

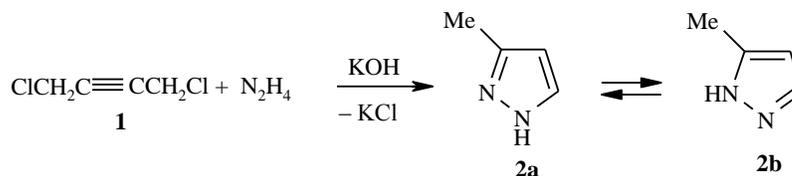
## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

### НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛА

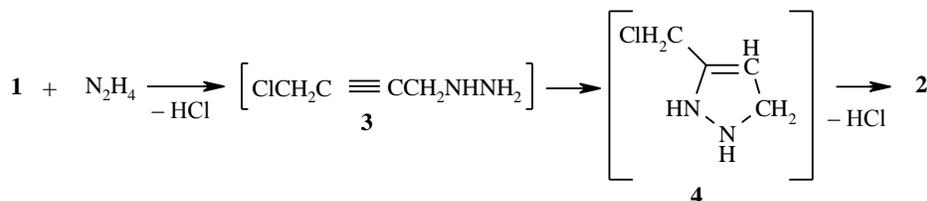
**Ключевые слова:** гидразин, 1,4-дихлорбутин-2, метилпиразол.

Производные пиразола лежат в основе многих лекарственных препаратов, пестицидов, красителей, аналитических реагентов и других практически ценных веществ [1]. Наиболее важные методы синтеза пиразолов основаны на конденсации гидразинов с 1,3-дикарбонильными соединениями, винилоксосоединениями или их предшественниками и производными [1, 2].

Нами обнаружено, что реакция 1,4-дихлорбутина-2 **1** с гидразином в присутствии гидроксида калия приводит к 3(5)-метилпиразолу **2** (43%, выход не оптимизирован).



Формирование молекулы пиразола **2** осуществляется, по-видимому, путем замещения одного атома хлора в дихлориде **1** на остаток гидразина, второй атом хлора подвергается восстановительному замещению. Промежуточные производные гидразина **3** и пиразолин **4** зафиксировать в реакционной среде не удалось.



Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  снимали на радиоспектрометре Bruker DPX 400 (400 и 106 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ , стандарт ГМДС; масс-спектр – на приборе Shimadzu GCMS-QP5050A, 70 эВ.

**3(5)-Метилпиразол 2.** В раствор 4.5 г (75 ммоль) KOH в 30 мл гидразин-гидрата при 25 °С вводят 7.0 г (57 ммоль) дихлорида **1**. Реакционную смесь перемешивают 1 ч при 40–50 °С, охлаждают, экстрагируют дихлорметаном. После удаления растворителя получают 2.0 г 3(5)-метилпиразола **2**, т. кип. 74–76 °С (4.5 мм рт. ст.) (204–205 °С (752 мм рт. ст.) [3]). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц.), наблюдаются усредненные сигналы двух таутомерных форм **2a** и **2b**: 2.25 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6.00 (1H, д, H-4); 7.43 [1H, д,  $^3J_{3,4} = 1.5$ , H-5(3)]. Сигнал протона NH в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  не детектируется вследствие большого уширения, связанного с таутомерным переходом. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д., состоит из двух узких сигналов 11.52 ( $\text{CH}_3$ ) и 103.89 (C-4) и двух широких 134.41 [C-5(3)] и 142.80 [C-3(5)]. Уширение последних двух сигналов углерода связано с большей разницей в химических сдвигах этих ядер в обменивающихся таутомерах. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 82  $[\text{M}]^+$  (41.8), 81  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (27.6), 67  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  (1.0), 54  $[\text{M}-\text{N}_2]^{++}$  (11.7), 53  $[\text{C}_4\text{H}_5]^+$  (4.7).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1985, т. 8, 752 с.
2. В. И. Иванский, *Химия гетероциклических соединений*, Высшая школа, Москва, 1978.

3. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, *Изв. АН СССР, ОХН*, 350 (1950).

**Е. П. Леванова\*, В. А. Грабельных, К. А. Волкова,  
Н. В. Руссавская, Л. В. Клыба, А. И. Албанов, Н. А. Корчевин**

*Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
Иркутск, 664033, Россия  
e-mail: [venk@irioch.irk.ru](mailto:venk@irioch.irk.ru)*

*Поступило 30.04.2009*