

А. Н. КОСТ и Р. С. САГИТУЛЛИН

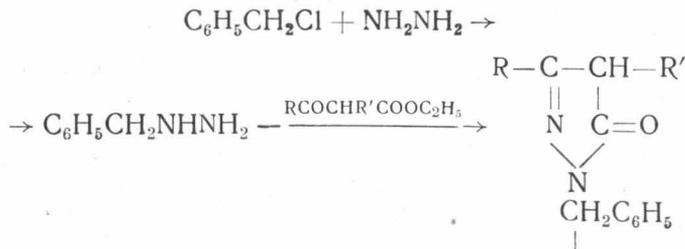
РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА. XXII. 1-БЕНЗИЛ-ПИРАЗОЛОНЫ

Ранее был описан синтез бензилгидразина, основанный на взаимодействии хлористого бензила с натрий-энолятом ацетилгидразона ацетона [1, 2]. Этот синтез многостадийный; кроме того, для получения больших количеств он неудобен из-за трудности высушивания энолята (при неосторожном нагревании даже в вакууме влажный энолят легко расщепляется с образованием ацетата натрия).

Более удобным мог бы быть синтез бензилгидразина прямым взаимодействием гидразин-гидрата и хлористого бензила. Однако из литературных данных [3] известно, что прямое алкилирование гидразина протекает с большими осложнениями и приводит к сложной смеси веществ.

Чтобы уменьшить выход продуктов полибензилирования, мы применили большой избыток гидразин-гидрата, но даже при его 5-кратном избытке выход бензилгидразина составил лишь 30%, а N,N-дибензилгидразина — 67% от теоретического. Только при применении 10-кратного избытка гидразин-гидрата выходы бензилгидразина достигают 60%. Применение такого большого избытка гидразин-гидрата является вполне оправданным, так как после отделения и экстракции бензилгидразина его можно использовать еще несколько раз (последовательно уменьшая количество вводимого хлористого бензила на 20%).

Полученный бензилгидразин мы использовали для синтеза ряда N-бензилпиразолонов. Конденсация гидразинов с эфирами β-кетокислот хорошо изучена и, например, в случае бензилгидразина и ацетоуксусного эфира приводит к 1-бензил-3-метил-пиразолону [4]:

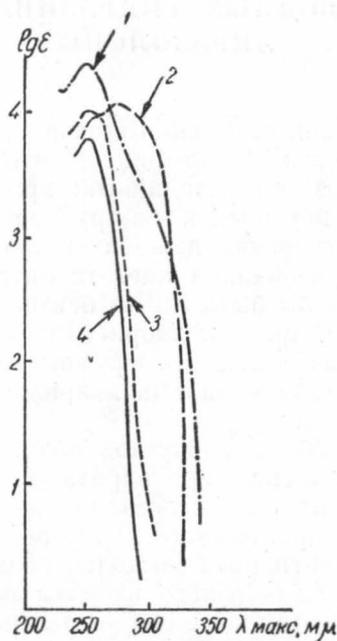


Названия полученных таким путем пиразолонов и их температуры плавления приведены в таблице.

Таблица

Название	Т. пл., °С	Выход, %
3-Этил-1-бензилпиразолон-5	113—114	35
3-Фенил-1-бензилпиразолон-5	202—204	55
4-Фенил-1-бензилпиразолон-5	202—203	60
3-Метил-4-этил-1-бензилпиразолон-5	125	73
3-Метил-4-бутил-1-бензилпиразолон-5	85—86	82
3-Метил-1,4-добензилпиразолон-5	149—150	45

Для некоторых пиразолонов были сняты спектры поглощения в ультрафиолетовой области света* (см. рисунок).



- 1 — 3-фенил-1-бензилпиразолон-5 ($\lambda_{\text{макс}}$ 252 мμ, $\lg \epsilon$ 4,397);
 2 — 4-фенил-1-бензилпиразолон-5 ($\lambda_{\text{макс}}$ 250 мμ, $\lg \epsilon$ 3,991 и $\lambda_{\text{макс}}$ 275 мμ, $\lg \epsilon$ 4,041);
 3 — 3-метил-1,4-добензилпиразолон-5 ($\lambda_{\text{макс}}$ 255 мμ, $\lg \epsilon$ 3,934);
 4 — 3-этил-1-бензилпиразолон-5 ($\lambda_{\text{макс}}$ 247 мμ, $\lg \epsilon$ 3,806)

При замене этильной группы в положении 4 на фенильную наблюдается появление нового максимума в области 275 мμ, введение же фенильного радикала в положение 3 характеризуется только резким усилением интенсивности поглощения в обычной области (около 250 мμ).

* Спектры поглощения в ультрафиолетовой области света были сняты Л. Д. Ашкинадзе на спектрофотометре СФ-4. Растворителем во всех случаях служил метиловый спирт.

Экспериментальная часть

Бензилгидразин. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, капельной воронкой и механической мешалкой, поместили 1620 г гидразин-гидрата и при энергичном размешивании прибавляли по каплям 380 г хлористого бензила в течение 1 часа. Колбу охлаждали водой со льдом. Температура медленно поднималась до 10—15°. Закончив прибавление хлористого бензила смесь нагревали до 40—50° и продолжали перемешивание еще 30 мин. Охлажденную до комнатной температуры смесь экстрагировали бензолом 3 раза по 200 мл. Оставшийся гидразин-гидрат снова помещали в реакционную колбу и повторяли все операции, уменьшив количество хлористого бензила до 316 г. Бензольные экстракты обоих циклов помещали в перегонную колбу, отгоняли бензол и остаток перегоняли в вакууме.

В результате фракционирования получили 410 г (61%) бензилгидразина с т. кип. 103—105° (7 мм) [4] и выделили 130 г (22%) N,N-добензилгидразина с т. кип. 150—170° (7 мм), нацело закристаллизовавшегося при комнатной температуре. Т. пл. 63—64° (из петролейного эфира).

Литературные данные [5]: т. пл. 65°.

Циклы целесообразно повторять не более 5—6 раз. При введении в реакцию 5-кратного количества гидразин-гидрата выход бензилгидразина составляет 30%, а N,N-добензилгидразина — 67%.

3-этил-1-бензилпиразолон-5. Смесь 2,02 г пропионилуксусного эфира, 1,71 г бензилгидразина и 2 мл абсолютного спирта кипятили 40 мин. на водяной бане, выпаривая спирт. Оставшееся масло разбавили 40 мл эфира и охладили. Выпавшие кристаллы отделили. Выход 1,0 г (35%). После двух перекристаллизаций из смеси бензола с эфиром (2:5) т. пл. 113—114°.

Найдено %: N 13,64; 13,83.

$C_{12}H_{14}ON_2$. Вычислено %: N 13,85.

3-фенил-1-бензилпиразолон-5. Смесь 0,96 г бензоилуксусного эфира, 0,61 г бензилгидразина и 3 мл абсолютного спирта кипятили 10 минут до начала выпадения кристаллов. Продолжали нагревание еще 10 минут, затем охладили и отделили кристаллы с помощью центрифуги. Выход 0,68 г (55%). После перекристаллизации из спирта т. пл. 202—204° [4].

Найдено %: N 11,01; 11,08.

$C_{16}H_{14}ON_2$. Вычислено %: N 11,15.

4-фенил-1-бензилпиразолон-5. Кипятили смесь 2,04 г фенилформилуксусного эфира, 1,22 г бензилгидразина и 3 мл спирта. Через 5 минут начинали выпадать кристаллы пиразолона. Нагревание продолжали еще 10 мин., затем смесь охладили, добавили 8 мл эфира и отделили кристаллы центрифугированием. Выход 1,5 г (60%). Вещество перекристаллизовали из 40 мл спирта. Т. пл. 202—203°.

Найдено %: N 10,95; 11,15.

$C_{16}H_{14}ON_2$. Вычислено %: N 11,19.

3-метил-4-этил-1-бензилпиразолон-5. Смесь 1,22 г бутилацетоуксусного эфира, 2 мл спирта и 1,22 г бензолгидразина спирта нагревали 40 мин. на водяной бане. Раствор выпаривали до половины первоначального объема. Полученное масло растворили в 40 мл эфира и оставили стоять на ночь. Выпавшие кристаллы отделили и высушили на воздухе. Выход 1,5 г (73%). Т. пл. 125° (из спирта).

Найдено %: С 76,89; 77,11; Н 7,84; 7,93; N 6,71; 6,80.
C₁₃H₁₆ON₂. Вычислено %: С 77,19; Н 7,97; N 6,93.

3-метил-4-бутил-1-бензилпиразолон-5. Смесь 1,86 г бутилацетоуксусного эфира, 2 мл спирта и 1,22 г бензилгидразина 30 мин. нагревали на водяной бане, одновременно выпаривая спирт. Полученное масло растворили в 30 мл абсолютного эфира, и образовавшиеся после испарения эфира кристаллы размешали с 20 мл эфира и отделили. Выход 2,0 г (82%). Для очистки растворили в бензоле и осадили эфиром. Т. пл. 85—86°.

Найдено %: N 11,07; 11,23.
C₁₅H₂₀ON₂. Вычислено %: N 11,47.

3-метил-1,4-добензилпиразолон-5. Смесь 2,2 г бензил-ацетоуксусного эфира, 2 мл спирта и 1,22 г бензилгидразина нагревали в течение 40 мин. на водяной бане, не доводя до кипения. После охлаждения выпадали кристаллы пиразолона, которые промывали 6 мл эфира. Получено 1,25 г (45%) вещества с т. пл. 149—150° (из спирта).

Найдено %: N 10,05; 10,25.
C₁₈H₁₈ON₂. Вычислено %: N 10,06.

Выводы

Разработан препаративный метод синтеза бензилгидразина, получено 6 новых бензилпиразолонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грандберг И. И., Кост А. Н. Вестн. МГУ, № 12, 119, 1955.
2. Кост А. Н., Сагитуллин Р. С. ЖОХ, 27, 3338, 1957.
3. Westphal O. Ber., 74 B, 759—776, 1941.
4. Curtius Th. J. pr. Chem., 85, 37, 50, 1912.
5. Busch M., Weiss V. Ber., 33, 2702, 1900.

Поступила в редакцию
2. 10 1958 г.

Кафедра
органической химии