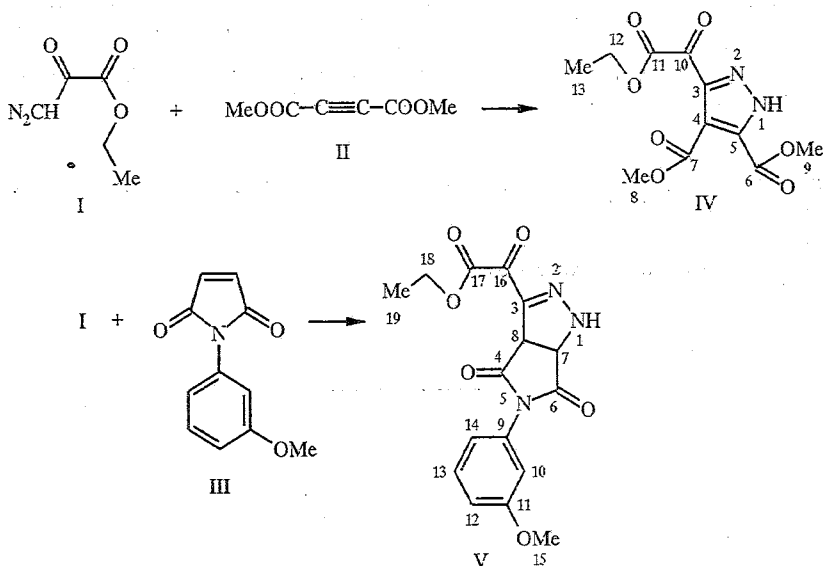


А. В. Сухотин, В. Г. Карцев, К. И. Кобраков, А. Б. Серов

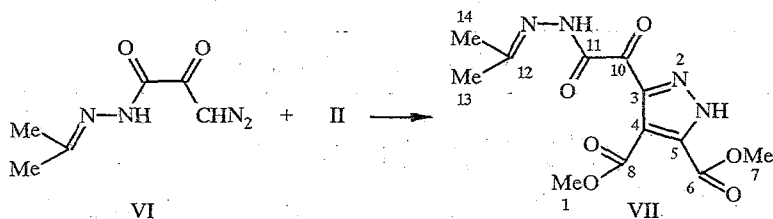
СИНТЕЗ ПИРАЗОЛЬНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЭТИЛ-3-ДИАЗОПИРУВАТА

Реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения к этил-3-диазопирувату и его гидразиду получены соответствующие поликарбонилзамещенные пиразолы.

С целью получения поликарбонилсодержащих синтонов для синтеза функционально замещенных азотистых гетероциклов проведено ацилирование диазометана этилоксалилхлоридом и синтезирован этил-3-дiazопируват (I), который изучен в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения. В качестве диполярофилов были выбраны диметилвый эфир ацетилендикарбоновой кислоты (II) и *m*-метокси-N-фенилмалеимид (III).



Как и ожидалось, наличие электрооакцепторной этоксикарбонильной группы значительно повысило стабильность диазосоединения и снизило активность диазогруппы в реакциях диполярного циклоприсоединения. Так, если реакция диазометана и диазоацетофенона с диполярофилом II гладко проходит в эфире при комнатной температуре, приводя с высокими выходами к целевым продуктам [1, 2], то реакцию между диазокетоном I и диполярофилом II удалось осуществить лишь при кипячении компонентов в течение 20 ч в метаноле. Выход пиразола IV составил при этом 70%. С менее реакционноспособным диполярофилом III удовлетворительный выход пиразола V получен лишь после 40 ч кипячения. Последовательными реакциями диазокетона I с гидразином и ацетоном получен диазокетон VI, который также был изучен в реакции циклоприсоединения с диполярофилом II. Установлено, что замена этоксигруппы в кетоне I на гидразоновый фрагмент практически не сказалась на реакционной способности диазогруппы. Пиразол VII получен при кипячении компонентов в метаноле с выходом 60%.



Структура пиразолов IV, V, VII доказана по данным ИК, ПМР и ЯМР ^{13}C спектроскопии, а состав подтвержден элементным анализом (см. табл. 1 и 2).

Не удалось осуществить встречный синтез пиразола VII исходя из пиразола V и гидразона ацетона, очевидно, из-за наличия в молекуле пиразола IV активных карбонильных групп, также вступающих во взаимодействие с гидразоном в условиях реакции, что приводит к сложной смеси продуктов. Следует отметить, что в изученных условиях не удалось осуществить присоединение диазокетонов I и VI к диметилазодикарбоксилату и N-фенилтриазолиндиону.

Таблица 1

Выходы и физико-химические характеристики соединений I, IV—VII

Соединение	Брутто-формула	$T_{\text{пл}}$, °C, растворитель	Спектр ПМР*, δ , м. д., КССВ (J), Гц	ИК спектр, см^{-1}	R_f silufol, UV-254	Выход, %
I	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$	73...75, ацетон	1,32 (2H, т, $J = 7,2$, CH_2), 4,29 (3H, к, $J = 7,2$, CH_3), 6,14 (1H, с, CH)	1702, 2232	0,50, бензол—этил-ацетат, 1 : 1	70
IV	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_7$	131...133	1,29 (3H, т, $J = 7,2$, CH_3), 3,81 (3H, с, CH_3), 3,87 (3H, с, CH_3), 4,35 (2H, к, $J = 7,2$, CH_2)	986, 1192, 1242, 1290, 1410, 1520, 1724, 1740, 1756	0,84, метанол—25% NH_4OH (H_2O), 1 : 25	70
V	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$	—	1,34 (3H, т, $J = 7,2$, CH_3), 3,75 (3H, с, $J = 7,6$, OCH_3), 4,34 (2H, к, $J = 7,2$, CH_2), 4,81 (1H, д, $J = 11,4$, CH), 5,17 (1H, д, $J = 11,4$, CH), 6,75...7,31 (5H, м, Ph)	1224, 1260, 1330, 1536, 1606, 1620, 1722	0,58, бензол—этил-ацетат, 1 : 1	60
VI	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$	123...125, этанол	2,13 (6H, с, 2 CH_3), 6,45 (1H, с, CHN_2), 9,59 (1H, с, NH)	1240, 1418, 1556, 1652, 2232, 3152	0,66, этил-ацетат—метанол, 3 : 1	82
VII	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$	210 разл.	2,21 (3H, с, CH_3), 2,28 (3H, с, CH_3), 3,82 (3H, с, OCH_3), 3,89 (3H, с, OCH_3)	1181, 1248, 1292, 1420, 1520, 1652, 1709, 1748, 1771	0,52, бензол—этил-ацетат, 2 : 1	40

* Спектры соединений I, V, VI сняты в CDCl_3 , соединений IV, VII — в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

Спектры ЯМР ^{13}C соединений IV, V, VII

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д., КССВ (ν), Гц
IV	13,45 (C ₍₁₃₎), 51,12, 51,61, 52,46 (C ₍₃₎ , C ₍₄₎ , C ₍₅₎), 60,72 (C ₍₈₎), 62,26 (C ₍₉₎), 89,50 (C ₍₁₂₎), 140,61, 141,51, 162,94, 169,45 (C ₍₆₎ , C ₍₇₎ , C ₍₁₀₎ , C ₍₁₁₎)
V	13,95 (C ₍₁₉₎), 49,65, 55,48, 62,50, 64,62 (C ₍₃₎ , C ₍₇₎ , C ₍₈₎ , C ₍₁₅₎), 112,06, 115,14, 118,42 (Ph), 129,97 (C ₍₁₈₎), 160,16, 163,06 (C ₍₄₎ , C ₍₆₎), 170,06, 172,00 (C ₍₁₇₎ , C ₍₁₆₎)
VII	28,16, 32,28 (C ₍₁₃₎ , C ₍₁₄₎), 51,44, 52,96, 53,10 (C ₍₃₎ , C ₍₄₎ , C ₍₅₎), 54,12 (C ₍₁₂₎), 61,10, 63,40 (C ₍₇₎ , C ₍₉₎), 150...160 (C ₍₆₎ , C ₍₈₎ , C ₍₁₀₎ , C ₍₁₁₎)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AC-200 с рабочей частотой 200 МГц в CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, внутренний стандарт ТМС, ИК спектры — на приборе Spеcord IR-75 в вазелиновом масле. ТСХ проводили на пластинах Silufol UV-254.

Этил-3-диазопируват (I). Этилоксалилхлорид 4,92 мл (44 ммоль) в 50 мл абсолютного эфира добавляют в течение 30 мин к 200 мл эфирного раствора, содержащего 5,54 г (132 ммоль) диазометана при непрерывном перемешивании и охлаждении до 5 °С. Смесь оставляют на 2 ч при комнатной температуре. Эфир упаривают. Остаток хроматографируют на колонке с силикагелем, собирая фракцию с $R_f 0,50$ (бензол—этилацетат, 1 : 1). Получают 4,3 г (70%) диазокетона I, $T_{пл}$ 73...75 °С (ацетон), желтоватые кристаллы.

3-Диазонирувилгидразон ацетона (VI). К раствору 568 мг (4 ммоль) этил-3-диазопирувата в 5 мл этилового спирта добавляют при перемешивании 300 мг (6 ммоль) гидразингидрата в 5 мл EtOH ; белый кристаллический осадок отфильтровывают, промывают этанолом. Продукт растворяют в 15-мл ацетона и кипятят 20 мин до исчезновения осадка. Ацетон упаривают. Выход 550 мг (82%).

Пиразолы IV, V, VII (общая методика). Кипятят 3 ммоль диазокарбонильного соединения и 3 ммоль соответствующего диполярфила в 15 мл метанола 20 ч (40 ч для пиразола V). Продукты выделяют хроматографически. R_f и выходы см. в табл. 1.

Авторы благодарят Международный научный фонд Дж. Сороса за финансовую поддержку (грант REC 000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родина Л. Л., Барменкова Н. В., Коробицина И. К. // ЖОрХ. — 1981. — Т. 17. — С. 1899.
2. Родина Л. Л., Булушева В. В., Коробицина И. К. // ЖОрХ. — 1972. — Т. 8. — С. 1108.

АОЗТ «СИНТЕСТ Лтд»,
Черноголовка 142432

Поступило в редакцию 26.12.94

Московская государственная текстильная
академия им. А. Н. Косыгина,
Москва 117918