

колебания группы NH в этой области не удалось обнаружить даже в растворах (CCl<sub>4</sub>) при концентрациях, полностью исключающих межмолекулярную водородную связь.

Z-2-(2-Бензоил-1-фенилэтенил)-5-фенилпиррол (IIIa),  $T_{пл}$  148...149 °C (метанол). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 6,35 (1H, д. д, 3-Н пиррольного кольца); 6,67 (1H, с, CH=); 6,71 (1H, д. д, 4-Н пиррольного цикла); 7,32 (1H, м, *n*-протон 5-Ph); 7,4...7,5 (8H, м, *m*- и *n*-протоны бензольных колец); 7,5...7,6 (2H, м, *o*-протоны 1-Ph); 7,85 (2H, м, *o*-протоны 5-Ph); 8,03 (2H, м, *o*-протоны C<sub>6</sub>Ph); 14,8 м. д. (1H, уш. с, N—H). УФ спектр (ацетонитрил),  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 290 (4,48), 459 нм (4,37). Найдено, %: С 85,88; Н 5,43; N 3,99. C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>NO. Вычислено, %: С 85,93; Н 5,48; N 4,01.

Z-2-(1-Фенил-2-фурилэтенил)-5-фенилпиррол (IIIб),  $T_{пл}$  187...187,5 °C (хлороформ). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 6,32 (1H, д. д, 3-Н пиррольного кольца); 6,54 (1H, д. д, 4-Н фуранового цикла); 6,58 (1H, с, CH=); 6,70 (1H, д. д, 4-Н пиррольного кольца); 7,26 (1H, д. д, 3-Н фуранового цикла); 7,30 (1H, м, *n*-протон 5-Ph); 7,4...7,5 (7H, м, 1-Ph и *m*-протоны 5-Ph); 7,60 (1H, д. д, 5-Н фуранового цикла); 7,83 (2H, м, *o*-протоны 5-Ph); 14,73 м. д. (1H, уш. с, NH). УФ спектр (ацетонитрил),  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ): 296,3(4,48), 468 нм (4,45). Найдено, %: С 81,01; Н 5,04; N 4,09. C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 81,40; Н 5,05; N 4,13.

Z-2-(2-Теноил-1-фенилэтенил)-5-фенилпиррол (IIIв),  $T_{пл}$  178...178,5 °C (хлороформ). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 6,30 (1H, д. д, 3-Н пиррольного кольца); 6,58 (1H, с, CH=); 6,67 (1H, д. д, 4-Н пиррольного кольца); 7,11 (1H, д. д, 4-Н тиафенового кольца); 7,31 (1H, м, *n*-протон 5-Ph); 7,4...7,5 (7H, м, 1-Ph и *m*-протоны 5-Ph); 7,60 (1H, д. д, 5-Н тиафенового кольца); 7,75 (1H, д. д, 3-Н тиафенового кольца); 7,81 (2H, м, *o*-протоны 5-Ph); 14,7 м. д. (1H, уш. с, N—H). УФ спектр (ацетонитрил),  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ): 267(4,20), 301(4,50), 469 нм (4,44). Найдено, %: С 77,78; Н 4,77; N 3,72; S 8,85. C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>NOS. Вычислено, %: С 77,72; Н 4,78; N 3,94; S 9,02.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trofimov B. A., Stepanova Z. V., Sobenina L. N., Ushakov I. A., Elokhina V. N., Mikhaleva A. I., Vaku'skaya T. I., Toryashinova D. S. D. // Mendeleev Commun. — 1998. — N 3. — P. 119.

Б. А. Трофимов, З. В. Степанова, Л. Н. Собенина,  
А. И. Михалева, И. А. Ушаков, Д. С. Д. Торяшинова

Институт химии СО РАН,  
Иркутск 664033, Россия  
e-mail: bat@acet.irkutsk.su

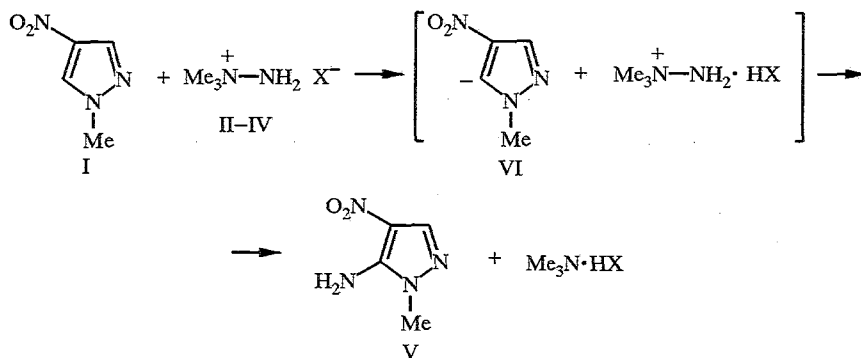
Поступило в редакцию 25.05.99

#### ВИКАРИОЗНОЕ С-АМИНИРОВАНИЕ 1-МЕТИЛ-4-НИТРОПИРАЗОЛА

Аминонитропиразолы благодаря высокой реакционной способности находят широкое применение в органической химии. Известно несколько способов получения этих соединений. 3-Амино-4-нитропиразол получен с выходом 87% перегруппировкой Гофмана 4-нитропиразол-3-карбоксамид при 50...55 °C [1] или обработкой 3(5)-ацетамин-4-нитропиразола 20% HCl [2]. 5-Амино-3-нитропиразол образуется при восстановлении 3,5-динитропиразола гидразином в присутствии FeCl<sub>3</sub>. 5-Амино-1-метил-4-нитропиразол получен нагреванием при 190 °C 5-бром-1-метил-4-нитропиразола с водным аммиаком в автоклаве [4] или нитрованием 5-амино-1-метилпиразола смесью серной и азотной кислот [5]. Известно также N-аминирование замещенных 3-, 4- и 5-нитропиразолов гидросиламино-О-сульфоновой кислотой в водно-щелочном растворе [6].

Сведения о викариозном нуклеофильном замещении водорода у атомов углерода пиразольного цикла в литературе отсутствуют.

Нами установлено, что 1-метил-4-нитропиразол (I) в мягких условиях (ДМСО, 20 °С) в присутствии сухого метилата натрия или *трет*-бутилата калия при обработке 1,1,1-триметилгидразинийгалогенидами (II—IV) образует с выходом 15...20% 5-амино-1-метил-4-нитропиразол (V). Ранее подобная реакция была с успехом использована для получения аминонитробензолов [7].



II X = Cl; III X = Br; IV X = I

Реакция 1-метил-4-нитропиразола с 1,1,1-триметилгидразинийгалогенидами (II—IV) включает, вероятно, промежуточное образование пиразолил-аниона VI в результате депротонирования у атома С(5) пиразольного цикла. 1-Метил-3-нитропиразол с иодидом IV в указанных выше условиях не взаимодействует и из реакционной смеси возвращается исходный 1-метил-3-нитропиразол.

Селективность процесса викариозного аминирования 1-метил-4-нитропиразола I (замещение атома водорода в положении 5 пиразольного цикла) можно объяснить распределением зарядов на атомах углерода пиразольного цикла. Выполненные в базисе 6-31\* G *ab initio* расчеты показали, что в 1-метил-4-нитропиразоле I положительный заряд (+0,159) максимален в положении 5 и существенно меньше (+0,095) в положении 3. Расчет показал, что атом С(4) в 1-метил-3-нитропиразоле имеет отрицательный заряд (-0,316), а атом С(5) — положительный (+0,081), причем значительно меньший, чем у атома С(5) в 1-метил-4-нитропиразоле I. Это, вероятно, и является причиной неактивности 1-метил-3-нитропиразола в реакции викариозного аминирования.

5-Амино-1-метил-4-нитропиразол (V). К раствору 5 г (0,039 моль) 1-метил-4-нитропиразола в 60 мл абсолютного ДМСО медленно при перемешивании добавляют 8,28 г (0,041 моль) триметилгидразинийиодида IV, перемешивают при 20 °С до полного растворения и добавляют 4,43 г (0,082 моль) сухого метилата натрия. Через 5...7 мин появляется интенсивное красное окрашивание реакционной смеси. Перемешивают при 20 °С 40 ч, выливают в лед, подкисляют до pH 3,0 10% раствором HCl. Выпавший осадок пиразола V отфильтровывают, фильтрат трижды экстрагируют этилацетатом. Этилацетатный раствор обрабатывают раствором хлористого аммония, водой и сушат MgSO<sub>4</sub>. Этилацетат отгоняют под вакуумом, остаток объединяют с ранее полученным пиразолом V и перекристаллизовывают из метанола, затем из горячей воды. Получают 1,1 г (20%) V, T<sub>пл</sub> 264...266 °С. По литературным данным [5], T<sub>пл</sub> 265 °С.

При использовании *трет*-бутилата калия выход пиразола V не меняется.

ИК спектр (KBr): 3430 (ν<sub>NH2</sub>); 3125 (ν<sub>CH</sub> кольца); 1640 (δ<sub>NH2</sub>); 1580 (ν<sub>C=N</sub> в цикле); 1520 (ν<sub>NO2</sub>); 1210 (δ<sub>CH</sub> кольца). Спектр ПМР (ДМСО-D<sub>6</sub>): 3,56 (3H, с, Me); 7,38 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 7,84 м. д. (1H, с, C(3)H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-D<sub>6</sub>): 35,04 (CH<sub>3</sub>); 117,84 (C<sub>(4)</sub>); 134,37 (C<sub>(3)</sub>); 146,01 м. д. (C<sub>(5)</sub>). Масс-спектр, m/z: 142 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 33,76; H 4,30; N 39,29. Вычислено, %: C 33,80; H 4,22; N 39,43.

Аналогично проведены реакции пиразола I с 1,1,1-триметилгидразинийхлоридом (II) и -бромидом (III). Выходы 5-аминопиразола V 12 и 13% соответственно. Выделить непрореагировавший 1-метил-4-нитропиразол I или какие-либо другие продукты реакции не удается, так как происходит сильное осмоление реакционной смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 98-03-32899 РФФИ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевелев С. А., Виноградов В. М., Далингер И. Л., Черкасова Т. И. // Изв. АН. Сер. хим. — 1993. — Т. 11. — С. 1945.
2. Dorm H., Dilcher H. // Lieb. Ann. Chem. — 1967. — Bd 707. — S. 141.
3. Шевелев С. А., Далингер И. Л. // ЖОрХ. — 1998. — Т. 34. — С. 1127.
4. Перевалов В. П., Барышненкова Л. И., Андреева М. А., Манаев Ю. А., Денисова И. А., Степанов Б. И., Серая В. И. // ХГС. — 1983. — № 12. — С. 1672.
5. Khan M. A., Lynch B. M. // Can. J. Chem. — 1971. — Vol. 49. — P. 3566.
6. Vinogradov V. M., Dalinger I. L., Shevelev S. A. // Mendeleev Commun. — 1993. — N 3. — P. 111.
7. Pagoria P. F., Mitchel A. R., Schmidt R. D. // J. Org. Chem. — 1996. — Vol. 61. — P. 2934.

В. А. Лопырев, В. Н. Елохина, О. В. Крылова,  
А. С. Нахманович, Л. И. Ларина, М. С. Сорокин,  
А. И. Вокин

Иркутский институт химии СО РАН,  
Иркутск 664033, Россия  
e-mail: admin@irioc.irk.ru

Поступило в редакцию 21.04.99

ХГС. — 1999. — № 9. — С. 1254

#### СИНТЕЗ

#### 4-МЕТИЛТИО-2-ОКСО-5-ЦИАНОПИРИДИН-6(1H)-ТИОЛАТА НАТРИЯ И ЕГО АЛКИЛИРОВАНИЕ

Ранее кислота Мелдрума была использована нами для синтеза серосодержащих частично гидрированных пиридонов [1—3]. В данном письме сообщается о возможности получения негидрированных пиридонов взаимодействием ди(метилтио)метиленазещенного кислоты Мелдрума I с цианотиоацетамидом (II) при кипячении в этаноле в присутствии этилата натрия. Синтезированный пиридин-2-тиолат натрия (III) алкилированием иодистым метилом был превращен в соответствующий сульфид IV.

