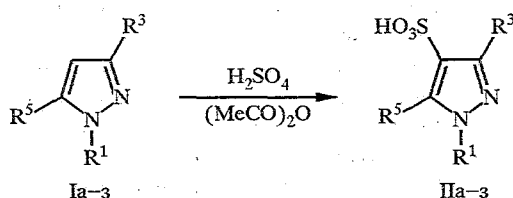


И. И. Грандберг, Н. Л. Нам, В. И. Сорокин

НОВЫЙ МЕТОД СУЛЬФИРОВАНИЯ ПИРАЗОЛОВ

Найдено, что пиразолы легко сульфатируются концентрированной серной кислотой в уксусном ангидриде в положение 4.

Ранее в работе [1] нами было показано, что пиразолы со свободным положением 4 ядра можно ацилировать в положение 4 при кипячении с ангидридами или хлорангидридами кислот и каталитическом действии концентрированной серной кислоты (0,2 моля на моль пиразола). Воспроизведя эту реакцию с 1-фенил-3,5-диметилпиразолом (Iв) и уксусным ангидридом, мы случайно задержали фазу нагревания на час и заметили выпадение осадка, который сначала приняли за сульфат пиразола. Однако поскольку, растворяясь в воде, он не выделяет пиразола при подщелачивании, очевидно, что осадок является сульфокислотой, а вопрос о месте вхождения сульфогруппы легко был решен анализом спектра ПМР. В нем отсутствовал сигнал протона в положении 4 пиразольного ядра около 6 м. д. [2] (табл. 2). Мультиплет ароматических протонов интенсивностью в 5 протонов был характерен для монозамещенного фенила, а не 1,4-дизамещенного (см. табл. 2). Кроме того, растворимость и константы полученной 1-фенил-3,5-диметилпиразолсульфокислоты IIв не совпадали с таковыми для известного 1-(4-сульфопенил)-3,5-диметилпиразола [3]. Косвенным подтверждением вступления сульфогруппы именно в пиразольное ядро являлось и легкое вхождение сульфогруппы в молекулу 1-*n*-нитрофенил-3,5-диметилпиразола (Iж), так как в этом случае сульфирование в фенильное ядро происходить не могло.



Реакция легко проходила для любых пиразолов, кроме 1,3,5-трифенилпиразола и 3-метил-5-этоксипиразола. В этих случаях осадок сульфокислоты не выпадал. Однако, с нашей точки зрения, это связано просто с хорошей растворимостью соответствующих сульфокислот в реакционной смеси. В случае 3,5-дифенилпиразола выпавший осадок оказался сульфатом 3,5-дифенилпиразола с $T_{\text{пл}}$ 225 °С, регенерирующим 3,5-дифенилпиразол после обработки аммиаком. Даже длительное (6 ч) нагревание при 140 °С не приводило к сульфированию. Роль уксусного ангидрида в этой реакции, очевидно, сводится к удалению выделяющейся при сульфировании воды. Для уверенности в протекании реакции нами рекомендовано в общей методике кратковременное нагревание, однако при необходимости им можно пренебречь.

Найденный метод имеет заметные преимущества перед хорошо известными методиками, предлагающими многочасовое нагревание пиразолов в олеуме при температуре выше 100 °С [4, 5, 6] с последующим сложным выделением свободной сульфокислоты.

Таблица 1

Выходы и константы сульфокислот пиразольного ряда

Соединение	R ¹	R ³	R ⁵	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		T _{пл} , °C	ИК спектр, см ⁻¹	УФ спектр, λ _{max} , нм (lg ε)	Выход, %
					С	Н				
IIa	H	CH ₃	CH ₃	C ₅ H ₉ N ₂ O ₃ S	<u>33,72</u> 34,09	<u>5,09</u> 4,55	342...344	1563	214 (4,06)	60,2
IIб	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₃ S	<u>37,24</u> 37,89	<u>5,53</u> 5,26	326...328	1565	216 (4,04)	66
IIв	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₁₁ H ₁₃ N ₂ O ₃ S	<u>51,98</u> 52,38	<u>4,97</u> 4,76	346...348 (разл.)	1592	247 (4,24)	87
IIг	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₃	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ S	<u>53,70</u> 54,14	<u>5,55</u> 5,26	240...241	1575	<u>202</u> (4,08)* 215 (3,28) 251 (2,26) 257 (2,32)	62
IIд	C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₂ O ₃ S	<u>44,21</u> 43,96	<u>3,61</u> 3,30	270...271	1555	<u>207</u> (4,30) 241 (4,16)	93
IIе	C ₆ H ₅ * ²	CH ₃	OC ₂ H ₅	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₄ S	<u>50,76</u> 51,06	<u>5,13</u> 4,94	156...158	1553	242 (4,13)	79
IIж	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	Cl	C ₁₀ H ₉ ClN ₃ O ₅ S	<u>37,29</u> 37,74	<u>2,88</u> 2,52	313...315	1560	213 (4,28) 292 (4,19)	96
IIз	H	CH ₃	Cl	C ₄ H ₆ ClN ₂ O ₃ S	<u>23,90</u> 24,36	<u>2,97</u> 2,54	269...270	1580	244 (4,08)	39

* λ_{max} 202 — перегиб.
 *2 Реакция проведена без нагревания.

Спектры ПМР сульфокислот пиразольного ряда, δ , м. д.

Соединение	R^1	R^3 , с	R^5 , с
Па	—	2,28	2,28
Пб	3,78 (с)	2,31	2,26
Пв	7,24...7,42 м	2,28	2,23
Пг	CH ₂ (с), 5,32 (2H, с), 7,21...7,47 (м)	2,45	2,31
Пд	7,35...7,47 (м)	2,27	—
Пе	7,51...7,71 (м)	2,36	1,26 (т, $J = 6$ Гц), 4,44 (кв, $J = 6$ Гц)
Пж	8,37, 7,88 (AB-сист., $J = 7$ Гц)	2,37	—
Пз	—	2,48	—

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Perkin-Elmer 577 в таблетках KCl. УФ спектры сняты в спирте на спектрофотометре Spesord M-40. Спектры ПМР зарегистрированы на приборе Bruker WM-250 в DMSO-D₆.

Общая методика сульфирования пиразолов. К 0,15 моль свежеперегнанного уксусного ангидрида при перемешивании добавляют 0,1 моль 96% H₂SO₄; после охлаждения эту смесь добавляют по каплям при перемешивании к смеси 0,1 моль пиразола и 5 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную массу оставляют на трое суток без доступа влаги, затем кипятят на масляной бане 0,5 ч и оставляют еще на сутки без доступа влаги в холодильнике. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают сухим бензолом и сушат в вакуум-эксихаторе над P₂O₅.

Выходы и константы приведены в табл. 1, данные спектров ПМР — в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грандберг И. И., Табак С. В., Боброва Н. И., Кост А. Н., Васина Л. Г. // ХГС. — 1965. — № 3. — С. 407.
2. Tensmeyer L., Ainsworth C. // J. Org. Chem. — 1966. — Vol. 31. — P. 1878.
3. Claisen L., Roosen P. // Ann. — 1893. — Bd 278. — S. 297.
4. Knorr L. // Ann. — 1894. — Bd 279. — S. 237.
5. Buchner E., Fritsche M., Papendieck A., Witter H. // Ann. — 1893. — Bd 273. — S. 214.
6. Knorr L. // Ber. — 1895. — Bd 28. — S. 688.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева, Москва 127550

Поступило в редакцию 20.12.96