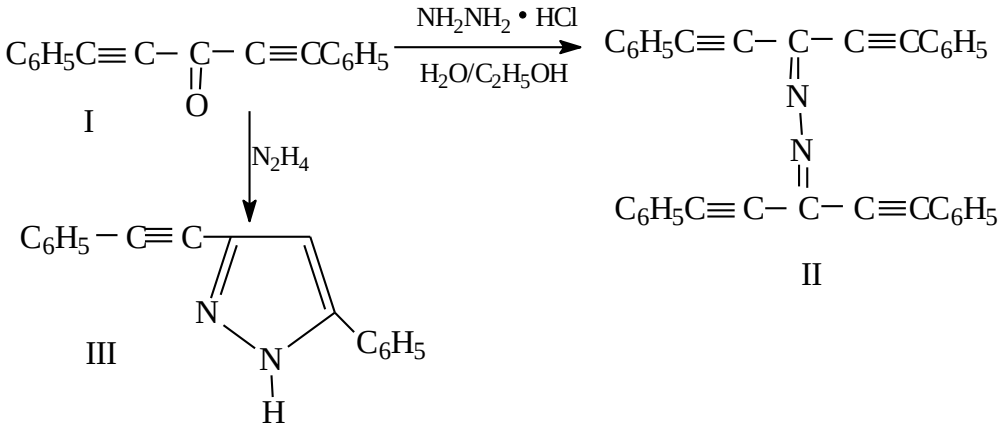
д) R=R'=C_6H_5, R''=H, R'''=C_2H_5; е) R=R' = C_6H_5, R''=CH_3, R'''=C_2H_5.

В работе [15] описана реакция взаимодействия гидразинов с 2,5-гептадиин-4-оном, в результате чего образуется 5-метил-3-(1-пропинил)-пиразол:

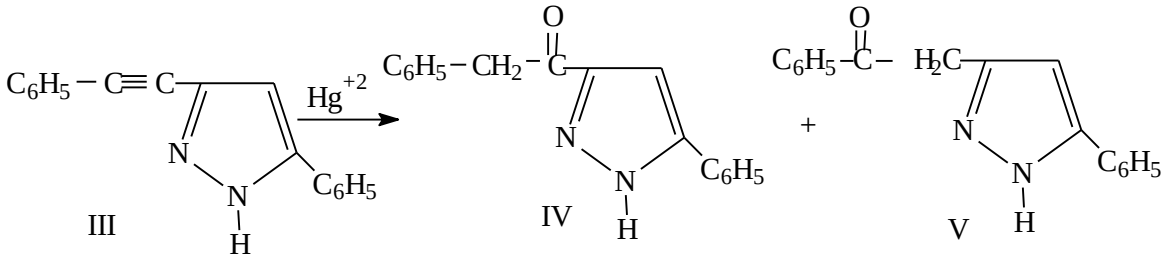


где: а) R=H; б) CH_3; в) C_2H_5; г) C_3H_7; д) C_4H_9; е) C_6H_5

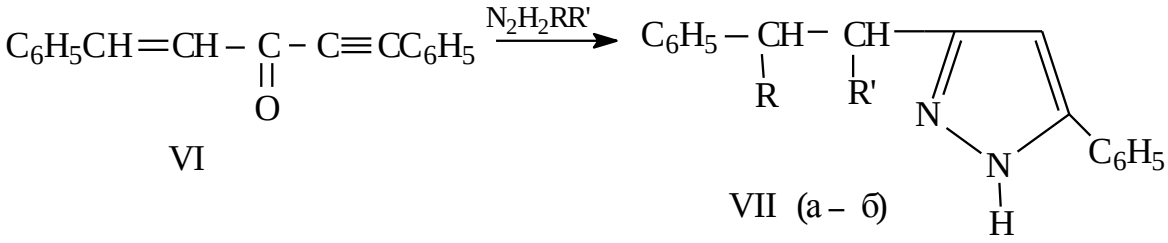
Аналогично вышеописанному способу протекает реакция циклизации 1,5-дифенил-1,4-пентадиин-она-3 с гидразином [16]. Ими показано, что при реакции 1,5-дифенил-1,4-пентадиин-она-3 (I) с гидразином солянокислым в присутствии водного этанола образуется азин (II) с выходом 9%. Реакция же 1 с гидразином в абсолютном этаноле приводит к образованию 3(5)-фенил-5(3)-фенилэтинилпиразола (III) с выходом 79%:



Гидратация соединения (III) в присутствии солей ртути привела к смеси кетонов 4 (5%) и 5 (44%):



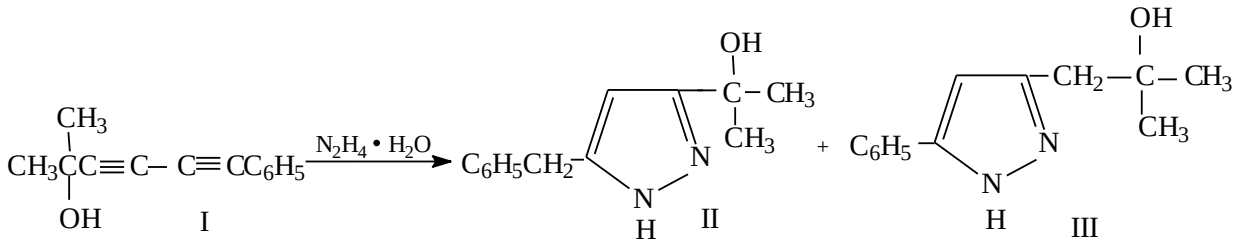
Реакция 1,5-дифенил-1-пентен-4-ин-она-3 (VI) с гидразином в присутствии спирта приводит к образованию смеси продуктов (VII) (а и б)



где: а) R=NH-NH$_2$, R`=H; б) R=H, R`=NH-NH$_2$

которую авторам не удалось разделить.

Б.А.Трофимов с сотрудниками [17] осуществили реакции присоединения нуклеофильных реагентов к замещенным диацетиленовым спиртам. Показано, что реакция 2-метил-6-фенил-3,5-гексадиин-2-ола (I) с гидразин-гидратом протекает без растворителя при 100-110 ^{0}C в течение 10 часов причем образуется смесь изомеров (II) и (III) с выходом 66,6%.



По данным ПМР-спектров соотношение изомеров (II) и (III) составляет 9:1, т.е. преимущественно образуется изомер, у которого гидроксильная группа находится в α -положении по отношению к пиразольному кольцу.

Таким образом, из небольшого литературного обзора видно, что синтез производных пиразолов можно осуществлять циклизацией моно – и диацетилена с гидразином и гидразин-гидратом.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Дарбинян Э.Г., Мацоян М.С. Саакян А.А. Новый синтез 3-замещенных Δ^2 -пиразолинов // Химия.гетероцикл.соединений 1978. № 10. С.1428-1429.
2. Baddar F.G. Al-Hajjar F.H.El-Rayyes N.R. Acetylinic ketones. Part II. Reaction of acetylenic ketones with nucleophillc nitrogen compoud.// J.Heterocycl. Chem. 1976. v.13. №2. P. 257-268.
3. Franck-Meumann M. Angew.Chem.Soc. 1970. Bd. 2. S.543.
4. Abcel P.O. J.Chew. Soc.1912. v.101. P.992.

5. Элиазян М.А., Дарбинян Э.Г., Мацоян С. Г. Новый синтез 3 функционально замещенных пиразолинов конденсацией гидразингидрата с винилацетиленовыми соединениями Доклады IV Всесоюзной научной конфренции по химии ацетилена. Алма – Ата. 1972. т.1.с.300.

6. Беляева А.Н., Маретина И.А., Петров А.А. Лисицын Е.А.// Журн. органической химии.1970. 6. С. 2371.

7. Ухин Л.Ю., Орлова Н.И., Белоусова Л.В. Реакции ацетиленидов меди и серебра с гидразонил бромидами – новый путь к 1,3,5 – замещенным пиразолам // Химия гетероцикл. соединений. 1986, № 6. С.856.

8. Нахманович А.С., Глотов Т.Е. Новый путь синтеза 1,3,5 – трифенилпиразола // Химия гетероцикл. соединений 1985. № 8 . С. 1136 – 1137.

9. Пат ФРГ 3616681. Заявл. 16.05.86, опубл. 19. 11. 87. МКИ с 07 Д 231 / 44. С 07 Д 401 / 04 / Lindig Markus, Becker Benedikt. Bayer A.G. (РЖХим 23 О 370 П 1988).

10. Мутуле И.В., Арен А.К. Аминоацетиленовые кетоны и дикетоны на основе дибензоилметана. Доклады IV. Всесоюзной научной конфренции по химии ацетилена. Алма – Ата. 1972. т.1. С. 434 – 441.

11. Дарбинян Э.Г., Митарджян Ю.Б., Элиазян Г.А., Мацоян С.Г. Новый синтез 3– и 5–замещенных пиразолов циклизацией диацетиленовых соединений гидразином/ Доклады IV Всесоюзной научной конференции по химии ацетилена. Алма – Ата. 1972. т.1.С. 305 – 309.

12. Маретина И.А. Внутримолекулярная циклизация на основе 1,3-диалкадиинов и замещенных алкининов /Доклады IV Всесоюзной научной конференции по химии ацетилена. Алма – Ата. 1972. т.1.С.486 – 492

13. Медведева А.С., Демина М.М. Калихман И.Д. Воронков М.Г. 3,5-Ди (оксиорганил) пиразолы // Химия гетероцикл. соединений. 1973. № 11. С.35.

14. Демина М.М., Медмедова А.С., Вязкин Н.С. Реакционная способность триалкилэтинилкарбинольных соединений/Тезиси докладов VI Всесоюзный конференции по химии ацетилена и его производных. Баку, 1979 ,Ч. II, С.68.

15. Яндовский В.Н. Клиедухова Т.К. О реакции гидразинов с 2,5-гептадиин-4-оном // Журнал органической химии. 1974.т. 10, вып.1. С.65-67.

16. Reimlinger H, Vanderwalle J.M. Reaktionen von 1,5-Diphenylpentadiin-on (3) mit Hydrazin // Lieb Ann 1968. V. 720. P. 124-130.

17. Волков А.Н., Скворцов Ю.М. Малькина А.Г. Калабин Г.А. Пройдаков А.Г., Трофимов Б.А. Взаимодействие замещенных диацетиленовых спиртов с гидразин гидратом // Журн. органической химии. 1978. т.14, в.5. С. 938.

Андижон қишлоқ хўжалиги институти,
Андижон давлат университети
2011 йил 28 майда қабул қилинган