

ПОЛУЧЕНИЕ ПИРАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Мадихонов Нематжон

Усмонова Саида Гуламовна

Андижанский институт сельского хозяйства и агротехнологий, доктор химических наук, профессор кафедры «Физики и химии».

Андижанский институт сельского хозяйства и агротехнологий, старший преподаватель кафедры «Физики и химии».

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7922833>

Аннотация: Приводятся данные 1,3-диполярного циклоприсоединения diazometana, гидразина, гидразингидрата, ацетиленом и его производным, пропаргильным эфиром элементоорганическим диацетиленым соединениям, получены пиразолы и его производные.

Abstract: Data are given on the 1,3-dipolar cycloaddition of diazomethane, hydrazine, hydrazine hydrate, acetylene and its derivatives, propargyl ether to organoelement diacetylene compounds; pyrazoles and its derivatives are obtained.

Ключевые слова: ацетилен и его производные, diazometan, гидразин, гидразингидрат, пиразол и его производные.

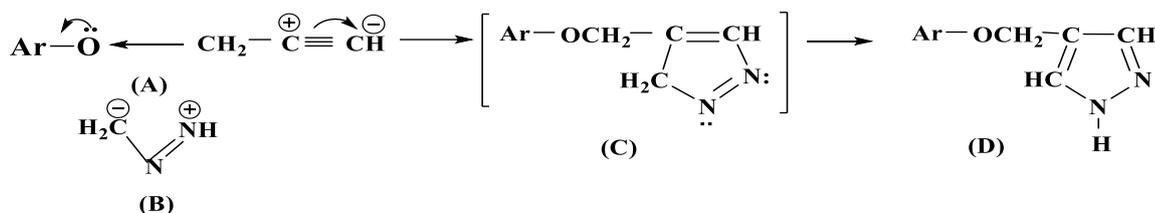
Key words: acetylene and its derivatives, diazomethane, hydrazine, hydrazine hydrate, pyrazole and its derivatives.

Одной из основных задач синтетической органической химии является поиск простых и эффективных методов синтеза новых биологически активных соединений, которые обеспечат потребность в них сельского хозяйства, медицины и многих других отраслей народного хозяйства.

Интенсивно развивающаяся в настоящее время химия ацетиленовых соединений привлекает внимание многих исследователей, это связано с теми богатыми возможностями разнообразных химических превращений, которые представляют ацетиленовые группировки, обладающие большой реакционной способностью. Наличие тройной углерод-углеродной связи и подвижного атома водорода способствует реакциям 1,3-диполярного циклоприсоединения diazometana с ацетиленами и его производными.

Дiazosоединение обладают высокой реакционной способностью. Они являются прекрасными алкилирующими агентами, применяются для получения циклических соединений при синтезе разнообразных гетероциклических систем.

Пиразолы, синтезированные на основе ацетиленов были объектом изучения автора работы / 1 /. Он пропуская непосредственно ацетилен в эфирный раствор diazometana, получил пиразол III. Выход пиразола составил 50%. Под давлением он образуется количественно, с избытком diazometana-его метильное производное IV. Реакция протекает по следующей схеме:

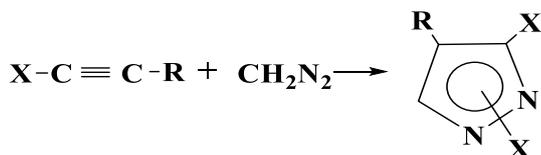


Это обусловлено тем, что группа Ar, где-фенильное кольцо с электроноакцепторными (NO₂) или электроотрицательными (галогены), а также Ar-O-CH₂- обладают по отношению к этинильной группе положительным индуктивным эффектом, вследствие чего наблюдается следующее распределение π электронной плотности в пропаргиловых эфирах: (см. взаимную ориентацию пропаргилового эфира (A) и диазометана (B)).

Такая поляризация способствует циклизации с образованием новых σ-связей через возможное переходное состояние (C). В результате этого региоселективно образуется единственный продукт (D) с заместителями в положении C₄.

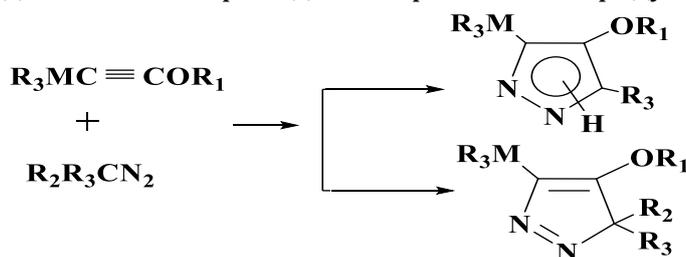
Таким образом, взаимная ориентация диполярофилов и диполя способствует реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с образованием пиразолов с заместителями в положении C₄. Что соответствует обобщениями Хьюзгена./2/

Ряд авторов /6/ изучали синтезы 1Н пиразолов на основе ацетиленов, содержащих элементоорганические фрагменты. При этом, как правило, преобладающим является присоединение атома азота диазометана к атому углерода тройной связи, несущему элементоорганический фрагмент.



где: R = H ; C₆H₅ ; X = (C₆H₅)Sn ; (C₂H₅)₂P- ; (CH₃)₂As ; (CH₃)₂Si ; (C₆H₅)₃Ge ;

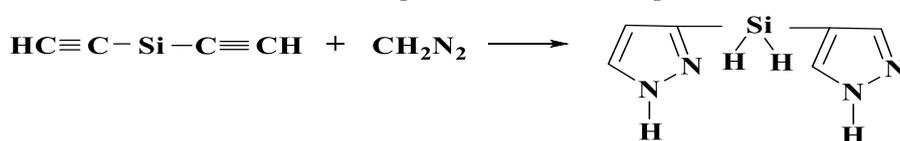
Изучена реакция /7/ элемент (Si, Ge, Sn) замещенных алкоксиацетиленов с диазоалканами (CH₂N₂, PhCHN₂, MeCN₂, Ph₂CN₂) - которая в зависимости от строения диазоалкана, приводит к образованию продуктов различного строения:



где: R₃M = Me₃Si , Me₃Ge , Me₃Sn , R₁, R₂ = Me, Et ;

В данной работе не приводится спектрально обоснование полученных соединений и не объяснено влияние функциональных групп на образование продуктов.

Авторами /8/ показана возможность взаимодействия кремний содержащего диацетиленовой соединений диазометаном. Реакция протекает одновременно по двум ацетиленовым связям, с образованием бипиразола:



Таким образом, анализ литературных данных показывает, что производные пиразолов можно получить 1,3-диполярным циклоприсоединением ацетилена и его производных с диазометаном и его аналогами.

Литература:

- 1.Pechmann H.V. Pyrazolousacetylen und Diazometkan//.-Ber.1898. Bd.31. s.2950-2951.
- 2.Huisgen R. Kinetik und Mechanismus 1,3-Dipolar Cycloadditionen.-//AngChem.1963, V.75, p 742-754.
- 3.Auwers K. Konig F. Uber den Aufbau von Pyrazolin-carbonsaureestern//.-Lieb. Ann. 1932.V.496. p.27.
- 4.Ledwith A, 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of Diazoalkanes. Substituent Effects on the Kinetics of Reactions Between Diazomethane and Some Unsaturated Esters//.-J.Chem.Soc.1967, p.84-85.
- 5.Махсумов А.Г., Юнусова Д., Мадиханов Н., Абдугафуров И.А., Химия ацетилена //Синтез производных пиразолов. Научный вестник АндГУ. 2011. № 2. с.31-36.
- 6.Мадиханов Н. Джураев А.Дж., Абдугафуров И.А., Усманова С.Г. Синтез производных пиразолов на основе пропаргиловых эфиров карбоновых кислот //Траектория научно-технологического развития России с учетом глобальных тенденций. Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции 29 ноября 2019. с.15-18.
- 7.Landor S. Landor F., Fomin Z, Mpango G-“N”-Fenilpyrazoles and 3-H-indoles from allenic nitriles. //Tetr.Lett. 1977. № 42. p.3743-3746.

