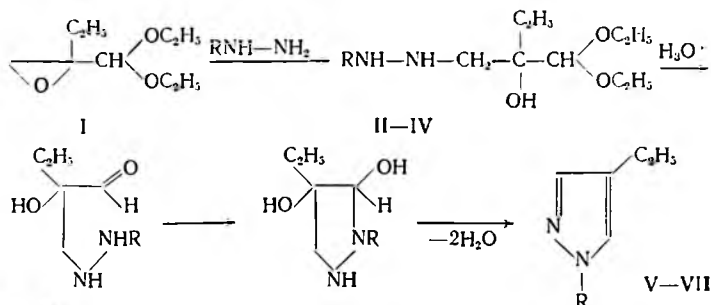


СИНТЕЗ 1,4-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТАЛЕЙ 2-ФОРМИЛОКСИРАНОВ

Ранее [1] нами показано, что при взаимодействии диэтил-ацеталей 2-алкил-2-формилоксиранов с гидразингидратом образуются ацетали 2-алкил-2-окси-3-гидразинопропаналя, гидролиз которых приводит к 4-алкилпиразолам. В настоящей работе установлено, что продукты аминоллиза указанных оксиранов алкил(арил)-монозамещенными гидразинами (II—IV) при обработке концентрированной соляной кислотой трансформируются в 1,4-замещенные пиразолы (V—VII), вероятно, по следующей схеме:



II, V—R=C₆H₅; III, VI—R=n-CH₃C₆H₄; IV, VII—R=C₂H₅

Исходный диэтилацеталь 2-этил-2-формилоксирана, константы которого соответствовали литературным [2], получен по известной методике [3].

Ацетали 2-этил-2-окси-3-арил(этил)гидразинопропаналя (II—IV) получали нагреванием в запаянной ампуле спиртового раствора диэтилацетала 2-этил-2-формилоксирана с трехкратным избытком арил (алкил) гидразина при температуре 110 °С (с этилгидразином—при слабом кипячении раствора) в течение 25—30 ч. Продукты реакции выделяли фракционированной перегонкой при пониженном давлении.

1-Арил(этил)-4-этилпиразолы (V—VII) получены по методике, описанной нами ранее [1]. Физико-химические константы соединений (V, VI) соответствовали литературным [4, 5], а для впервые полученного 1,4-диэтилпиразола (VII) приведены в таблице.

Строение синтезированных соединений (II—IV, VII) подтверждено элементным анализом (см. таблицу) ПМР и ИК спектрами. В спектрах ПМР (см. таблицу) химический сдвиг, мультиплетность сигналов и их интенсивность соответствуют строению приведенных в таблице соединений.

В ИК спектрах соединений (II—IV) имеются слабые узкие полосы при 3590 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями связанных внутримолекулярно гидроксильных групп. В области 3100—3500 см⁻¹ имеются широкие полосы с максимумом при 3330 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями NH-групп.

Индивидуальность синтезированных соединений установлена методом ТСХ. Спектры ПМР сняты на спектрометре Varian-НА-100 (10 %-ные растворы в ССl₄, внутренний стандарт-ТМС), ИК спектры записаны на спектрофотометре «Spectord 75 IP» в растворе ССl₄.

Синтезированные соединения

Номер соединения	Выход, %	$t_{\text{кип.}}$ (мм), °C	n_D^{20}	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			Спектр ПМР δ , м. д. (J. Гц)
				C	H	N		C	H	N	
II	72	160–163 (2)	1,5213	63,56	9,32	9,58	$C_{13}H_{24}O_3N_2$	63,79	9,30	9,92	0,86т ($\underline{CH_3CH_2C_7}$); 1,16т ($2\underline{CH_3CH_2C_7}$); 1,43к ($\underline{CH_3CH_2C_7}$); 2,58, 3,00дд (N — $\underline{CH_2C_{13}}$); 3,0–4,1м ($2\underline{CH_2O}$, $2\underline{NH.OH}$); 4,30с (CH); 6,5–7,5м (C_6H_5).
III	70	163–164 (1,5)	1,5142	64,90	9,80	9,40	$C_{18}H_{28}O_3N_2$	64,81	9,54	9,45	0,86т ($\underline{CH_3CH_2C_7}$); 1,15т ($2\underline{CH_3CH_2C_7}$); 1,40к ($\underline{CH_3CH_2C_7}$); 2,20с ($\underline{CH_3C_6H_5}$); 2,54, 2,98дд (N — $\underline{CH_2C_{13}}$); 3,0–4,1м ($2\underline{CH_2O}$, $2\underline{NH.OH}$); 4,28с (CH); 6,3–7,2м (C_6H_5).
IV	85	96–97 (2)	1,4530	56,09	11,24	11,48	$C_{11}H_{24}O_3N_2$	56,36	11,20	11,95	0,86т ($\underline{CH_3CH_2C_7}$); 1,13, 1,17ат ($\underline{CH_3CH_2N}$, $\underline{CH_3CH_2C_7}$); 1,50к ($\underline{CH_3CH_2C_7}$); 2,26, 2,63дд (N — $\underline{CH_2C_{13}}$); 2,50к ($\underline{CH_3CH_2N_7}$); 3,4–4,0м ($2\underline{CH_2O}$, $2\underline{NH.OH}$); 4,27с (CH).
VII	63	44–45 (1)	1,4680	67,50	9,43	22,30	$C_7H_{12}N_2$	67,70	9,76	22,56	1,12т ($\underline{CH_3CH_2C_7}$); 1,39т ($\underline{CH_3CH_2N}$, 7); 2,41к ($\underline{CH_2C_7}$); 3,90к ($\underline{CH_2N_7}$); 7,00, 7,09дс ($2\underline{CH}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ревинский И. Ф., Тищенко И. Г., Нахар Прадип.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 2, с. 75.
2. Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Нахар Прадип.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 3, с. 18.
3. Williams P. H., Payne G. B., Sullivan W. J., Vann Ess P. R.— J. Am. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 4883.
4. Brederick H., Herlinger H., Schweizer E.— Chem. Ber., 1960, Bd. 93, S. 1208.
5. Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Нахар Прадип.— Докл. АН БССР, 1982, т. 26, № 1, с. 53.

Поступила в редакцию
20.10.83.

Кафедра органической химии