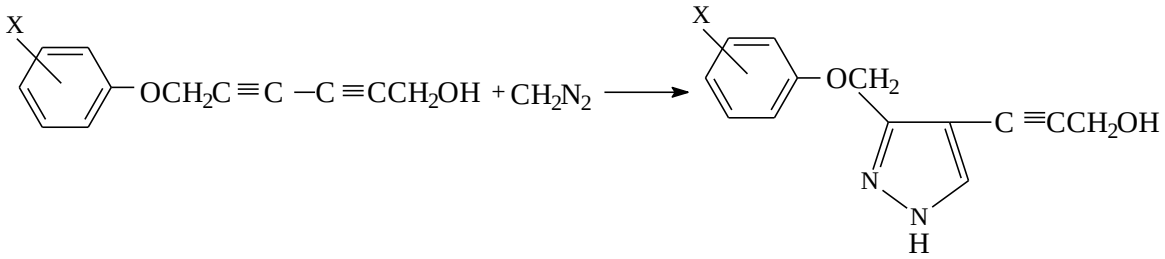
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ МОНОЭФИРОВНЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИАЦЕТИЛЕНА

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

Мақолада пиразол ҳосилаларини носимметрик диацетиленнинг ароматик моноэфирларига диазометан таъсир эттириб олиш натижалари келтирилган.

The article presents Pirozole derivatives taken by interaction of unsymmetrical aromatic monoethers of diacetilenea line with diazomethane.

С целью поиска биологически активных соединений были синтезированы новые производные пиразолов взаимодействием несимметричных ароматических моноэфиров диацетиленового ряда [1] с диазометаном по схеме [2- 4] :



где: X= o-Br, п-Br, 2,4-Br_2, 2,4,6-Br_3

Синтез несимметричных моноэфиров диацетилена был получен по методике [5–6]. Полученные 3,4 дизамещенные производные пиразолов представляют собой либо вязкие, либо кристаллические вещества белого или светло-жёлтого цвета. Ход реакции, разделение и очистка продуктов реакции контролировали методом тонкослойной хромотографии на Al_2O_3 II степени активности. При исследовании продуктов реакции тонкослойной хромотографии установлено, что проводимая реакция циклизации протекает с образованием лишь одного целевого продукта. Хроматографирование проводили в системе полярных растворителей этилацетат-метанол, ацетон- метанол, ацетон-бензол, бензол- хлороформ, петролейные эфир-хлороформ.

3,4-дизамещенные пиразолы хорошо растворяются в органических растворителях, таких как ацетон, бензол, диоксан, хлороформ, и не растворяются в воде.

Физико-химические характеристики представлены в таблице.

Структура полученных соединений подтверждается спектральными анализами. Например, в ИК-спектре 4-(3-окси-1-пропин-1-ил)-3-(п-бромфеноксиметилен)-пиразола видны полосы поглощения в области 1475, 1490, 1580 $см^{-1}$, характерные для валентных колебаний дизамещенного пиразольного кольца, валентные колебания кольца наблюдаются в области 1420, 1470, 1490, 1580 $см^{-1}$.

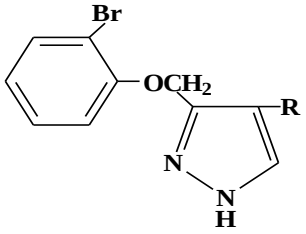
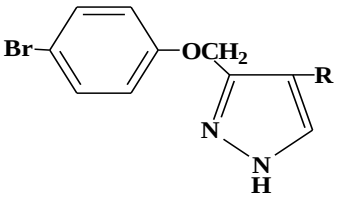
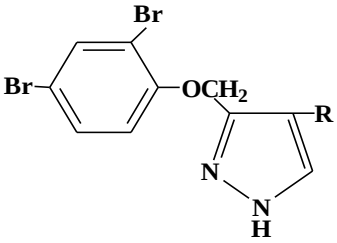
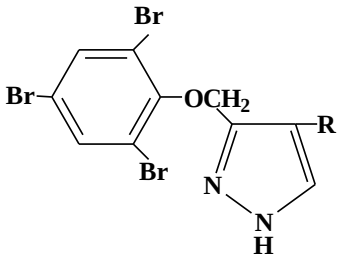
В области 3190 $см^{-1}$ присутствует полоса поглощения, соответствующая колебаниям NH- группы, а широкая полоса в области 3420 $см^{-1}$ характерна для ОН – группы. Следует однако отметить, что вследствие ассоциации NH – групп пиразольного кольца полосы её поглощения получаются несколько размазанными.

Полосы в области 1218 и 1246 $см^{1}$ свидетельствуют о наличии валентных колебаний связи С–О–С. Валентные колебания - CH_2 - группы находятся в области 2860-2822 $см^{-1}$.

Таким образом, в ИК-спектре 3,4-дизамещенного пиразола, в отличие от спектров исходных несимметричных диацетиленовых эфиров, отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям сопряженных диацетиленовых групп −C≡C≡C− области 2200-2170 $см^{-1}$, которые хорошо проявляются в спектре исходных соединений. В области 1420-1580, 3400-3200 $см^{-1}$ появляются новые полосы, которые характерны колебаниям самого пиразольного кольца, а также NH-группе.

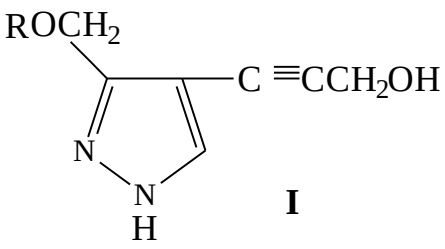
В ПМР спектра исходного 1-(п-бромфенокси)-гексадиин-2,4-диола-6 сигналы ароматических колец находятся при 6,38-6,9 мд, а протоны -OCH_2- проявляются в виде синглета при 4,20 мд, сигналы CH_2O- группы при 4,49 мд, протоны ОН-группы-при 1,26 мд.

Физико-химические константы 4-(3-окси-1-пропин)-1-ил)-3-(арилоксиметил)-пиразолов

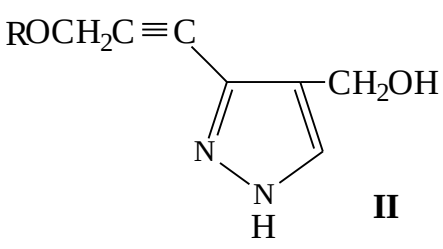
№	Структурная формула (R= -C ≡ CCH$_2$OH)	Выход,в %	Т.пл. °С	n_d^{20}	Найден N, в %	Брутто формула	Вычислено N, в %
I		71,2	-	1,5472	8,99 8,85	$C_{13}H_{11}O_2N_2Br$	9,12
II		74,5	55-56	-	9,11 9,09	$C_{13}H_{11}O_2N_2Br$	9,12
III		70,5	61-13	-	7,11 7,19	$C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2$	7,25
IV		76,3	101-102	-	6,09 6,01	$C_{13}H_9O_2N_2Br_3$	6,02

В ПМР спектре же 4-(3-окси-1-пропин-1-ил)-3-(п-бромфеноксиметилен) пиразола два синглетных сигнала при 4,7 и 4,36 мд соответствуют двум метиленовым группам, связанным соответственно с пиразольными кольцами и ацетиленовой группой. Квадруплет при 6,8 мд соответствует четырем протонам ароматического кольца. Два синглета при 7,26 мд и 7,45 мд., вероятно, обусловлены протонами =C-H пиразольного кольца и протонами N-H-группы. Сигнал протона OH-группы несколько смещен в область слабого поля (1,46) мд.

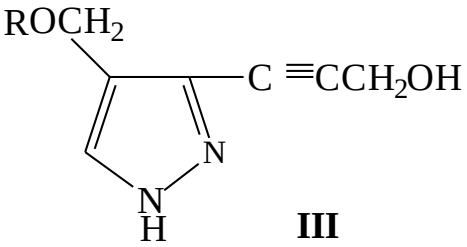
При синтезе производных пиразолов можно было ожидать образование 4-х изомеров:



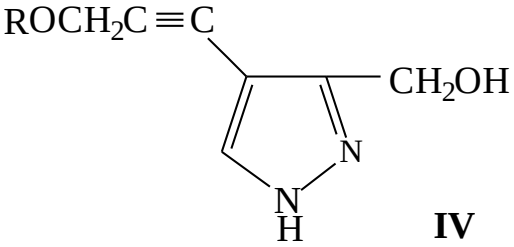
I



II



III



IV

Результаты тонкослойной хроматографии показывают однородность синтезированных соединений и ПМР спектров, что свидетельствуют с одной стороны о том, что протон группы – CH = (синглет в области 7,25 мд) находится в соседстве с ацетиленовой связью, так как в противном случае, OH должен был бы расщепляться под влиянием протонов –O-CH_2 группы.

Спектральные данные соответствуют литературным данным [7-9].

Вышеуказанные результаты ИК- и ПМР-спектров убедительно подтверждают предлагаемую структуру синтезированных соединений.

Таким образом, установлено, что эквимолярные соотношения исходных реагентов 1,3-диполярное циклоприсоединение дизометана к моноэфирам гекса-2,4- дииндиолов- 1,6 идёт по одной ацетиленовой связи и приводит к образованию 4-(3-окси-1-пропин-1-ил)-3-(арилоксиметилен)-пиразолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-(3-окси-1-пропин-1-ил)-3-(п-бромфеноксиметилен)пиразол (II). В плоскодонную коническую колбу внесли 1 г свежеприготовленного раствора диазометана в 20 мл серного эфира, а затем постепенно вводили 1,02 г п-бромфеноксигексадиин-2,4-ол-6. Реакционную смесь выдерживали в темноте при температуре 10-15^{0}C. По мере обесцвечивания желтой окраски раствора прибавляли свежие порции диазометана до стойкой желтой окраски, после чего выпаривали растворитель.

После отгонки растворителя получено кристаллическое вещество. Продукт очищен ТСХ на окиси Al_2O_3 II степени активности. Т.пл. 55- 56 ^{o}C.

Выход 74,5 % (от теор.). Найдено в %: C 50,74; 50,64; H 3,38; 3,43; N 9,11; 9,09. Вычислено для $C_{13}H_{11}O_2N_2Br$ (II) в % C 50,81; H 3,58 ; N 9,12.

Аналогично по вышеописанной методике получены остальные производные пиразолов.

Литература:

1. Махсумов А.Г., Инаков Т.К., Мадиханов Н. Получение производных несимметричных диацетиленов // Узб.хим.журнал.- 1974.- № 6.- С.48-49.

2. Джураев А. Дж., Мадиханов Н., Ибрагимов Х., Махсумов А. Г. Способ получения 3,4 – замещенных пиразолов. // ДАН Уз ССР.- 1976.- № 4.- С. 33-35.

3. Махсумов А.Г., Мадиханов Н., Джураев А.Д., Ибрагимов Х. Синтез и антибактериальное действие 3,4-хлорзамещенных пиразолов. // ДАН Уз ССР.- 1977.- № 10.- С. 43-44.

4. Джураев А.Дж., Махсумов А.Г., Мадиханов Н. Синтез производных пиразолов на основе диацетиленовых диэфиров // VI Всесоюз. науч. конференция по химии ацетилена и его производных.- Баку, 1979.- т.1.- С. 155.

5. Chodkewicz W. Contribution a la Sunthese des composes acetulenisues // Ann chem, 1957, 2, № 11-12. P 819- 869.

6. Chodkiewicz W, Cadiot P. Nauvelle synthese de composes polyacetylenigues conjugues symetrigues et dissymetrigues // Compt.rendus des seances. 1955. 241, № 6, P.1055-1057.

7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.- Москва,1963.

8. Наканисси Н. Инфракрасные спектры и строение органических соединений практическое руководство.- Москва 1965.

9. Бранд Дж., Эглинтон Г.В кн. Применение спектроскопии в органической химии.- Москва, 1967.

Андижон қишлоқ хўжалик институти,
Андижон давлат университети
2012 йил 28 февралда қабул қилинган