

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,  
СОДЕРЖАЩИХ ЕНОЛИЗИРУЮЩУЮСЯ  
КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

IV. РЕАКЦИЯ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛПИРАЗОЛОНА-5  
И 1-ФЕНИЛ-5-МЕТИЛПИРАЗОЛОНА-3 С ХЛОРАНГИДРИДАМИ СУЛЬФОКИСЛОТ

Г. А. ГАЛОЯН, С. Г. АГБАЛЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 30 IV 1968

Показано, что 1-фенил-3-метилпиразолон-5 и 1-фенил-5-метилпиразолон-3 реагируют с хлорангидридами сульфокислот в щелочной среде с образованием продуктов О-ацилирования — эфиров сульфокислот.

Табл. 2. библ. ссылок 10.

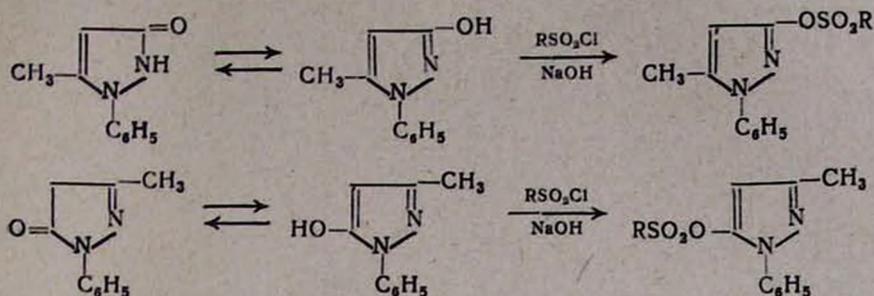
В предыдущих сообщениях [1] нами было показано, что при взаимодействии сульфохлоридов с малениновым гидразидом и его различными производными в щелочной среде образуются О-производные енолов—эфиры сульфокислот.

В настоящей работе изучена реакция хлорангидридов различных сульфокислот с пятичленными карбонилсодержащими гетероциклическими соединениями, подвергающимися кето-енольной и лактам-лактимной таутомерии — 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 и 1-фенил-5-метилпиразолоном-3.

При алкилировании 1-фенил-3-метилпиразолона-5 получают как О-, так и N-производные [2]. При метилировании йодистым метилом образуется N-метильное производное (антипирин) [3]. Ацилирование также может протекать как по О, так и по С в положении 4 [4]. Хлорангидриды кислот образуют с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 О-ацилированные производные. Реакция 1-фенил-3-метил-5-пиразолона и его производных с хлорангидридом диметилкарбаминовой [5] и диалкилтиофосфорной [6] кислот приводит к образованию О-производных—соответствующих эфиров, которые представляют интерес как инсектициды.

Производных 1-фенил-5-метилпиразолона-3 известно гораздо меньше и они мало изучены. При взаимодействии этого пиразолона с бензолсульфохлоридом образуется О-производное—эфир сульфокислоты [7].

Основываясь на этих данных, а также на реакции сульфохлоридов с циклическими гидразидами [1], мы синтезировали ряд сульфозэфиров взаимодействием 1-фенил-5-метилпиразолона-3 и 1-фенил-3-метилпиразолона-5 с хлорангидридами различных сульфокислот.



С 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 эфиры алифатических сульфокислот получены с хорошими выходами в среде абсолютного бензола в присутствии безводного поташа, а эфиры ароматических сульфокислот — в присутствии водного раствора едкого натра.

Строение полученных эфиров сульфокислот подтверждено щелочным гидролизом и данными ИК спектроскопии. В ИК спектрах найдены полосы поглощения при частотах, характерных для  $\text{OSO}_2$ -группы (1150 и 1270  $\text{см}^{-1}$ ).

### Экспериментальная часть

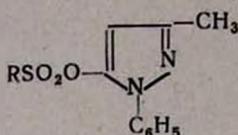
1-Фенил-3-метилпиразолон-5 получен взаимодействием ацетоуксусного эфира с фенилгидразином в среде 80%-ного спирта [8]. 1-Фенил-5-метилпиразолон-3 получен взаимодействием моноацетилфенилгидразина с ацетоуксусным эфиром в присутствии треххлористого фосфора [7].

*Взаимодействие сульфохлоридов с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5.* а) Смесь 0,1 моля алкансульфохлорида и 0,1 моля пиразолона в среде абсолютного бензола в присутствии 300%-ного избытка безводного поташа кипятилась при перемешивании в течение 5 часов, после чего осадок отфильтровывался. Из фильтрата отгонялся бензол. Остаток растворялся в разбавленной соляной кислоте. Продукт реакции осаждался 10%-ным водным раствором едкого натра, экстрагировался эфиром, эфирный экстракт высушивался над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток закристаллизовывался.

б) Смесь 0,1 моля арилсульфохлорида и 0,1 моля пиразолона в 40 мл 10%-ного водного раствора едкого натра нагревалась в течение 5 часов. Водный слой отделялся, масляный — растворялся в соляной кислоте; продукт реакции осаждался 10%-ным водным раствором едкого натра, экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт высушивался безводным сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток закристаллизовывался. Выходы и характеристика полученных сульфозэфиров приведены в таблице 1.

*Взаимодействие сульфозэфиров с 1-фенил-5-метилпиразолоном-3.* Смесь 0,03 моля сульфохлорида и 0,03 моля 1-фенил-5-метилпиразолона-3 в 15 мл 10%-ного водного раствора едкого натра на-

Таблица 1

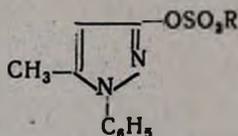


R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
				S		N		Cl	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> SN <sub>2</sub>	52	54	12,35	12,03	10,68	10,60		
<i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> SN <sub>2</sub>	50	38—40	10,40	10,88	9,28	9,50		
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> SN <sub>2</sub>	48	200	10,60	10,88	10,00	9,50		
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> SN <sub>2</sub>	50	75	14,86	14,60	12,55	12,81		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> SN <sub>2</sub>	40	68—70	10,07	10,18	9,04	8,90		
<i>п</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> SN <sub>2</sub> Cl	46	48—50	9,28	9,16	7,87	8,01	10,40	10,16
<i>п</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> SN <sub>2</sub>	90	163	9,05	8,88	11,97	11,70		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> SN <sub>2</sub>	50	58	9,96	9,75	8,00	8,53		
<i>п</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> SN <sub>2</sub>	50	32	10,16	9,75	8,38	8,53		

гревалась на кипящей водяной бане при перемешивании в течение 15—20 часов. Водный слой отделялся, масляный — экстрагировался эфиром, высушивался, оставшийся после удаления эфира продукт закристаллизовывался; его перекристаллизовывали из теплого спирта.

Выходы и характеристика полученных сульфозэфиров приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
				N		S		Cl	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> SN <sub>2</sub>	76	79—80	8,42	8,92	10,02	10,20		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> SN <sub>2</sub>	80	140—142	8,40	8,28	9,00	9,46		
<i>п</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> SN <sub>2</sub>	70	58—60	8,70	8,28	9,36	9,46		
<i>п</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> SN <sub>2</sub>	55	115—116	7,72	7,80	8,65	8,91		
<i>п</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> SN <sub>2</sub> Cl	69	84—86	8,00	8,26	8,92	9,18	10,18	10,19

*Гидролиз 1-фенил-3-метил-5-пиразолинового эфира бензолсульфонокислоты.* Смесь 1,5 г эфира и 0,5 г едкого кали в 60 мл абсолютного этанола кипятили на водяной бане в течение 4 часов. Кристаллический остаток отфильтрован, высушен на воздухе. Вес 1,2 г, растворим в воде, при нагревании выше 250° разлагается, не плавясь. Из фильтрата после выпаривания спирта осели кристаллы с т. пл. 78—80° (из водного спирта), что соответствует 1-фенил-3-метилпиразолону-5.

*Гидролиз 1-фенил-5-метил-3-пиразолинового эфира бензилсульфонокислоты.* Гидролиз поставлен в условиях, аналогичных вышеописанному опыту. Из кристаллического слоя выделена натриевая соль бензилсульфонокислоты. Из фильтрата после удаления спирта выделен 1-фенил-5-метилпиразолон-3, с т. пл. 165—166° [7]. Литературные данные: т. пл. 160° [7].

### ԷՆՈՒՍՑՎՈՂ ԿԱՐՐՈՆԻԿ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

IV. 1-ՖԵՆԻԼ-3-ՄԵԹԻԼ-5-ՊԻՐԱԶՈՆԻ ԵՎ 1-ՖԵՆԻԼ-5-ՄԵԹԻԼ-3-ՊԻՐԱԶՈՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ ՍՈՒՆՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔՈՐԱՆՀԻՐԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Ա. ԴԱԼՈՑԱՆ, Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ և Հ. Տ. ՆՍԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է սուլֆոթթուների քլորանհիդրիդների ռեակցիան 1-ֆենիլ-3-մեթիլ-5-պիրազոլոնի և 1-ֆենիլ-5-մեթիլ-3-պիրազոլոնի հետ հիմնային միջավայրում (կծու նատրիումի 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-անոց ջրային լուծույթ, չոր պոտաշ բացարձակ բենզոլի մեջ): Սուլֆոքլորիդները և պիրազոլոնները վերցված են էկվիմոլեկուլային հարաբերությամբ: Ռեակցիայի տեղում լուծույթում պոտաշի գործադրման դեպքում 5 ժամ է, կծու նատրիումի գործադրման դեպքում — 15—20 ժամ:

Ցուլց է տրված, որ պիրազոլոնները ռեակցիայի մեջ են մտնում էնոլային (լակտիմային) ձևով, առաջացնելով Օ-ացիլված պրոդուկտներ՝ սուլֆոթթուների էսթերներ:

Մինթեզված միացությունների կառուցվածքն ապացուցված է հիդրոլիզի և սպեկտրալ անալիզի տվյալներով:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Галоян, С. Г. Агбалян, Г. Т. Есаян, Арм. хим. ж., 20, 531 (1967).
2. Knorr, Lieb. Ann., 238, 137 (1887), Ber., 28, 706 (1895).
3. P. Эльдерфельд, Гетероциклические соединения, т. V, стр. 91, Москва, 1961.
4. Stolz, J. prakt. Chem. [2] 55, 145 (1897).
5. P. Эльдерфельд, Гетероциклические соединения, т. V, стр. 95, Москва, 1961.
6. H. Gysin, Chimia, 8, 205, 221 (1954).
7. Mičkaelis, Lieb. Ann., 338, 273 (1905).
8. Knorr, Lieb. Ann., 279, 237 (1894).