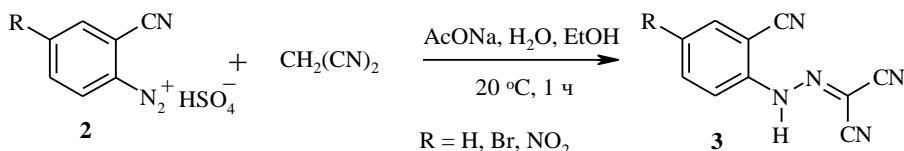


СИНТЕЗ НОВЫХ 4-(2-ЦИАНОАРИЛАЗО)-3,5-ДИАМИНО-ПИРАЗОЛОВ

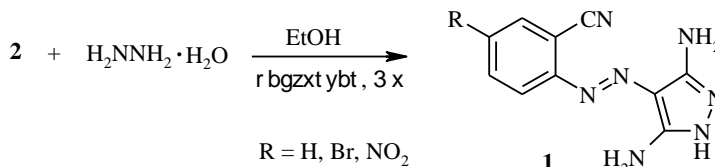
Ключевые слова: арилгидразоны динитрила мезоксалевой кислоты, би- сульфаты 2-цианоарилдiazониев, 4-(2-цианоарилазо)-3,5-диаминопиразолы, циклоконденсация.

Впервые синтезированы 4-(2-цианоарилазо)-3,5-диаминопиразолы **1**, содержащие в бензольном ядре в положениях 1 и 2 азо- и цианогруппу, а в положении 4 – атом брома или нитрогруппу. Такие соединения могут служить ценными исходными веществами в синтезах соединений ароматического и гетероциклического рядов.

С целью получения исходных веществ для соединений **1** бисульфаты 2-цианоарилдiazониев **2**, полученные обработкой 3-гидразонов изатина и его 5-бром- или 5-нитропроизводного нитрозилсерной кислотой [1], были введены *in situ* в реакцию конденсации с динитрилом малоновой кислоты. С выходами 67–84% получены (2-цианоарил)гидразоны динитрила мезоксалевой кислоты **3**.



Гидразоны **3** легко вступают в реакцию циклоконденсации с гидразин- гидратом и с выходами 54.5–78% приводят к 4-(2-цианоарилазо)-3,5-ди- аминопиразолам **1**.



(2-Цианофенил)гидразон динитрила мезоксалевой кислоты 3 (R = H). Суспензию бисульфата 2-цианофенилдiazония **2** (R = H), полученную из 1 г (0.0062 моль) 3-гидразона изатина [1], выливают на смесь 50 мл воды и 50 г льда. К образовавшейся смеси при перемешивании и охлаждении льдом приливают раствор 0.41 г (0.0063 моль) динитрила малоновой кислоты в 10 мл спирта, продолжая перемешивание, добавляют раствор 10 г ацетата натрия в 50 мл воды. Реакционную смесь перемешивают 1.5 ч при комнатной температуре, добавляют 150 мл воды, прогревают на водяной бане при 50 °С 15 мин и охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок промывают на фильтре водой, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из смеси вода–ДМФА. Получают 0.92 г (76%), т. пл. 162–163 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2232 (CN), 1621 (C=N), 3270 (N–H). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 203.2 (2.09), 216.8 (1.94) (точка перегиба), 257.6 (1.83), 319.2 (1.59) (точка перегиба), 350.4 (1.65), 398.4 (1.57) (точка перегиба). Найдено, %: С 62.01; Н 2.37; N 36.31. $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_5$. Вычислено, %: С 61.53; Н 2.58; N 35.88.

Аналогично получают другие гидразоны **3** из соответствующих бисульфатов **2** и динит- рила малоновой кислоты.

(4-Бром-2-цианофенил)гидразон динитрила мезоксалевой кислоты 3 (R = Br). Выход 83.8%, т. пл. 175–176 °С (H_2O –ДМФА). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2240 (CN), 1615 (C=N), 3240 (N–H). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 205.6 (1.91), 216.0 (1.83) (точка перегиба), 268.0 (1.56), 348.0 (1.45), 403.2 (1.56). Найдено, %: С 43.29; Н 1.43; N 26.17. $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{BrN}_5$. Вычислено, %: С 43.82; Н 1.47; N 25.68.

(4-Нитро-2-цианофенил)гидразон динитрила мезоксалевой кислоты 3 (R = NO₂). Выход 66.9 %, т. пл. 201–202 °С (H_2O –ДМФА). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2182 (CN), 1628 (C=N), 3240 (N–H), 1564, 1368 (NO₂). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 203.2 (2.03), 221.6 (1.94), 263.2 (1.61), 320.8 (1.79). Найдено, %: С 50.13; Н 1.87; N 35.27. $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: С 50.00; Н 1.68; N 34.89.

4-(2-Цианофенил)азо-3,5-диаминопиразол 1 (R = H). К 0.78 г (0.004 моль) гидразона **3** (R = H) в 30 мл спирта добавляют 1 мл (0.02 моль) гидразингидрата. Смесь кипятят 3 ч, основную часть жидкости отгоняют в вакууме. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре спиртом, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из пропанола. Получают 0.496 г (54.5%), т. пл. 165–167 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2222 (CN), 1414 (N=N), для NH₂, 3436 (N–H), 1658 (C–N), 3360 (N–H). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 207.2 (2.00), 228.0 (1.70) (точка перегиба), 271.2 (1.81), 327.2 (1.81), 377.6 (1.51). Найдено, %: С 52.37; Н 3.96; N 42.78. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_7$. Вычислено, %: С 52.87; Н 3.99; N 43.17.

Аналогично получают другие соединения **1** из соответствующих **3** и гидразингидрата.

4-(4-Бром-2-цианофенил)азо-3,5-диаминопиразол 1 (R = Br). Выход 65.4%, т. пл. 195–196 °С (пропанол). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2220 (CN), 1412 (N=N), для NH₂, 3488 (N–H), 1636 (C–N), 3312 (N–H). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 208.0 (2.12), 232.2 (1.316) (точка перегиба), 276.2 (1.77), 328.8 (1.57), 400.8 (1.63). Найдено, %: С 39.29; Н 2.41; N 32.43. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrN}_7$. Вычислено, %: С 39.29; Н 2.41; N 32.41.

4-(4-Нитро-2-цианофенил)азо-3,5-диаминопиразол 1 (R = NO₂). Выход 78%, т. пл. 235–237 °С (пропанол). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 2228 (CN), 1426 (N=N), для NH₂, 3360 (N–H), 1626 (C–N), 3312 (N–H), 1520, 1370 (NO₂). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 203.2 (2.03), 223.2 (2.04), 261.6 (1.81), 323.2 (2.05). Найдено, %: С 44.13; Н 2.87; N 40.61. С₁₀Н₈Н₈О₂. Вычислено, %: С 44.12; Н 2.96; N 41.16.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М.-Г. А. Швехгеймер, О. А. Морева, Т. И. Яковенко, *ДАН*, **360**, 206 (1999).

М.-Г. А. Швехгеймер, О. А. Ушакова

*Московский государственный текстильный
университет им. А. Н. Косыгина,
Москва 117918, Россия
e-mail: office@msta.ac.ru*

Поступило в редакцию 03.11.2000

ХГС. – 2001. – № 3. – С. 399