ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ПИРАЗОЛИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОДМЕТАНА В КАЧЕСТВЕ АЛКИЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА

Затонская Л.В., Потапов А.С., Хлебников А.И.

Разработан способ получения солей пиразолия, который основан на взаимодействии иодистого метила с дииодпроизводными пиразола с линкером, содержащим четыре, пять, шесть, восемь или десять метиленовых групп. Полученные соединения исследованы методом ЯМР-спектроскопии, а также элементным анализом.

Ключевые слова: иодистый метил, дииодпроизводные пиразола, алкилирование, соли моно- и дипиразолия

ВВЕДЕНИЕ

Соли бис(пиразолил)производных представляют большой интерес в органическом синтезе, это связано с тем что они способны образовывать N-гетероциклические карбены [1], которые, в свою очередь, благодаря своим свойствам [2], представляют большой интерес в различных областях химии [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из ранее полученных нами бис(4-иодпиразол-1-ил)алканов и бис(4-иод-3,5-диметилпиразол-1-ил)алканов[4] были синтезированы соли моно- и дипиразолия:

Способ получения основан на переводе дииодпроизводных в соли путем метилирования атома азота во втором положении пиразольных циклов иодистым метилом.

Следует отметить, что при взаимодействии иодистого метила с 1,10-бис(4-иод-3,5-диметилпиразол-1-ил)деканом продуктом реакции является соль дипиразолия(10), в ос-

тальных же случаях — соль монопиразолия(1-9).

Полученные соли моно- и дипиразолия были перекристаллизованы с помощью диметилформамида (C_3H_7ON), затем у каждого соединения была измерена температура плавления (таблица 1).

Таблица 1 – Температуры плавления солей дипиразолия

Соединение	R, n	Температура плавления, °С
1	R=H, n=4	198-199
2	R=H, n=5	193-195
3	R=H, n=6	181-182
4	R=H, n=8	162-164
5	R=H, n=10	150-152
6	R=CH ₃ , n=4	244-246
7	R=CH ₃ , n=5	230-232
8	R=CH ₃ , n=6	173-174
9	R=CH ₃ , n=8	158-160
10	R=CH ₃ , n=10	235-237

Строение полученных соединений было подтверждено с помощью ЯМР 1 Н и 13 С спектроскопии. Анализ ЯМР-спектров позволил определить химические сдвиги сигналов (N-CH₃), отвечающих за образование солей моно- и дипиразолия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AV-300 (рабочая частота 300 МГц для протонов, 75 МГц для ядер ¹³С) Сигналы в спектрах ЯМР для атомов пиразольных колец относили согласно работе [5]. Элементный анализ выполняли на анализаторе Carlo Erba.

3,5-Диметил-1*H*-пиразол синтезировали из сернокислого гидразина «ч.д.а.» и ацетилацетона «ч.» по методике[6]. Диметилсульфоксид очищали по общепринятой методике [7].

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ПИРАЗОЛИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОДМЕТАНА В КАЧЕСТВЕ АЛКИЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА

4,4'-дииод-2'-метил-1,1'-(1,4-бутан)пиразолия иодид (1).В круглодонной колбе с плотно притертой крышкой полностью растворяли 0,442 г (1 ммоль) 1,4-бис(4иодпиразол-1-ил)бутана в 2 мл СН₃I, закрывали плотно крышкой и на неделю помещали в термостат при температуре 37 °C, образовавшиеся кристаллы соединения фильтровали под вакуумом, промывали диэтиловым эфиром (1 мл). После высушивания получили 0,49 г (68 %) бесцветного твердого вещества.Спектр ЯМР 1 Н (DMSO-d₆): δ , м. д.: 1,78 м (4H, β , β '-CH₂); 4,08 c (3H, N-CH₃); 4,16 T (2H, α -CH₂); 4,43 τ (2H, α '-CH₂); 7,53 c (1H, C³-Pz); 7,93 c (1H, C^5 -Pz); 8,69 c (1H, $C^{3'}$ -Pz); 8,72 (1H, $C^{5'}$ -Pz). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆): δ , м. д.: 25,0 (β'-CH₂); 26,2 (β-CH₂); 37,1 (N-CH₃); 49,0 $(\alpha'$ -CH₂); 50,6 $(\alpha$ -CH₂); 56,8 $(C^4$ -Pz); 61,3 $(C^4$ -Pz); 134,2 $(C^5$ -Pz); 140,7 $(C^5$ -Pz); 142,1 $(C^3$ -Pz); 143,5 (С³-Pz). Элементный анализ $C_{11}H_{15}I_3N_4$ вычислено (найдено): C, 22.62 (23.12); H, 2.59 (2.33); I, 65.19 (64.86); N, 9.59 (9.69).

4,4'-дииод-2'-метил-1,1'-(1,5-пентан)- пиразолия иодид (2) получен аналогично соединению **1**. Выход 75 %. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ , м. д.: 1,21 м (2H, γ -CH₂); 1,81 м (4H, β , β '-CH₂); 4,11 с (3H, N-CH₃); 4,40 м (4H, α , α '-CH₂); 7,49 с (1H, C³-Pz); 7,92 с (1H, C⁵-Pz); 8,70 с (2H, C³',C⁵-Pz). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆): δ , м. д.: 22,2 (γ -CH₂); 26,9 (β '-CH₂); 28,8 (β -CH₂); 37,1 (N-CH₃); 49,4 (α '-CH₂); 51,0 (α -CH₂); 56,5 (C⁴-Pz); 60,8 (C⁴-Pz); 134,1 (C⁵-Pz); 140,6 (C⁵-Pz); 141,9 (C³-Pz); 143,2 (C³-Pz). Элементный анализ C₁₂H₁₇I₃N₄ вычислено (найдено): C, 24.10 (24.40); H, 2.87 (2.57); I, 63.66 (63.56); N, 9.37 (9.47).

4,4'-дииод-2'-метил-1,1'-(1,6-гексан)- пиразолия иодид (3) получен аналогично соединению **1**. Выход 81 %. Спектр ЯМР 1 H (DMSO-d₆): δ , м. д.: 1,26 м (4H, γ , γ '-CH₂); 1,77 м (4H, β , β '-CH₂); 4,10 с (3H, N-CH₃); 4,39 т (4H, α , α '-CH₂); 7,49 с (1H, C³-Pz); 7,92 с (1H, C⁵-Pz); 8,68 с (1H, C³-Pz); 8,73 с (C⁵-Pz). Спектр ЯМР 13 C (DMSO-d₆): δ , м. д.: 24,8 (γ '-CH₂); 25,1(γ -CH₂); 27,4 (β '-CH₂); 29,3 (β -CH₂); 37,1 (N-CH₃); 49,7 (α '-CH₂); 51,3 (α -CH₂); 56,4 (C⁴-Pz); 60,6 (C⁴-Pz); 134,0 (C⁵-Pz); 140,6 (C⁵-Pz); 141,9 (C³-Pz); 143,2 (C³-Pz). Элементный анализ C₁₃H₁₉I₃N₄ вычислено (найдено): C, 25.51 (25.47); H, 3.13 (2.94); I, 62.21 (62.47); N, 9.15 (9.12).

4,4'-дииод-2'-метил-1,1'-(1,8-октан)- пиразолия иодид (4) получен аналогично соединению **1**. Выход 73 %. Спектр ЯМР 1 H (DMSO-d₆): δ , м. д.: 1,26 м (8H, δ , δ ', γ , γ '-CH₂); 1,78 м (4H, β , β '-CH₂); 4,11 с (3H, N-CH₃); 4,41 т (4H, α , α '-CH₂); 7,47 с (1H, C^3 -Pz); 7,91 с (1H,

 C^5 -Pz); 8,73 с (2H, C^3 ', C^5 '-Pz). Спектр ЯМР 13 С (DMSO-d₆): δ , м. д.: 25,3 (δ '-CH₂); 25,6 (δ -CH₂); 27,6 (γ '-CH₂); 28,0 (γ -CH₂); 29,5 (β , β '-CH₂); 37,1 (N-CH₃); 49,7 (α '-CH₂); 51,4 (α -CH₂); 56,4 (α -Pz); 60,9 (α '-Pz); 134,0 (α -Pz); 140,5 (α '-Pz); 143,1 (α -Pz). Элементный анализ α -Pz); 143,1 (α -Pz).

4,4'-дииод-2'-метил-1,1'-(1,10-декан)- пиразолия иодид (5) получен аналогично соединению **1**. Выход 63 %. Спектр ЯМР 1 Н (DMSO-d₆): δ , м. д.: 1,24 м (12H, ϵ , ϵ ', δ , δ ', γ , γ '-CH₂); 1,71 м (2H, β -CH₂); 1,80 м (2H, β '-CH₂); 4,08 м (3H, N-CH₃; 2H, α -CH₂); 4,40 т (2H, α '-CH₂); 7,48 с (1H, C³-Pz); 7,91 с (1H, C⁵-Pz); 8,68 с (1H, C³-Pz); 8,74 с (1H, C⁵-Pz). Спектр ЯМР 13 С (DMSO-d₆): δ , м. д.: 25,0 (ϵ '-CH₂); 25,5 (ϵ -CH₂); 27,2 (δ '-CH₂); 28,2 (δ , γ '-CH₂); 28,6 (γ , β '-CH₂); 29,5 (β -CH₂); 37,0 (N-CH₃); 49,2 (α '-CH₂); 51,5 (α -CH₂); 56,1 (C⁴-Pz); 60,5 (C⁴-Pz); 134,0 (C⁵-Pz); 140,0 (C⁵-Pz); 141,2 (C³-Pz); 143,0 (C³-Pz). Элементный анализ C₁₇H₂₇I₃N₄ вычислено (найдено): C, 30.56 (30.74); H, 4.07 (3.87); I, 56.98 (56.97); N, 8.39 (8.42).

4,4'-дииод-2',3,3',5,5'-пентаметил-1,1'-(1,4-бутан)пиразолия иодид (6) получен аналогично соединению 1. Выход 93 %. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ, м. д.: 1,70 м (4H, β,β'-CH₂); 2,07 c (3H, 5-Me-Pz); 2,24 c (3H, 3-Me-Pz); 2,44 c (3H, 5'-Me-Pz); 2,47 c (3H, 3'-Me-Pz); 4,01 c (3H, N-CH₃); 4,07 τ (2H, α -CH₂); 4,50 τ (2H, α'-CH₂). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO d_6): δ , м. д.: 11,4 (3-Me-Pz); 13,1 (3'-Me-Pz); 13,3 (5'-Me-Pz); 13,6 (5-Me-Pz); 25,1 (β'-CH₂); 25,9 (β-CH₂); 35,3 (N-CH₃); 47,1 (α'-CH₂); 48,2 $(\alpha-CH_2)$; 62,9 (C⁴-Pz); 69,2 (C⁴-Pz); 140,0 (C⁵-Pz); 147,1 (C^5 -Pz); 147,5 (C^3 -Pz); 148,0 (C^3 -Pz). Элементный анализ $C_{15}H_{23}I_3N_4$ вычислено (найдено): С, 28.15 (27.78); Н, 3.62 (3.29); І, 59.48 (60.61); N, 8.75 (8.32).

4,4'-дииод-2',3,3',5,5'-пентаметил-1,1'-(1,5-пентан)пиразолия иодид (7) получен аналогично соединению 1. Выход 94 %. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ, м. д.: 1,26 м (2H, γ -CH₂); 1,70 м (4H, β , β '-CH₂); 2,06 с (3H, 5-Me-Pz); 2,22 c (3H, 3-Me-Pz); 2,45 c (3H, 5'-Me-Pz); 2,46 c (3H, 3'-Me-Pz); 4,02 c (3H, N-CH₃; 2H, α- CH_2); 4,47 т (2H, α '- CH_2). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆): δ, м. д.: 11,5 (3-Me-Pz); 13,1 (3'-Me-Pz); 13,4 (5'-Me-Pz); 13,7 (5-Me-Pz); 22,6 $(\gamma-CH_2)$; 27,6 (β '-CH₂); 28,9 (β -CH₂); 35,3 (N-CH₃); 47,5 (α '-CH₂); 48,9 (α -CH₂); 62,8 (C⁴-Pz); 69,6 (C^4 -Pz); 139,8 (C^5 -Pz); 147,0 (C^5 -Pz); 147,4 (C³-Pz); 147,9 (C³-Pz). Элементный анализ $C_{16}H_{25}I_3N_4$ вычислено (найдено): С, 29.38 (29.28); H, 3.85 (3.64); I, 58.20 (58.55); N, 8.57 (8.53).

4,4'-дииод-2',3,3',5,5'-пентаметил-1,1'- (1,6-гексан)пиразолия иодид (8) получен аналогично соединению **1**. Выход 92 %. Спектр ЯМР 1 H (DMSO-d₆): δ , м. д.: 1,30 м (4H, γ , γ '-CH₂); 1,67 м (4H, β , β '-CH₂); 2,07 с (3H, 5-Me-Pz); 2,22 с (3H, 3-Me-Pz); 2,46 с (6H, 5',3'-Me-Pz); 4,02 ш (3H, N-CH₃;2H, α -CH₂); 4,46 т (2H, α '-CH₂). Спектр ЯМР 13 C (DMSO-d₆): δ , м. д.: 11,5 (3-Me-Pz); 13,1 (3'-Me-Pz); 13,4 (5'-Me-Pz); 13,7 (5-Me-Pz); 25,0 (γ '-CH₂); 25,4 (γ -CH₂); 28,0 (β '-CH₂); 29,3 (β -CH₂); 35,3 (N-CH₃); 47,6 (α '-CH₂); 49,1 (α -CH₂); 62,7 (C⁴-Pz); 69,5 (C⁴-Pz); 139,7 (C⁵-Pz); 147,0 (C⁵-Pz); 147,3 (C³-Pz); 147,9 (C³-Pz). Элементный анализ С₁₇H₂₇I₃N₄ вычислено (найдено): C, 30.56 (30.37); H, 4.07 (3.82); I, 56.98 (57.53); N, 8.39 (8.28).

4,4'-дииод-2',3,3',5,5'-пентаметил-1,1'-(1,8-октан)пиразолия иодид (9) получен аналогично соединению 1. Выход 99 %. Спектр ЯМР 1 Н (DMSO-d₆): δ , м. д.: 1,27 м (8H, $\delta, \delta', \gamma, \gamma'$ -CH₂); 1,64 m (4H, β, β' -CH₂); 2,06 c (3H, 5-Me-Pz); 2,21 c (3H, 3-Me-Pz); 2,44 c (3H, 5'-Me-Pz); 2,47 c (3H, 3'-Me-Pz); 4,01 c (3H, N-СН₃; 2H, α-CH₂); 4,46 т (2H, α'-CH₂). Спектр ЯМР 13 С (DMSO-d₆): δ , м. д.: 11,2 (3-Me-Pz); 12,1 (3'-Me-Pz); 12,5 (5'-Me-Pz); 13,0 (5-Me-Pz); 25,0 (δ '-CH₂); 25,5 (δ -CH₂); 28,2 (γ ', γ -CH₂); 29,5 (β' , β - $\dot{C}H_2$); 35,0 (N- $\dot{C}H_3$); 47,8 (α' - $\dot{C}H_2$); 50,0 (α - CH_2); 62,2 (\dot{C}^4 -Pz); 69,0 (\dot{C}^4 -Pz); 139,5 (\dot{C}^5 -Pz); 146,5 (C⁵-Pz); 147,0 (C³-Pz); 148,0 (C³-Pz). Элементный анализ $C_{19}H_{31}I_3N_4$ вычислено (найдено): С, 32.78 (32.38); Н, 4.49 (4.30); І, 54.69 (55.53); N, 8.05 (7.79).

4,4'-дииод-2,2',3,3',5,5'-гексаметил-1,1'- (1,10-декан)дипиразолия дииодид (10) получен аналогично соединению **1**. Выход 98 %. Спектр ЯМР 1 H (DMSO-d₆): δ , м. д.: 1,27 м (12H, ϵ , δ , γ -CH₂); 1,65 м (4H, β -CH₂); 2,44 с (6H, 5-Me-Pz); 2,47 с (6H, 3-Me-Pz); 4,00 с (6H, N-CH₃); 4,45 т (4H, α -CH₂). Спектр ЯМР 13 C (DMSO-d₆): δ , м. д.: 13,0 (3-Me-Pz); 13,1 (5-Me-

Pz); 25,5 (ε-CH₂); 27,9 (δ-CH₂); 28,0 (γ-CH₂); 28,8 (β-CH₂); 35,2 (N-CH₃); 47,5 (α-CH₂); 69,0 (C⁴-Pz); 147,0 (C⁵-Pz); 148,0 (C³-Pz). Элементный анализ $C_{22}H_{38}I_4N_4$ вычислено (найдено): C, 30.51 (30.64); H, 4.42 (4.14); I, 58.60 (58.59); N, 6.47 (6.63).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлен новый способ получения солей моно- и дипиразолия, который прост и не требует дорогостоящих и нестабильных алкилирующих агентов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 13-03-98033 р_сибирь_а и № 12-03-31197 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Yuan Han and Han Vinh Huynh. Pyrazolin-4-ylidenes: a new class of intriguing ligands // Dalton Trans. 2011. Vol. 40. pp. 2141–2147.
- 2. Adrien T. Normand and Kingsley J. Cavell. Donor-Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes of Group 9 and 10Metals in Catalysis: Trends and Directions // Eur. J. Inorg. Chem. 2008.pp. 2781–2800.
- 3. Wolfgang A. Herrmann.N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. Vol.41, pp. 1290-1309.
- 4. Потапов А.С., Затонская Л.В., Хлебников А.И. Синтез бис(пиразол-1-ил)алканов с длинным полиметиленовым линкером в суперосновной среде // Ползуновский вестник. 2013. № 1. С. 7-9.
- 5. Byers P., Canty A., Honeyman T., Claramunt R., Lopez C., Lavandera J., Elguero J. Synthesis and carbon-13 NMR spectroscopy of poly(pyrazol-1-yl)alkane lihands // Gazz. Chim. Ital. 1992. Vol. 122. P. 341-344.
- 6. Wiley R., Hexner P. 3,5-Dimethylpyrazole // Org. Synth. 1951. Vol. 31. P. 43-44.
- 7. Беккер X. Органикум: В 2-х т. Т. 2. М.: Мир, 2008. 488 с.