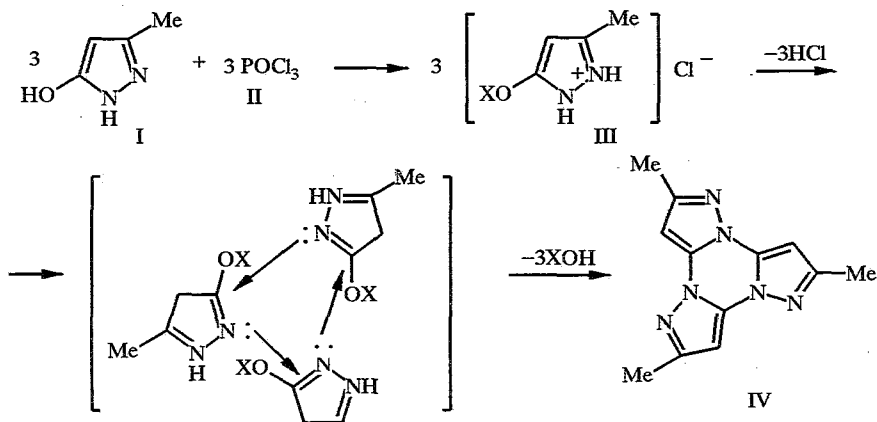


И. И. Грандберг, Н. Л. Нам, В. И. Сорокин

ЕЩЕ РАЗ К ВОПРОСУ О ЦИКЛИЗАЦИИ  
НЕЗАМЕЩЕННЫХ ПО АЗОТУ ПИРАЗОЛОНОВ-5  
В ТРИПИРАЗОЛИЛЕНА

Уточнены экспериментальные данные и заметно улучшены выходы при циклизации пиразолонов-5 в трипиразолилены-1,5 под действием хлорокиси фосфора.

В 1994 г. нами была опубликована статья по циклизации незамещенных по атому азота ядра пиразолонов-5 в трипиразолилены-1,5 [1], однако позднее мы обнаружили краткое сообщение шведских химиков [2], в котором в 1967 г. эта циклизация была описана на примере 3-метилпиразолона-5 с выходом 67%, в то время как нам удалось получить выход только 29%. При дальнейших попытках наработки 3-метил(трипиразолилена-1,5) мы, естественно, попытались воспользоваться методикой, предложенной в работе [2]. Однако все попытки приводили к нулевому выходу. Тогда мы провели более детальное изучение процесса циклизации (см. также работу [1]).



При смешивании пиразолона с хлорокисью фосфора происходит экзотермическая реакция с выделением HCl и образованием соединения III. При смешивании 0,5 моль соединения I с 0,55 моль реагента II температура возрастает до ~70 °С и затем начинает падать. При повторном нагреве в открытом сосуде с испарением избытка хлорокиси II температура медленно повышается до 175 °С (при этом продолжает интенсивно выделяться HCl), а затем наступает экзотермическая реакция с быстрым подъемом температуры смеси до 210 °С. Для более высокого выхода смесь выдерживали при 190 °С еще 3 ч. Если вторая экзотермическая реакция (очевидно, превращение III в IV) не наступает, выход трипиразолилена IV равен нулю. Авторы работы [2] предлагают нагревание с обратным холодильником смеси соединения I и избытка реагента II в ксилоле 12 ч и затем нагревание остатка (после вакуумной отгонки растворителей) с повторным добавлением хлорокиси II. Однако в этом случае смесь нагревается заведомо ниже 130 °С и непонятно, как могла осуществиться вторая стадия процесса. Остается предположить, что при вакуумной отгонке растворителей после первой стадии смесь нагревалась выше 170 °С, хотя этого никак не следует из приведенного эксперимента. Несколько изменив выделение трипиразолиленов, нам удалось заметно повысить их выходы (см. экспериментальную часть) по сравнению с приведенными ранее [1].

При исходных компонентах менее 0,1 моль скачок температуры в экзотермической стадии при 175 °С не всегда заметен, но нагревание до 190 °С необходимо для получения трипиразолиленинов. Ранее [3] мы описали синтез 3,4-триметиленипиразолона-5 в стандартных условиях при кипячении 2-карбэтоксидициклопентанона с гидразингидратом в спирте с уксусной кислотой с высоким выходом. Однако при попытках воспроизвести этот синтез мы получили очень низкие выходы пиразолона (< 10%). Тот же результат получен в реакции без добавления уксусной кислоты при кипячении в спирте. После многократных попыток изменить условия удалось получить устойчивые выходы пиразолона (до 80%) при смешивании эквимольных количеств 2-карбэтоксидициклопентанона и 85% гидразингидрата с последующим нагреванием до 160 °С в смеси с упариванием воды и спирта в открытом сосуде.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Три[3-метилпиразолиленил-1,5].** В круглодонную колбу на 250 мл, помещенную в металлическую баню, засыпают 0,5 моль (49 г) 3-метилпиразолона-5, добавляют 0,1 мл воды и затем частями за 8...10 мин приливают 0,55 моль (52 мл) хлорокиси фосфора. Все необходимо делать под тягой, так как идет очень интенсивное выделение хлористого водорода. Температура реакционной смеси при этом повышается до ~70 °С. Затем смесь медленно нагревают до 100 °С в течение 1 ч, при этом продолжается интенсивное выделение HCl и образуется густой расплав. Часть избыточной POCl<sub>3</sub> отгоняют. После того, как температура в реакционной колбе достигнет 130 °С, интенсивность выделения HCl снижается и смесь начинает окрашиваться в фиолетовый цвет. При 175 °С начинается экзотермическая реакция (в этот момент колбу необходимо вынуть из бани) и температура быстро самопроизвольно повышается до 210 °С. В это же время смесь затвердевает и начинается возгонка трипиразолиленила и 3-метил-5-хлорпиразола, всегда присутствующего в виде примеси. Колбу снова помещают в баню и выдерживают при 190 °С в смеси еще 3 ч. После охлаждения в колбу добавляют 120 мл воды и кипятят 30 мин. Затем смесь переносят в стакан на 1 л, добавляют еще 300 мл воды, нейтрализуют содой и снова кипятят в вытяжном шкафу с упариванием воды и 3-метил-5-хлорпиразола до объема ~250 мл. Смесь охлаждают, отфильтровывают трипиразолиленил, растирают его в ступке и промывают горячими 5% растворами едкого натра, соляной кислоты и водой. Кристаллы тщательно сушат и кипятят с 60 мл смеси гексан—бензол, 6:1, 1 ч с обратным холодильником. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают гексаном (30 мл) и сушат. Получают 16 г (40%) трипиразолиленила с  $T_{пл}$  199...202 °С. Вещество достаточно чисто для последующих работ. Литературные данные:  $T_{пл}$  194...196 °С, выход 29% [1];  $T_{пл}$  205...207 °С [2].

**Три[3,4-диметилпиразолиленил-1,5]** получают аналогично с выходом 54%,  $T_{пл}$  212...214 °С (из уксусной кислоты). Литературные данные: выход 26%,  $T_{пл}$  210...212 °С [1].

**Три[3,4-триметиленипиразолиленил-1,5]** получают аналогично при нагревании в течение 2 ч при 180 °С с выходом 69% (до возгонки).  $T_{пл}$  335...337 °С (очистка возгонкой). Литературные данные: выход 30%,  $T_{пл}$  334...336 °С [3].

**3,4-Триметиленипиразолон-5.** Смешивают 15,6 г (0,1 моль) 2-карбэтоксидициклопентанона с 6,3 г (0,105 моль) 85% гидразингидрата в круглодонной колбе на 100 мл (смесь разогревается до ~50 °С), помещают колбу в металлическую баню и медленно нагревают до 165 °С. Уже при 100 °С начинается энергичное выкипание воды и спирта и смесь постепенно затвердевает. Смесь выдерживают при 165 °С в бане 2 ч, охлаждают, кипятят с обратным холодильником с 20 мл метанола 1 ч, охлаждают до 5...10 °С и отфильтровывают кристаллы пиразолона. Получают 9,8 г (79%),  $T_{пл}$  267...268 °С [3].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грандберг И. И., Нам Н. Л. // ХГС. — 1994. — № 5. — С. 616.
2. Björkqvist Bo, Helgstrand E., Stjernstrom N. E. // Acta chem. scand. — 1967. — Vol. 21. — P. 2295.
3. Нам Н. Л., Грандберг И. И., Шишкин О. В. // ХГС. — 1996. — № 7. — С. 925.