

SÍNTESIS DE 3, (5)-CARBOMETOXI-4-HETARILPIRAZOLES A PARTIR DE DERIVADOS DE ALFA, BETA-DESHIDROAMINOACIDOS

M. P. MURILLO VENTOSA
M. A. ROY LÓBEL

Mediante una ayuda a la investigación, concedida por el I.E.R. a la Sta. María Pilar Murillo Ventosa, se ha realizado en el laboratorio de Química Orgánica del C.U.R. bajo la dirección del Dr. D. Miguel Angel Roy Lóbel, el trabajo titulado: «SÍNTESIS DE 3, (5)-CARBOMETOXI-4-HETARILPIRAZOLES A PARTIR DE DERIVADOS DE α , β -DESHIDROAMINOACIDOS».

La síntesis parte de Z-2-benzamido-3-hetaril-2-propenoato de metilo, que reacciona con diazometano (dipolarófilo) y a través de una cicloadición 1,3 dipolar, conduce con regio y estereoespecificidad a las correspondientes 4-hetaril-3-benzamido-3-carbometoxi- Δ^1 -pirazolininas.

Aplicando la teoría de orbitales frontera a esta reacción de cicloadición 1,3 dipolar de diazometano, mediante un método SCF de cálculo semiempírico de orbitales moleculares con el programa MNDO, se da explicación a la regioselectividad observada en la formación de las Δ^1 -pirazolininas.

Las 4-hetaril-3-benzamido-3-carbometoxi- Δ^1 -pirazolininas se aromatizan por acción de trifluoruro de boro a los correspondientes 3, (5)-carbometoxi-4-hetaril pirazoles. En el mecanismo que proponemos, consideramos clave la tautomería $\Delta^1 \rightleftharpoons \Delta^2$ pirazolinina.

Esta reacción constituye un procedimiento nuevo de síntesis de hetarilpirazoles, por lo que hemos estudiado la influencia de la temperatura, disolvente, y relación catalizador/ pirazolinina, sobre el rendimiento de la reacción.

Por hidrólisis básica de los 3, (5)-carbometoxi-4-hetaril pirazoles, hemos obtenido los correspondientes ácidos 4-hetaril pirazol-3, (5)-carboxílicos; y por descarboxilación de éstos, en etilenglicol a 200°C, los 4-hetarilpirazoles correspondientes.