

УДК 547.298'421.51'261'717.07

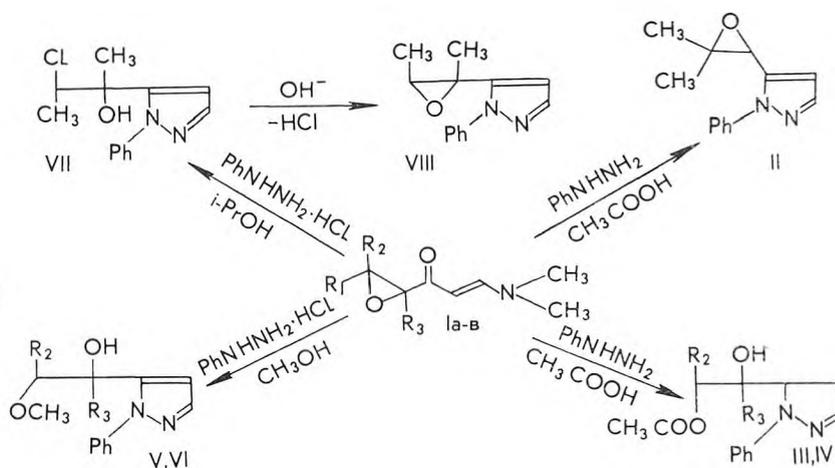
ЯСЕР МУСА, Г. З. СТАСЕВИЧ,
О. Н. БУБЕЛЬ, М. В. КУДРЕВАТЫХ

ОКСИРАНИЛ- β -АМИНОВИНИЛКЕТОНЫ. 3. СИНТЕЗ 5-ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫХ 1-ФЕНИЛПИРАЗОЛОВ

Известно, что β -аминовинилкетоны обладают довольно широкими синтетическими возможностями и могут трансформироваться в различные ациклические и гетероциклические соединения [1]. Эти превращения во многом обусловлены наличием электроноакцепторной карбонильной группы и электронодонорной аминогруппы, расположенных в vicинальных положениях двойной связи.

Представляло интерес изучить реакцию оксиранил- β -аминовинилкетонов с фенилгидразином, так как можно ожидать образования пиразолов, содержащих в боковой цепи эпоксидный цикл.

В результате проведенного исследования установлено, что 1-диметиламино-5-метил-4,5-эпокси-1-гексен-3-он (Ia) реагирует с фенилгидразином в уксусной кислоте при комнатной температуре, приводя к 1-фенил-5-(3,3-диметилоксиран-2-ил)-пиразолу (II) с выходом 48% (табл. 1).



Ia $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=H$; Ib, III, V $R_1=R_2=H$, $R_3=CH_3$; Ib, IV, VI $R_1=H$, $R_2=R_3=CH_3$. При взаимодействии аминovinилкетонов (Iб, в) с фенилгидразином образование пиразолов (III—IV) сопровождается раскрытием эпоксидного цикла уксусной кислотой. Сохранение эпоксидного цикла в соединении II обусловлено стерическими препятствиями, создаваемыми метильными группами. Реакция аминovinилкетонов (Iб, в) с гидрохлоридом фенилгидразина в метаноле протекает с раскрытием оксиранового цикла, приводя к пиразолам (V, VI). Для предотвращения раскрытия эпоксидного цикла в качестве растворителя использовали изопропиловый спирт. Однако в этом случае образование пиразола сопровождается

Т а б л и ц а 1

Физико-химические константы и выход соединений

Номер соединения	Название соединения	Выход, %	t _{пл.} , °С	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
				С	Н	N		С	Н	N
II	1-Фенил-5-(3,3-диметилоксиран-2-ил)-пиразол	48	43—44	72,8	6,4	12,9	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O	72,9	6,6	13,1
III	1-Фенил-5-(2-ацетокси-1-метил-1-оксиэтил)-пиразол	37	79—80	64,4	6,0	10,6	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	64,6	6,2	10,8
IV	1-Фенил-5-(2-ацетокси-1-метил-1-оксипропил)-пиразол	46	120—121	65,6	6,4	10,1	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₃	65,7	6,6	10,2
V	1-Фенил-5-(2-метокси-1-метил-1-оксиэтил)-пиразол	54	130—131	67,0	6,8	11,6	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂	67,2	6,9	12,1
VI	1-Фенил-5-(2-метокси-1-метил-1-оксипропил)-пиразол	54	121—122	68,1	7,2	11,3	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂	68,1	7,4	11,4
VII	1-Фенил-5-(2-хлор-1-метил-1-оксипропил)-пиразол	30	126—127	62,0	5,8	11,0	C ₁₃ H ₁₅ N ₂ O	62,3	6,0	11,2
VIII	1-Фенил-5-(2,3-диметилоксиран-2-ил)-пиразол	75	36—37	72,8	6,4	12,9	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O	72,9	6,6	13,1

Спектральные характеристики соединений (II—VIII)

Номер соединения	ИК спектр: область поглощения, см ⁻¹	Спектр ПМР: сигнал (б. м. д.), мультиплетность
II	2980, 1590, 1495, 1380, 925	1,10 (с, 3H); 1,30 (с, 3H); 3,43 (с, 1H); 6,05 (д, 1H, $J=2$ Гц); 7,25 (с, 5H); 7,30 (д, 1H, $J=2$ Гц)
III	3450 шир., 1745, 1590, 1495, 1220, 1050	1,18 (с, 3H); 1,83 (с, 3H); 3,36 (с, 1H); 3,83 (с, 2H); 6,03 (д, 1H, $J=2$ Гц); 7,16 (д, 1H, $J=2$ Гц); 7,22 (с, 5H)
IV	3450 шир., 1730, 1595, 1500, 1240, 1060	0,97 (д, 3H, $J=6,5$ Гц); 1,23 (с, 3H); 1,81 (с, 3H); 2,76 (с, 1H); 4,86 (к, 1H, $J=6,5$ Гц); 6,08 (д, 1H, $J=2$ Гц); 7,20 (д, 1H, $J=2$ Гц); 7,28 (с, 5H)
V	3420 шир., 1595, 1490, 1065	1,50 (с, 3H); 2,65 (с, 1H); 3,03 (с, 3H); 3,50 (AB-система, $J=10$ Гц); 6,36 (д, 1H, $J=2$ Гц); 7,60 (д, 1H, $J=2$ Гц); 7,41 (с, 5H)
VI	3400 шир., 1600, 1500, 1080	0,76 (д, 3H, $J=6,5$ Гц); 1,36 (с, 3H); 2,45 (с, 1H); 3,06 (с, 3H); 3,68 (к, 1H, $J=6,5$ Гц); 6,41 (д, 1H, $J=2$ Гц); 7,63 (д, 1H, $J=2$ Гц); 7,40 (с, 5H)
VII	3400 шир., 1590, 1490	0,97 (д, 3H, $J=6,5$ Гц); 1,31 (с, 3H); 2,03 (с, 1H); 3,64 (к, 1H, $J=6,5$ Гц); 6,28 (д, 1H, $J=2$ Гц); 7,47 (с, 5H); 7,60 (д, 1H, $J=2$ Гц)
VIII	2960, 1595, 1495, 1380, 925	1,10 (с, 3H); 1,20 (д, 3H, $J=6,5$ Гц); 3,03 (к, 1H, $J=6,5$ Гц); 6,01 (д, 1H, $J=2$ Гц); 7,26 (с, 5H); 7,36 (д, 1H, $J=2$ Гц)

раскрытием эпоксидного цикла хлороводородом, приводя к 1-фенил-(2-хлор-1-метил-1-оксипропил)-пиразолу (VII). Пиразол VII при обработке раствором гидроокиси калия с хорошим выходом превращается в 1-фенил-3-(2,3-диметилоксиран-2-ил)-пиразол (VIII). На основании данных дифференциальной спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера установлено *цис*-положение метильных групп пиразола VIII, что указывает на двойное обращение конфигурации на пути превращения оксиранил- β -диметиламинovinилкетона Ib в пиразол VIII.

Строение соединений II—VIII подтверждено данными ИК и ПМР спектров (табл. 2).

Экспериментальная часть

Исходные оксиранил- β -аминовинилкетоны (Ia — в) получены конденсацией соответствующих ацетилоксиранов с диметилацеталем диметилформамида по известной методике [2].

1-Фенил-5-(3,3-диметилоксиран-2-ил)-пиразол (II). Смесь 0,01 моль аминовинилкетона (Ia) и 0,01 моль фенилгидразина в 10 мл уксусной кислоты выдерживают при комнатной температуре в течение двух суток, разбавляют водой, нейтрализуют бикарбонатом натрия, экстрагируют эфиром и сушат сульфатом натрия. После удаления эфира кристаллизацией остатка из системы гексан — этилацетат (2 : 1) получают соединения (II) (см. табл. 1, 2).

1-Фенил-5-(2-ацетокси-1-метил-1-оксиэтил)-пиразол (III) и 1-фенил-5-(2-ацетокси-1-метил-1-оксипропил)-пиразол (IV). Раствор 0,01 моль аминовинилкетона (Iб, в) и 0,01 моль фенилгидразина в 10 мл уксусной кислоты выдерживают в течение двух суток при комнатной температуре, разбавляют водой, нейтрализуют бикарбонатом натрия, экстрагируют эфиром и сушат сульфатом натрия. После удаления растворителя кристаллизацией остатка из смеси гексан — этилацетат (1 : 1) получают соединения (III, IV) (см. табл. 1, 2).

1-Фенил-5-(2-метокси-1-метил-1-оксиэтил)-пиразол (V) и 1-фенил-5-(2-метокси-1-метил-1-оксипропил)-пиразол (VI). Раствор 0,01 моль аминовинилкетона (Iб, в) и 0,01 моль гидрохлорида фенилгидразина и 10 мл метанола выдерживают при комнатной температуре сутки, разбавляют водой, нейтрализуют бикарбонатом натрия, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом натрия. После удаления растворителя кристаллизацией твердого остатка из смеси гексан — этилацетат (1 : 1) получают соединения (V, VI) (см. табл. 1, 2).

1-Фенил-5-(2-хлор-1-метил-1-оксипропил)-пиразол (VII). Раствор 0,01 моль аминовинилкетона (Iв) и 0,01 моль гидрохлорида фенилгидразина в 10 мл изопропилового спирта выдерживают в течение суток при комнатной температуре, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, хроматографируют на силикагеле смесью гексан — эфир (2 : 1). После удаления растворителя кристаллизацией остатка из смеси гексан — эфир (2 : 1) получают соединение (VII) (см. табл. 1, 2).

1-Фенил-5-(2,3-диметилоксиран-2-ил)-пиразол (VIII). Раствор 0,005 моль пиразола VII в 10 мл толуола встряхивают в течение 15 мин с водным раствором 0,01 моль КОН, водный слой отделяют, органический слой сушат сульфатом натрия, толуол удаляют при пониженном давлении, кристаллизацией остатка из гексана получают соединение (VIII) (см. табл. 1, 2).

Список литературы

1. Фрейманис Я. Ф. Химия енаминокетоннов, енаминоиминнов, енаминотионов. Рига, 1974.
2. Стасевич Г. З., Бубель О. Н., Тищенко И. Г., Кудреватых М. В. // ХГС. 1987. № 8. С. 1028.