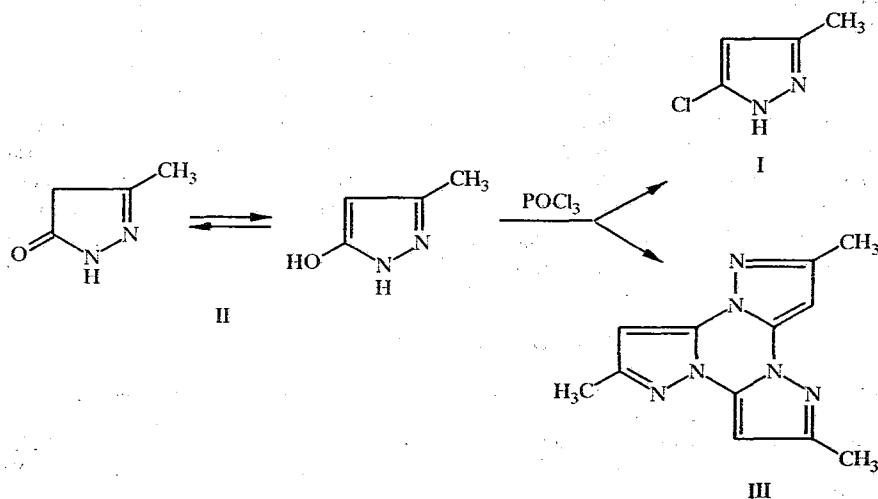


И. И. Грандберг, Н. Л. Нам

**НОВЫЙ ТИП КОНДЕНСАЦИИ
НЕЗАМЕЩЕННЫХ ПО АЗОТУ ПИРАЗОЛОНОВ-5**

Взаимодействием незамещенных по атому азота пиразолонов-5 с эквивалентным количеством POCl_3 в открытых сосудах наряду с 5-хлорпроизводными (реакция Михаэлиса) с удовлетворительными выходами получены трипиразолилены-1,5.

При попытке упростить метод получения 3-метил-5-хлорпиразола (I) действием POCl_3 на 3-метилпиразолон-5 (II) [1] мы провели реакцию не в запаянной трубке, а в открытом сосуде при температуре бани 160°C . В результате кроме ожидаемого соединения I мы получили вещество III, значительно хуже растворимое в смеси бензол—гексан. Соединение III содержало, по данным элементного анализа, только C, H, и N и отвечало брутто-формуле $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_x$. Масс-спектрометрическое определение молекулярной массы дало величину 240, таким образом, $x = 3$ и брутто-формула имеет вид $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_6$. В спектре ПМР, зарегистрированном в CF_3COOH , присутствовало два сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 3 : 1 и химическими сдвигами 2,56 и 6,60 м. д. соответственно, что свидетельствует о симметричной структуре тримера. По сравнению с 3-метилпиразолом (2,14 и 6,05 м. д. [2]) обнаруживается аномально сильный сдвиг сигнала как протона в положении 4 (0,55), так и протонов группы CH_3 (0,42 м. д.) в слабые поля, что не может быть объяснено просто протонированием молекулы в условиях записи спектра ПМР, что свидетельствует о более высокой степени ароматичности соединения III по сравнению с пиразолом. Полученные значения pK_a1 и pK_a2 , равные соответственно $-2,48 \pm 0,16$ и $-4,88 \pm 0,30$ (определено спектрофотометрически), свидетельствуют о слабословных свойствах соединения III. Таким образом, вся имеющаяся информация позволила предложить следующую структуру соединения III.



По аналогии с тривиальным названием «трифенилен» мы предлагаем для ядра соединения III название «трипиразолилен-1,5». При сохранении своей нумерации в пиразольных ядрах соединение III должно быть названо:

Выходы и константы пиразолонов-5

Пиразолон-5	Исходный β -кетосфир	$T_{пл}^{\circ}, ^{\circ}C$	Выход, %	Литература
3-Метил	Ацетоуксусный	214*	85	[7]
3,4-Диметил	Метилацетоуксусный	267	64	[8]
3-Метил-4-этил	Этилацетоуксусный	226* ²	67	[9]
3-Метил-4-изопропил	Изопропилацетоуксусный	183	71	
3,4-Тетраметилен	<i>o</i> -Карбэтоксипирологексанон	285	82	[10]
3-Фенил	Бензоилуксусный	235	75	[11]

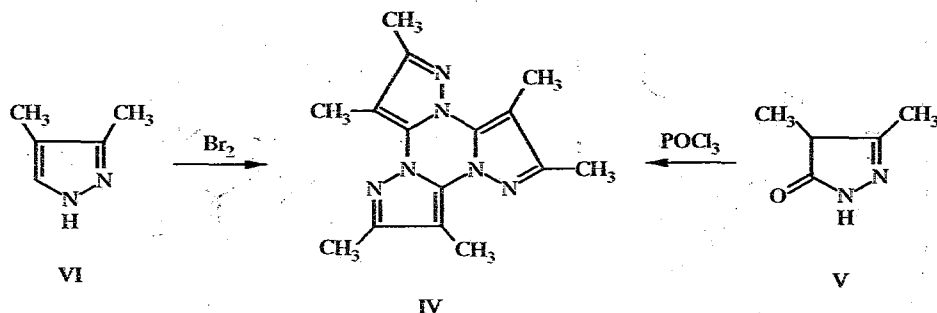
* В запяном капилляре.

² Литературные данные $T_{пл}$ 195 °C [9].

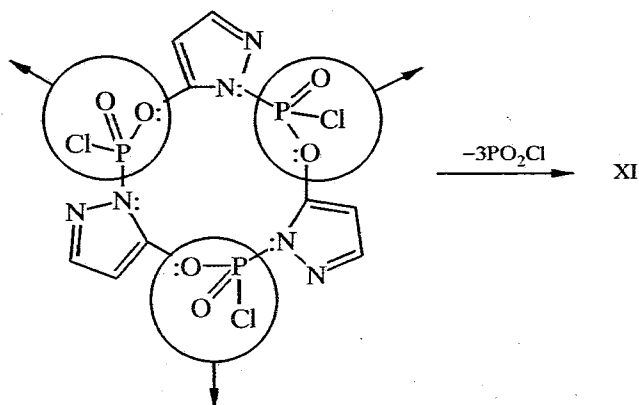
три(3-метилпиразолил)-1,5). ИК спектр соединения III содержит интенсивную полосу в области 1625 см^{-1} , характеризующую колебания общей сопряженной системы четырех циклов: триазинового и трех пиразольных (3-метилпиразол в области 1595 см^{-1} отличается низкой интенсивностью поглощения [3]). Более низкая основность соединения III по сравнению с основностью 3-метилпиразола (на 4,5 порядка) свидетельствует о том, что значительная часть π -электронной плотности смещена в триазиновый цикл. В УФ спектре присутствует интенсивный максимум поглощения при 239 нм ($\lg \epsilon$ 4,69), свидетельствующий об общей сопряженной системе, так как сам пиразол имеет К-полосу поглощения при 210 нм ($\lg \epsilon$ 3,5) [4]. Каждый атом С и N триазинового цикла имеет по одному общему с ядром пиразола π -электрону, каждый из которых принадлежал пиразолу. За счет объединения электронной плотности пиразольных ядер p -пара электронов атома азота N(2), пиразольного ядра смещена в пиразольный цикл, что и вызывает резкое снижение основности.

Так как в описанном выше эксперименте выход соединения III составил только 10%, а выход соединения I — 6%, были предприняты попытки улучшить выход тримера III за счет изменения условий реакции. Использование SOCl_2 , PCl_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ и полифосфорной кислоты вместо POCl_3 не приводило к образованию соединения III вообще. Использование растворителей (тетралин, хлорбензол) приводило к сильному загрязнению реакционной смеси. Добавки P_2O_5 и KCl понижали выход, к тому же результату приводило снижение количества POCl_3 с эквиволярного до полуэквиволярного или повышение до 2 моль. Выход был заметно лучше при использовании технической POCl_3 вместо свежеперегнанной. Оптимальными условиями реакции оказались: эквиволярное соотношение пиразолона и POCl_3 и нагревание при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 ч.

Структура подобного типа — три(3,4-диметилпиразолил)-1,5) (IV) была получена ранее [5] при окислении бромом 3,4-диметилпиразола (VI), но без строгих доказательств строения.



При участии трех молекул образуется замкнутая устойчивая ароматическая система трипирозолилена-1,5 XI. Возможно, что процесс идет через образование циклического фосфорного амидоэфира XII, содержащего три остатка $POCl_2$ и три молекулы 5-оксипиразола (пиразол может выступать и в протонированной форме), который распадается с выделением трех молекул PO_2Cl и образованием соединения XI.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на приборе Perkin-Elmer-577 в таблетках KCl, УФ спектры — на приборе Srescord M-40 в спирте. Спектры ПМР зарегистрированы на приборе Tesla BS-497 (100 МГц) в CF_3COOH . Масс-спектры получены на приборе MAT HS Q 30 в условиях прямого ввода образца в ионный источник.

Общая методика синтеза незамещенных по азоту пиразолонов-5. К смеси 0,5 моль свежеперегнанного β -кетозэфира, 50 мл метанола и 6 мл уксусной кислоты прибавляют по частям 50...85% раствор гидразингидрата, содержащего 0,5 моль гидразина. После окончания бурной реакции смесь нагревают ($\sim 100^\circ C$) 1 ч и охлаждают. Кристаллы пиразолона отфильтровывают и кипятят 30 мин с 50 мл метанола, охлаждают и отфильтровывают кристаллы пиразолона. После сушки препарат достаточно чист для последующей циклизации. Выходы и характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1. Все пиразолоны из табл. 1 — известные соедине-

Т а б л и ц а 2

Выходы и константы трипирозолиленов-1,5

Заместители в пиразольном ядре трипирозолиленов-1,5	Брутто-формула	$T_{пл}^*$, °C (растворитель)	ИК спектр, ν , cm^{-1}	УФ спектр, λ_{max} (lgε)	Выход, %
3-Метил	$C_{12}H_{12}N_6$	194...196 (бензол—гексан, 1 : 6)	1625, 3060	214 (3,84) 239 (4,69)	29
3,4-Диметил	$C_{15}H_{18}N_6$	210...212 (уксусная кислота)	1638, 2990	244 (4,34)	26
3-Метил-4-этил	$C_{18}H_{24}N_6$	148...150 (уксусная кислота)	1635, 2980	244 (4,67) 256 (4,58)	41
3-Метил-4-изопропил	$C_{21}H_{30}N_6$	168...170 (уксусная кислота)	1630, 2940	244 (4,90) 256 (4,81)	36
3-Фенил	$C_{27}H_{18}N_6$	250...252 (толуол)	1625	276 (4,58) 282 (4,54)	25
3,4-Тетраметилен	$C_{21}H_{24}N_6$	304...306 (толуол)	1647, 2980	239 (4,39) 263 (3,96)	66

* В запаянном капилляре.

ния, кроме 3-метил-4-изопропилпиразолона-5, элементный анализ на С, Н, N для него дал хорошие результаты. ИК спектр: 1598 см^{-1} ; УФ спектр: $\lambda_{\text{max}} 230, 250$ (ϵ 3,56; 3,66).

Общая методика синтеза трипиразолилсенов-1,5. К 0,1 моль сухого пиразолона прибавляют 0,11 моль (16,9 г, 10,1 мл) технического POCl_3 . Сразу начинается энергичное выделение HCl и слабое разогревание. Реакционную смесь нагревают 5 ч при температуре бани 200°C . В процессе нагревания выделение HCl замедляется и начинают возгоняться кристаллы трипиразолилсена. После охлаждения до $60\text{--}70^\circ$ к реакционной смеси по частям добавляют 50 мл воды, а после окончания бурной реакции 20% раствор NaOH до pH 8...9. Затем содержимое колбы нагревают до кипения и охлаждают. Кристаллическую массу отделяют и кипятят 30 мин с 30 мл воды, охлаждают, отфильтровывают кристаллическую массу сырого трипиразолилсена и промывают водой. Затем кипятят с 20 мл гексана, охлаждают, отфильтровывают кристаллы и далее очищают их кристаллизацией, выходы и константы приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Michaelis A., Lachwitz A. // Ber. — 1910. — Bd 43. — S. 2106.*
2. *Быстров В. Ф., Грандберг И. И., Шарова Г. И. // ЖОХ. — 1965. — № 35. — С. 293.*
3. *Zerbi G., Alberti C. // Spectrochim. Acta. — 1962. — N 18. — P. 407.*
4. *Brande E // Chem. Soc. — 1945. — Vol. 42. — P. 105.*
5. *Huttel R., Wagner H., Jochum P. // Ann. — 1955. — Bd 593. — S. 179.*
6. *Минкин В. И., Дорофеев Г. Н. // Усп. химии. — 1960. — Т. 29. — С. 1301.*
7. *Knorr L. // Ber. — 1896. — Bd 29. — S. 254.*
8. *Wolff L. // Ber. — 1904. — Bd 37. — S. 2833.*
9. *Loequin R. // Bull. soc. chim. France. — 1904. — N 31. — P. 593.*
10. *Diekmann W. // Ann. — 1901. — Bd 317. — S. 104.*
11. *Michaelis A. // Ann. — 1907. — Bd 352. — S. 158.*

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

Поступило в редакцию 10.01.94