НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОВ

А.Дж.Джураев, Н.Мадиханов, А.Г.Махсумов, И.А.Абдугафуров

Диарилгексадиинни диазометан билан реакциясидан пиразол ҳалқаси ҳосил бўлганлигини физик-кимёвий усуллардан ташқари, кимёвий усуллар (бромлаш, гидридлаш, гидратациялаш, ациллаш ва оксиметиллиш) билан ҳам исботланди.

***Калит сўзлар**: пиразол, бромлаш, гидридлаш, гидратациялаш, ациллаш, оксиметиллаш.*

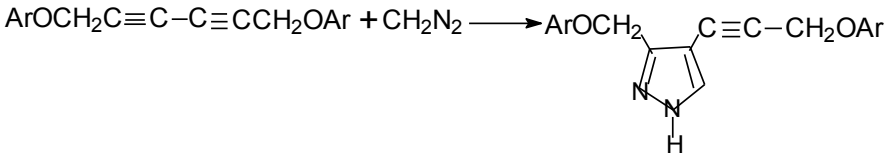
Реакция бромирования, гидрирования, гидратации, ацилирования и оксиметилирования показала, что циклизация диарилгексадиинов с диазометаном идет с образованием пиразольного кольца. Строение также доказано физико-химическими методами.

***Ключевые слова**: пиразол, бромирование, гидрирование, гидратация, ацилирование, оксиметилирование.*

The article shows that cyclization of diariloxilation with diasomethan is followed by the formation of pirazol in one acclila ring. The structure is is also proved by physic-chemical metod by the reaction of bromining, hydraring, hydrotation, acylating and oxylating.

***Key words**: pirazol, bromining, hydraring, hydrotation, acylating, oxymethylating.*

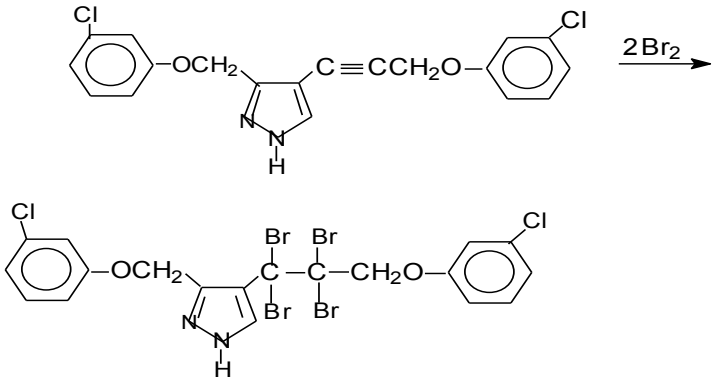
3,4-дизамещенные производные пиразолов синтезированы методом взаимодействия диарилоксигексадиинов с диазометаном / 1,2/



С целью подтверждения строения и изучения химических свойств синтезированных соединений мы провели некоторые превращения. В частности, наличие тройной связи подтверждалось бромированием, гидратацией, гидрированием, а наличие пиразольного кольца – ацилированием, оксиметилированием.

Бромирование. Известны некоторые работы, посвященные электрофильному присоединению брома к алкенилдиацетиленам [3].

С целью доказательства наличия одной ацетиленовой связи в молекуле производных пиразола нами изучено электрофильное присоединение брома к 4-/3-(3-хлорфенокси-1/-3(3-хлорфеноксиметил)-пиразолу:



С выходом 89,3% был получен 4-/1,1^1,2,2^1-тетрабром-3-(3-хлорфенокси)-1-пропан-/-3-(3-хлорфеноксиметил)-пиразол, который представляет собой кристаллическое вещество, хорошо растворяющееся во многих органических растворителях, таких, как ацетон, бензол, спирт и др.

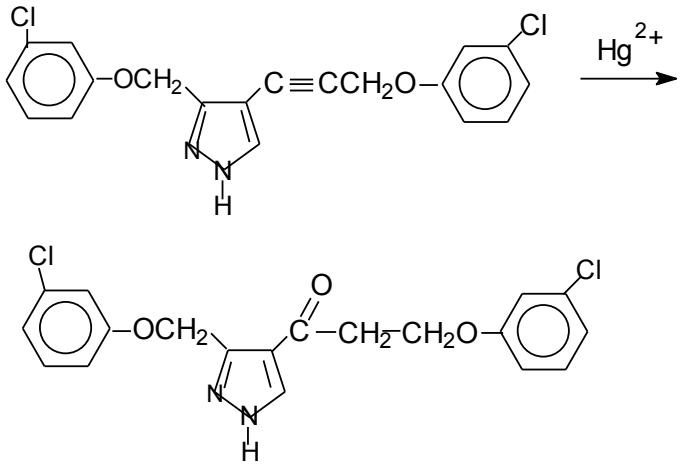
В ИК-спектре соединения 4-/1,1^1, 2,2^1-тетрабром-3-(3-хлорфенокси)-1-пропан-/-3-(3-хлорфеноксиметил)-пиразол, сохраняются все полосы поглощения, характеризующие пиразольное

кольцо. Однако отсутствует слабая полоса в области 2240см-1, характеризующая дизамещенную ацетиленовую связь (C ≡ C). В области 600-500см$^{-1}$ появляются новые полосы поглощения сильной активности, отвечающие валентным колебаниям C-Br группы. Спектроскопические данные подтверждают, что присоединение брома протекает по ацетиленовой связи.

Гидратация. В настоящее время достаточно хорошо изучена гидратация диацетиленов /4/ в присутствии ртутных и других катализаторов.

Реакцию гидратации мы провели в метаноле в присутствии сернокислой ртути и серной кислоты.

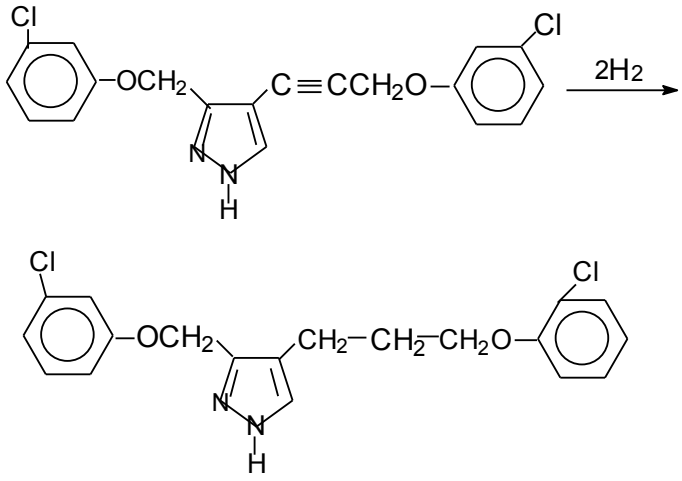
Учитывая поляризацию молекулы, можно предположить протекание реакции гидратации по схеме:



Полученный кетон 4-/3-(3-хлорфенокси)-1-пропанон/-3-(3-хлорфенок-симетил)-пиразол представляет собой вязкую массу, которая постепенно закристаллизовалась.

Строение подтвердили снятием ИК-спектров. В ИК-спектре полученного соединения, в отличие от спектра исходного соединения, отсутствует полоса поглощения в области 2240см$^{-1}$, характеризующая валентные колебания ацетиленовой связи и появляется полоса поглощения в области 1720см$^{-1}$, свидетельствующая о присутствии – C(=O) группы.

Гидрирование. В ходе исследования строения синтезированных производных пиразолов, мы провели реакции гидрирования полученных на основе диарилоксигексадиинов. Гидрирование проводили на промышленном Ni-Al-Ti катализаторе Ферганского МЖК, состав которого Ni-50%, Al-47%, Ti-3%. Гидрирование проводили в среде абсолютного этилового спирта при атмосферном давлении. Температура гидрирования 50^{0}C:



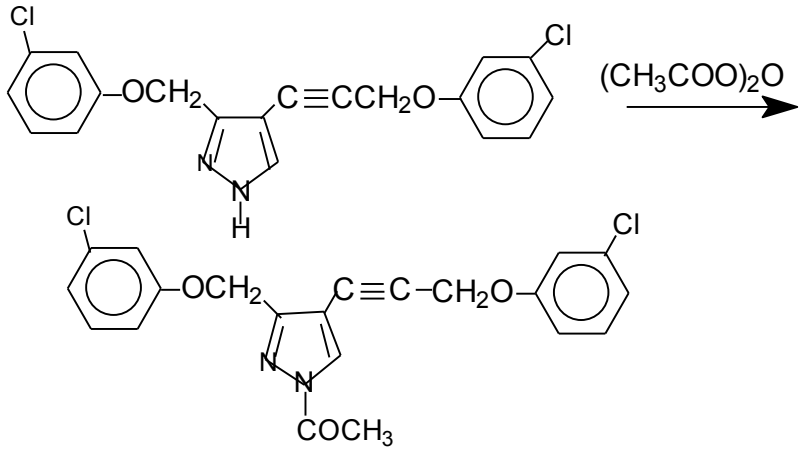
Выяснено, что синтезированные соединения очень легко гидрируются в присутствии катализаторов до полного насыщения тройной связи.

Для подтверждения строения полученного продукта был снят ИК-спектр. В ИК-спектре отсутствует полоса поглощения в области 2240см$^{-1}$ характерная для дизамещенной ацетиленовой связи.

Ацилирование. В работе [5] описана реакция ацилирования пиразолов с уксусным ангидридом.

С целью доказательства наличия свободной NH- группы пиразольного кольца проводили реакцию ацилирования с уксусным ангидридом при комнатной температуре.

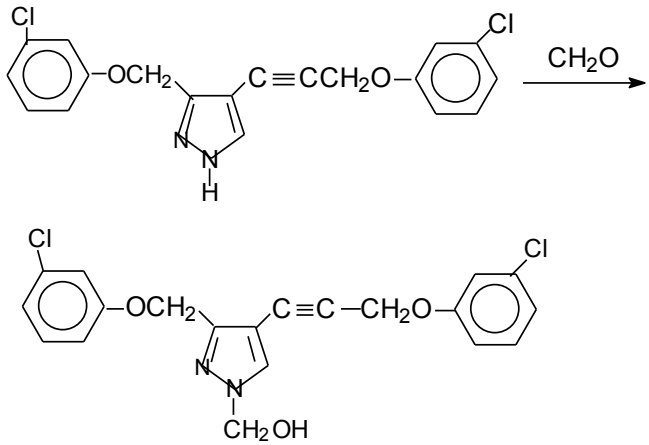
Полученный N -ацетил-4/3-(3-хлорфенокси)-пропин-1/-3-(3-хлорфе-ноксиметил)-пиразол представляет собой кристаллическое вещество белого цвета.



Для доказательства строения полученного продукта был снят ИК-спектр. В ИК-спектре, в области 3240см$^{-1}$ отсутствует по >N-H, что свидительствует о протекании реакции в этой группе, и появляется полоса (1700 см$^{-1}$), характерная для C=O группы.

Оксиметилирование. Авторами работ /6,7/ показано, что пиразол способен в «мягких» условиях войти в реакцию Манниха с формальдегидом и вторичными аминами.

Нами с целью доказательства наличия N-H -группы пиразольного кольца, проведена реакция оксиметилирования 4-/3-(3-хлорфенокси)-пропин-1/-3-(3-хлорфеноксиметил)-пиразола с формальдегидом в среде метанола по схеме:



Для доказательства структуры полученного соединения был снят ИК-спектр, в котором отсутствует полоса поглощения в области 3240см$^{-1}$, характерная для N-H-группы. Вместо этого появляется полоса поглощения в области 3410см-1 характерная для OH-группы.

Таким образом, с помощью реакции бромирования, гидрирования, гидратации, ацилирования и оксиметилирования нами показано, что циклизация диарилоксигексадиинов с диазометаном идет образованием пиразольного кольца по одной ацетиленовой связи с сохранением другой.

Структура синтезированных производных пиразолов, кроме химических методов, доказана современными физико-химическими методами (ИК-спектроскопией).

Литература:

1.Ибрагимов Х.П., Махсумов А.Г., Джураев А.Дж., Мадиханов Н., Синтез 4,3-замещенных пиразола //Докл.АН УзССР.1976.№4.С.44-45.

2.Мадиханов Н., Джураев А.Дж., Абдугафуров И.А., Махсумов А.Г., Некоторые способы получения производных пиразолов//Научный вестник.- АндГУ.- 2012.-№4.- С.30-33.

3. Порфирьева Ю.И., Петров А.А., Соколов Л.Б. Направление присоединения брома и бромистого водорода к ближайшим несимметричным гомологам диацетилена// Журн.общ.химии.- 1964.-т.34.- С.1873-1881.

4. Соколов Л.Б., Петров А.А. Направление гидратации сопряженных моноал-килдиацетиленов // Журн.орган.химии.-1966.- т.2.№6.- С.1003-1005.

5. Щвацберг М.С., Котляревский И.Л., Круглов Б.Г. Ацетиленовые производные гетероциклов. Некоторые превращения 3-этилпиразолов // Химия гетероцикл.соедин.-1968.-№4.- С.695-697.

6. Швацберг М.С., Деменова А.А., Сагдеев Р.З., Котляревский И.Л. Пиразолы с ацетиленовыми заместителями в 3-и 5-положениях // Изв. АНСССРсер.хим.-1969.-№11.- с.2546-2550.

7. Dvoretzky I, Holmes R. Formaldehyde condensation in the purasole series//J.Org.chem.1950.Vol.is. №6.P.1285-1288.

Андижон қишлоқ хўжалиги институти,
Тошкент тиббиёт академияси,
Тошкент кимё технология институти.
2017 йил 24 мартда қабул қилинган
(Такризчи: к.ф.н. О.А.Музаффаров)