

СИНТЕЗ НОВЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛА

М.Р.Байрамов, М.М.Гаджиев, Р.А.Гусейнова, Н.Ю.Зейналов, С.Г.Алиева

Бакинский государственный университет

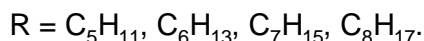
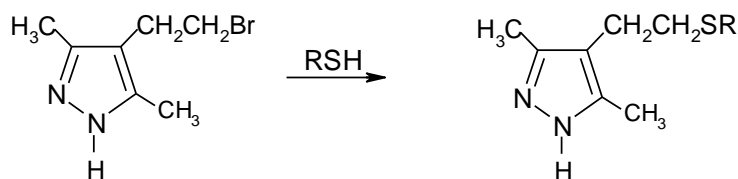
Взаимодействием 3,5-диметил-4-(2-бромэтил)пиразола с C₅-C₈-меркаптанами синтезирован ряд серосодержащих производных пиразола, структура которых подтверждена данными ЯМР-спектроскопии.

Среди функциональнозамещенных производных гетероатомных органических соединений, обладающих рядом ценных свойств в народном хозяйстве, производные пиразолов нашли широкое применение [1,2]. Наличие в структурах пиразолов атомов азота и различных функциональных групп позволяет использовать их в качестве синтонов с получением новых органических соединений с намного улучшенными технически важными свойствами [3,4].

Поэтому синтез новых производных пиразола, содержащих в своих структурах одновременно атомы азота и серы, является весьма целесообразным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Настоящая работа посвящена синтезу серосодержащих производных пиразола взаимодействием 3,5-диметил-4-(2-бромэтил)пиразола с меркаптанами по нижеследующей схеме:



Реакция проводилась в присутствии 2%-ного раствора щелочи в этиловом спирте при эквимольных соотношениях взятых реагентов, температуре 80-85⁰С и времени 3,5 часа. По окончании реакции реакционную смесь экстрагировали в серном эфире, сушили и перегоняли под глубоким вакуумом.

Следует отметить, что исходный 3,5-диметил-4-(2-бромэтил)пиразол получен по известной методике [5], взаимодействием 1,1-диацетилциклопропана с гидрозингидохлоридом в присутствии ацетата натрия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований приведены в таблице.

Физико-химические показатели синтезированных соединений

| № | Название соединений | Выход, % | T _{кип.} ⁰ С/ 2 мм рт.ст. | n _D ²⁰ | d ₄ ²⁰ |
|---|---------------------------------------|----------|--------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 3,5-диметил-4(2-амилтиоэтил)пиразол | 61 | 198-202 | 1.5297 | 1.1218 |
| 2 | 3,5-диметил-4(2-гексилтиоэтил)пиразол | 64 | 200-202 | 1.5385 | 1.1415 |
| 3 | 3,5-диметил-4(2-гептилтиоэтил)пиразол | 67 | 202-203 | 1.5597 | 1.1713 |
| 4 | 3,5-диметил-4(2-октилтиоэтил)пиразол | 71 | 210-212 | 1.5601 | 1.1817 |

Как видно из таблицы, с увеличением длины радикала в тиольном заместителе наблюдается увеличение выходов синтезированных соединений от 61 до 71% (от теорет.). В указанном порядке увеличиваются также и температуры кипения соединений, что и следовало ожидать. Также из табл. видно, что значение плотности наиболее высокое у 3,5-диметил-4-(2-октилтиоэтил)пиразола с относительно высокой молекулярной массой.

Все синтезированные соединения представляют собой вязкие вещества от светло-соломенного до темно-коричневого цвета. Растворяются в ароматических растворителях, спиртах, ацетоне и т.д.

Структура соединений подтверждена данными ЯМР-спектроскопии.

В ^1H ЯМР-спектре 3,5-диметил-4-(2-амилтиоэтил)пиразола обнаружены следующие сигналы, ацетон- d^6 , δ , м.д.: 0,9 т (3H, CH_3); 1,57 м (2H, CH_2); 2,18 д (6H, CH_3C), 2,36т (2H, CH_2); 2,4 т (2H, CH_2); 2,46 м (2H, 2CH_2); 2,5 т (4H, CH_2SCH_2); 4,74 (1H, NH).

^1H ЯМР-спектр 3,5-диметил-4-(2-гексилтиоэтил)пиразола, ацетон- d^6 , δ , м.д.: 0,89 т (3H, CH_3); 1,58 м (2H, CH_2); 2,18 д (6H, CH_3C), 2,33 м (2H, CH_2); 2,4 т (2H, CH_2); 2,44 м (2H, 2CH_2); 2,48 т (4H, CH_2SCH_2); 4,81 (1H, NH).

^1H ЯМР-спектр 3,5-диметил-4-(2-октилтиоэтил)пиразола обнаружены следующие сигналы, ацетон- d^6 , δ , м.д.: 0,88 т (3H, CH_3); 1,58 м (2H, CH_2); 2,19 д (6H, CH_3C),

2,31 м (2H, CH_2); 2,4 т (2H, CH_2); 2,43 м (2H, 2CH_2); 2,47 т (4H, CH_2SCH_2); 4,37 (1H, NH).

По данным ЯМР-спектров можно сказать, что выявленные сигналы полностью соответствуют структурам полученных соединений.

ВЫВОДЫ

На основе пиразолов получены их серосодержащие производные, предварительные испытания которых позволяют использовать их в качестве антимикробных присадок к маслам и топливам, ингибиторов коррозии, инсектицидов, в качестве синтонов для получения технически важных веществ, медицинских препаратов и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lin Shi-ging, Yang Chun-Long, Yang Hong, Wi Jue-ping. Pesticide R.P.Center, Wanjing Agricultural Univ. Wanjing 210095. 2005. 22. №11. P.862. / РЖХ. 2007 (8) -07.08.19Ж.302.
2. Varma Ragesh, Chaurasiya Leena, //Chem. 2005. 82. №76. P.665.
3. Cottineav Bertrand, Guillfvmet Geraid. //Tetrahedron. 2006. 47. №5. P.817. РЖХ. 2007 – 9(1). 07.09.19Ж.287
4. Tan Cheng Xia, Shen-Delond, Wend Jian-Quan, Ou Xiau-Ming. // J.Org. Chem., 2005. 25. W 10. P.1268.
5. М.Р.Байрамов, В.М.Исмаилов, Р.А.Гусейнова, Ш.С.Насибов. //Вестник БГУ. 1998. №2. С.31.

ПИРАЗОЛУН КЦКЦРД САХЛАЙАН ЙЕНИ ТЮРЯМЯЛЯРИНИН СИНТЕЗИ

М.Р.Байрамов, М.М.Щагыйев, Р.Я.Щцсейнова, Н.Й.Зейналов, С.Г.Ялийева

3,5-Диметил-4-(2-брометил)пиразолун C_5 - C_8 -меркаптанларла гаршылыгылы тясир реаксийасы няти-ьясиндя пиразолун кцкцрд сахлайан тюрямяляри синтез едилмишидир. Онларын гурулушлары НМР спектроскопийасынын кюмяйлия тясдиг едилмишидир.

SYNTHESIS OF NEW SULPHUR-CONTAINING DERIVATIVES OF PYRAZOLES

M.R.Bayramov, M.M.Hagiyeu, R.A.Huseynova, N.Y.Zeynalov, S.G.Aliyeva

Through the interaction of 3,5-dimethyl-4-(2-bromethyl)pyrazole with C_5 - C_8 -tiols there have been synthesized a number of sulphur-containing derivatives of pyrazole. Their structure has been confirmed by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy data.