

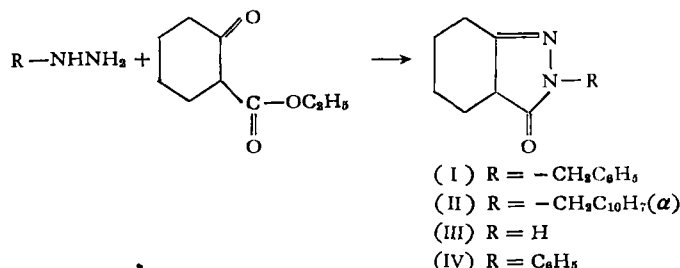
芳代烷基胂类的化学

VI. 1-芳代烷基-3,4-环四次甲基吡唑酮-5*

孙玉善 刘华驥 陳淑华 滕有为**

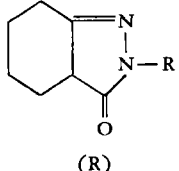
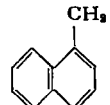
(四川大学化学系)

3,4-环四次甲基吡唑酮-5, 即 4,5,6,7-四氢吡唑酮-3 的 N-烷基和 N-苯基取代物已見于文献^[1-3], 但其 N-芳代烷基衍生物似尚未研究。本工作之目的在于用芳代烷基胂类合成某些 1-芳代烷基-3,4-环四次甲基吡唑酮-5, 并研究其结构及反应性能。按照已知的胂之直接烷基化方法^[4-8]制备苯胂和 α -萘甲基胂。使这两种芳代烷基胂分别与等克分子的环己酮-2-甲酸乙酯发生 Knorr 型縮合^[9], 合成 1-苯基-3,4-环四次甲基吡唑酮-5 (I) 和 1-(α -萘甲基)-3,4-环四次甲基吡唑酮-5 (II)



为与已知同型的 3,4-环四次甲基吡唑酮-5 进行比较, 又制备了 3,4-环四次甲基吡唑酮-5 (III) 及其 1-苯基衍生物 (IV), 并分别测定其紅外光谱(定性結果如表 1)。

表 1 3,4-环四次甲基吡唑酮-5 在近紅外区的若干特征吸收之比較

 (R)	波数, 厘米 ⁻¹				
	3000—2950	2940—2920	2850—2840	2375—2360	1620—1590
H	中	次強	中	弱	強
C ₆ H ₅	弱	次強	中	—	強
C ₆ H ₅ CH ₂	弱	強	中	极弱	強
 CH ₂	中	中	中	极弱	強

[注]所有样品, 均于晶态时, 按透明区, 用石蜡油及全氯丁二烯作成糊状, 借 UR-10 型紅外光谱仪测定。

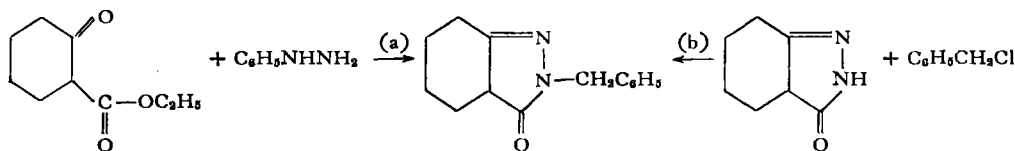
* 一九六二年九月二十四日收到。第五篇見四川大学学报(自然科学)第 3 期, 71 (1960)。

** 現在中国科学院化学研究所工作。

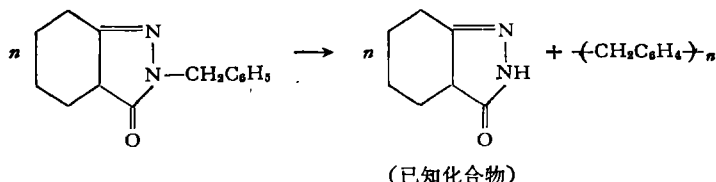
由表 1 可見,这四种 3,4-环四次甲基吡唑酮-5 的吸收頗为相似。这表示化合物 I 和 II 与已知的 III 和 IV 是同型或結構类似的吡唑酮-5 类化合物。

化合物 I 的結構也由不同的合成方法和降解方法得到証証:

1. 合成方法:



2. 降解方法:



按照 1 法,由路綫 (a) 和路綫 (b) 所合成的产品,經純化后,元素分析及熔点均相同,混合熔点亦不降低。可見它們系結構相同。

化合物 III 的苯基化文献中似未报道。我們較詳細地探討这反应的适宜条件。实验証明,在不加溶剂时,将 III 和苯氯共热至 130° 时,反应已經明显开始,不断逸出氯化氢,但在一系列的反应温度 ($130-140^{\circ}$; $150-155^{\circ}$; $155-160^{\circ}$; $165-172^{\circ}$) 和反应時間 (五、六、八小时等) 的条件下,苯基化产物 (I) 的产率都比較低,鮮有超过 32% 者。为改善产率,曾作于一般碱性条件下 (添加苛性鈉或乙醇鈉) 的同型反应的实验,結果仍然不佳。而且更副生若干高熔点的产物。

鉴于某些有机物之烷基化或酰化过程中添加有机弱碱的成功事例,并考虑上述苯基化反应在較緩和的条件下进行可能避免一些副反应,故采用吡啶作介質。实验結果表明,III 与苯氯之克分子比为 1:2.5,反应温度保持于吡啶的沸騰温度时,經回餾八小时后,苯基化产物 (I) 之产率可提高至約 65%。

化合物 I 的降解反应,是在研究 I 于多聚磷酸作用下的反应性能时找到^[10]。已知的降解产物 (III) 的产率可高达 84% 以上。这样便进一步验证 I 的結構。这种降解反应是新型的,而与降解的同时,还发生一种新型的聚合过程,生成以 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 为基本鏈节的高聚物。关于这种降解和聚合反应方面的工作将另文报道。

实 驗 部 份

苯胍和 α -萘甲基胍

均按已知方法^[7,8]制备,前者沸点 $108-109^{\circ}/8$ 毫米 ($109-110^{\circ}/8-9$ 毫米^[7]); 后者沸点 $122-123^{\circ}/8$ 毫米 ($120-121^{\circ}/7$ 毫米^[8])。

1-苯基-3,4-环四次甲基吡唑酮-5 (I)

1. 按路綫 (a) 合成:

在冷水冷却下,逐漸混合等克分子的苯胍和环己酮-2-甲酸乙酯。不断搖动,至腺生

成后,于室温放置一小时。然后于水浴上回馏,約一小时。加入 50% 热乙醇使生成的固体完全溶解,趁热过滤,冷却結晶,抽滤,并用少許乙醚洗滌二、三次,干燥。由 38 克苯肼可得到产品 59 克 (90%)。产品用乙醇重結晶后,熔点为 159—160°。

I 为无色晶体,易溶于乙醇、乙酸;难溶于乙醚和水。与三氯化鉄溶液作用呈現紅色,并能使 Fehling 試液还原。

分析: $C_{14}H_{16}N_2O$

計算值%: N, 12.21

实验值%: N, 12.24, 12.54

2. 按路线 (b) 合成:

(1) 不添加溶剂的直接苯基化: 于附攪拌装置、溫度計、冷凝器和氯化鈣管的三頸瓶中,装入 1.4 克 (0.01 克分子) III 和 3.5 克 (0.025 克分子) 苯氯。于油浴上加热至 140°, 内容物熔化为均相并开始逸出氯化氫。不断攪拌,維持溫度在 165—172° 之間。約八小时后,逸出氯化氫微弱。停止攪拌,繼續加热十至十五分鐘并冷却至室温,加入适量 10% 氫氧化鈉,将所得之粘稠物质溶于稀盐酸。过滤,滤液用乙醚洗滌二、三次以除去剩余之苯氯。于水溶液中加入稀氫氧化鈉至溶液 pH 8—9,析出白色沉淀。靜置二小时,分离,用乙醚洗滌,干燥后得产品 0.75 克 (32%)。于无水乙醇中重結晶后,熔点为 158—160°。

(2) 以吡啶作介质: 于附回馏冷凝器及溫度計的三頸瓶中,装入 1.4 克 (0.01 克分子) III 和 3.4 克 (0.025 克分子) 苯氯及适量的 (約 20 毫升) 吡啶。于油浴上加热至 120° 时,内部开始均匀沸騰。回馏約八小时后,冷却至室温,加入冷水,靜置数小时,析出白色晶体,用乙醚洗滌,干燥后得产品 1.5 克 (65%)。于无水乙醇中重結晶后,熔点为 159—161°。

1-(α -萘甲基)-3, 4-环四次甲基吡唑酮-5 (II)

将等克分子的新蒸餾的 α -萘甲基肼和环己酮-2-甲酸乙酯混合,搖蕩,放置,出現微黃色晶体。将反应物移于水浴上加热回馏一、二小时,至内容物微沸后,停止加热,以冰盐冷却所得油状物。将析出晶体分离,以冷乙醚洗滌二、三次,干燥。由 17.2 克 α -萘甲基肼可得产品 19.4 克 (69%)。产品經用乙醇于 Soxhlet 抽取器内进行抽提,所得之溶液經冷却,便可得到純淨的无色晶体,熔点 194—195°。

II 于常温时不溶于乙醚;难溶于稀酸和稀碱溶液;溶于热醇中。

分析: $C_{18}H_{18}N_2O$

計算值%: C, 77.69; H, 6.52

实验值%: C, 77.39, 77.41; H, 6.55, 6.49

致謝: 紅外光譜測定由中国科学院应用化学研究所代作,元素分析由本校有机化学教研室楊炯淑等同志代作,另有王金其、陈翌清、伍承召同志参加本文中之部分实验工作,謹表謝意。

摘 要

合成两种 1-芳代烷基-3,4-环四次甲基吡唑酮-5,即 1-苯基-(I) 和 1-(α -萘甲基)-3,4-环四次甲基吡唑酮-5 (II)。

这两种 1-芳代烷基吡唑酮-5 的紅外吸收光譜与已知的类似结构的 3,4-环四次甲基吡唑酮-5 和 1-苯基-3,4-环四次甲基吡唑酮-5 的特征吸收之区域和強度相近或符合。

I 的结构也用另一合成方法和降解方法加以确证。

在 3,4-环四次甲基吡唑酮-5 的苯基化反应中, 以吡啶作介质时, 可以避免一些副反应, 而使苯基化产品的产率达 65% (一般烷基化方法进行同型的反应时, 产率仅及 32%)。

在研究 I 于多聚磷酸作用下的化学变化时, 找到一种新型的降解和聚合反应。

参 考 文 献

- [1] W. Dieckmann, *Ann.* **317**, 102 (1909).
- [2] G. deStevens, A. Halamandaris, P. Wenk and L. Dorfman, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 6292 (1959).
- [3] K. V. Auwers, J. Conrad, A. Ernecke and B. Ottens, *Ann.* **469**, 57 (1929).
- [4] A. H. Кост, Р. С. Сагитуллин, *Вестн. МГУ*, № 1, 225 (1959).
- [5] A. H. Кост, 孙玉善, *四川大学学报 (自然科学)* 第 6 期, 47 (1959).
- [6] A. H. Кост, Р. С. Сагитуллин и Сунь Юй-шань (孙玉善), *Ж. общ. хим.* **30**, 3280 (1960).
- [7] 孙玉善、滕有为、陈希颖, *四川大学学报 (自然科学)* 第 2 期, 30 (1960).
- [8] 孙玉善、单书香、谢如刚、刘淑姜、熊玉容, 同上 第 3 期, 71 (1960).
- [9] J. Knorr, *Ber.* **16**, 2597 (1883); **17**, 2057 (1884).
- [10] 孙玉善、刘华骥, 未发表工作。

ХИМИЯ АРАЛКИЛГИДРАЗИНОВ

VI. 1-АРАЛКИЛ-3,4-ЦИКЛОТЕТРАМЕТИЛЕНПИРАЗОЛОНОВ-5

СУНЬ Юй-Шань, ЛЮ Хуа-Цзи, ЧЭНЬ Шу-Хуа, ТЭН Ю-Вэ

(Сычуаньский Университет, Химический Факультет)

Резюме

Синтезированы неописанные в литературе 1-бензил-3,4-циклотетраметиленипирозолон-5 и 1-(α -менафтил)-3,4-циклотетраметиленипирозолон-5. Изучены некоторые их свойства и химические превращения.

На основании снятия спектров поглощения в инфракрасной области и результатов встречного синтеза и деградации можно считать, что строения этих 1-аралкил-3,4-циклотетраметиленипирозолонов-5 определены.

Подробно изучена реакция бензилирования 3,4-циклотетраметиленипирозолон-5. Установлено, что при проведении реакции этого пирозолон-5 с хлористым бензилом в пиридиновой среде можно значительно повышать выход продукта бензилирования. По этому методу был получен 1-бензил-3,4-циклотетраметиленипирозолон-5 с выходом до 65%, а во случае без растворителя выход продукта составил только 32%.

Изучено химическое превращение полученного нами 1-бензил-3,4-циклотетраметиленипирозолон-5 под действием полифосфной кислоты и обнаружена новая реакция деградации и полимеризации. Об этом будут подробно сообщены в других статьях.