

ՄԵԹԻԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ
ՏԵՍԱԿԱՆ ՀԱՇՎԱՐԿՆԵՐ

Ն. Շ. ՅԱՅԻՅԱՆ, Ա. Ս. ԶՅՈՒԲԻՆ, Կ. Վ. ԲՈՅԻՆԿՈ Լ. Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

PRDDO մեթոդով վալենտական մոտավորությամբ հաշվարկված է պիրազոլի և նրա չորս մեթիլ տեղակալվածների էլեկտրոնային կառուցվածքը: Ցույց է տրված, որ պիրազոլային օղակի ածխածնային ատոմների էլեկտրոնային խտության փոփոխության պատկերը որակապես համընկնումը CNDO/2 մեթոդով հաշվարկված արդյունքների հետ:

THEORETICAL COMPUTATIONS OF THE ELECTRONIC
STRUCTURE OF METHYL SUBSTITUTED PYRAZOLES

N. Sh. MAILIAN, A. S. ZYUBIN, K. V. BOZHENKO and G. A. PANOSSIAN

The electronic structure of pyrazole and four methylsubstituted pyrazoles has been computed by the method of PRDDO to a valence approximation. It has been shown that the picture of the change in the electron density at the carbon atoms of the pyrazole ring on introducing methylsubstituents is in a qualitative agreement with that obtained on the bases of computations by the CNDO/2 method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. E. Burton, I. L. Flisar, J. Chem. Soc. „B“, 1692 (1970).
2. П. В. Счастлив, М. С. Шварцберг, И. Я. Бернштейн, ХГС, 6, 821 (1975).
3. Н. Ш. Маилян, Г. А. Паносян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 34, 991 (1981).
4. А. С. Зюбин, О. П. Чаркин, ЖСХ, 21, № 3, 3 (1980), 21, № 4, 3 (1980).
5. V. Bonifacic, S. Huzinaga, J. Chem. Phys., 60, 2779 (1974).
6. B. Roos. P. Siegbahn, Teor. Chim. Acta, 17, 209 (1970).

Армянский химический журнал, т. 37, № 3, стр. 153—175 (1984 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.772

3 (5)-МЕТИЛПИРАЗОЛ

Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XI 1983

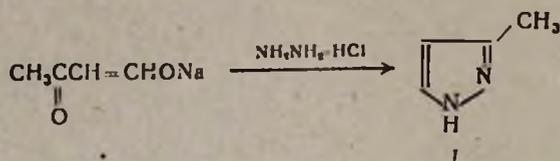
Повышенный интерес к пиразолам вызван все увеличивающимся применением их производных в медицине и технике. Особенно интенсивно развивается химия простейшего—3(5)-метилпиразола, что обусловлено недавно найденным доступным и экономически целесообразным методом его получения, основанным на реакции отхода производства—диацетилену с гидразинном [1].

О получении, строении и свойствах пиразолов имеются обширные публикации и патентный материал, которые частично собраны и систематизированы в обзоре Грандбарга [2] и в монографии [3].

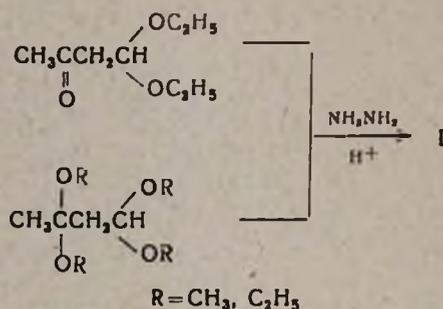
В настоящем обзоре впервые сделана попытка обобщить и систематизировать многочисленные методы синтеза, рассмотреть реакционную способность и физико-химические свойства 3(5)-метилпиразола—одного из перспективных полупродуктов органической химии.

1. Методы синтеза 3(5)-метилпиразола

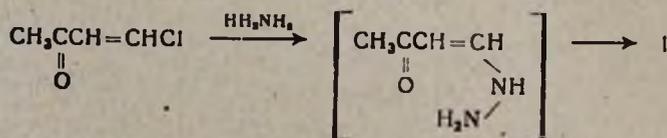
Впервые 3(5)-метилпиразол был получен в 1894 г. Кнорром [4] конденсацией натрияцетоксиального альдегида (формилацетон) с гидрхлоридом или сульфатом гидразина.



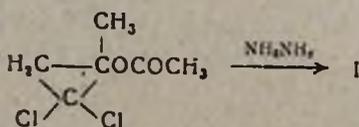
В дальнейшем метод был многократно усовершенствован введением в реакцию более стабильных форм ацетоуксусного альдегида, например, его диэтилацетала и 1,1,3,3-тетраалкоксипропана [5—7].



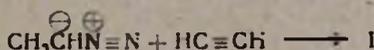
Позже Неомеянов и Кочетков [8] в числе многих других реакций алкыл-β-хлорвинилкетанов с нуклеофилами осуществили взаимодействие метил-β-хлорвинилкетона с гидразином, приведшее к 3(5)-метилпиразолу с выходом 60%. Было показано, что реакция протекает через промежуточно образующийся гидразинвинилкетон [9].



Паргам и Дулей [10] наблюдали почти количественный выход (92%) 3(5)-метилпиразола при взаимодействии гидразина с 2,2-дихлор-1-метил-1-циклопропилацетатом.

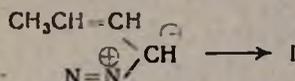


Известны также методы синтеза 3(5)-метилпиразола, основанные на реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения диазосоединений к кратным связям, которые однако могут представить лишь теоретический интерес ввиду труднодоступности исходных соединений. Показано, что при взаимодействии диазоэтана с ацетиленом в эфире с удовлетворительным выходом образуется 3(5)-метилпиразол [11].

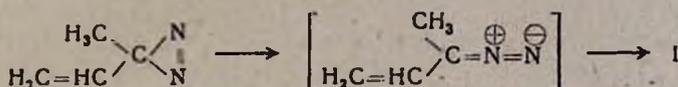


Образование 3(5)-метилпиразола с небольшим выходом [12] также наблюдалось при обработке продукта взаимодействия диазометана с алленом (метиленипиразолин) порошкообразным едким кали при 200°.

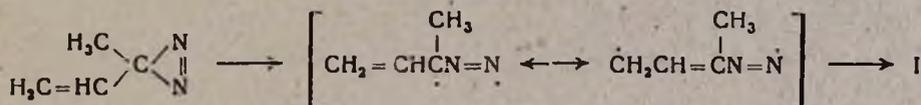
Известны и реакции получения 3(5)-метилпиразола внутримолекулярным 1,3-циклоприсоединением. Циклизация *транс*-1-диазо-2-бутена, протекающая спонтанно с количественным выходом, описана в [13].



Аналогичным образом термическая изомеризация 3-метил-3-винилдиазирина также приводит к 3(5)-метилпиразолу [14].

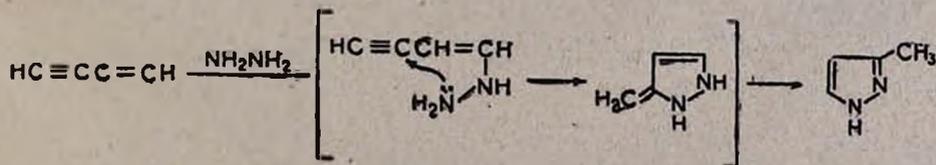


В дальнейшем авторы работы [15], изучая кинетику термической изомеризации указанного винилдиазирина, пришли к заключению, что имеет место не гетеролитическое, а гомолитическое расщепление C-N связи и образование 3(5)-метилпиразола по схеме:



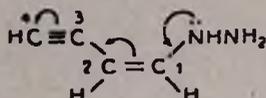
В 1967—1968 гг. авторами обзора в ходе изучения взаимодействия диацетиленовых соединений с гидразином была открыта новая реакция, приводящая к 3,5-замещенным пиразолам [1, 16—22].

Диапазон применения нового метода синтеза пиразолов весьма широк: в циклизацию вступает как сам диацетилен, так и его моно- и дзамещенные производные. Механизм реакции включает двукратное нуклеофильное присоединение гидразина к диацетилену по углеродным атомам 1,3- и стабилизацию интермедиата за счет ароматизации.



В первой стадии происходит присоединение гидразина к крайнему атому тройной связи, по всей вероятности, стереоспецифично по прави-

лу «транс-присоединения» (аналогично присоединению этилендиамина [23]) с образованием промежуточных ениновых гидразинов *цис*-конфигурации.

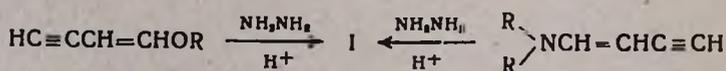


Именно такая конфигурация молекулы наиболее благоприятна для внутримолекулярного замыкания пятичленного цикла. Внутримолекулярная циклизация интермедиата по тройной связи может происходить с нуклеофильной атакой по атому С-3 или С-4. Направление смещения электронной плотности, обусловленное p, π -сопряжением электронной пары азота с винилацетиленовой системой, указывает на то, что предпочтительнее внутримолекулярная атака второго нуклеофильного центра по атому С-3, что в конечном итоге приводит к 3(5)-метилпиразолу. Такое направление электронных смещений в молекулах этинилвиниламинов было подтверждено спектроскопическими исследованиями и изучением их дипольных моментов [24].

Благодаря легкости и количественному протеканию реакции метод был рекомендован для комплексной очистки пиролизного ацетиленового диацетиленового.

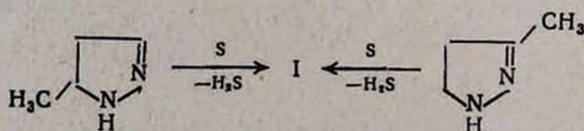
В дальнейшем сразу две группы исследователей [25, 26] также сообщили о получении 3(5)-метилпиразола реакцией гидразина с диацетиленом.

Этинилвиниловые соединения типа $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHX}$, являющиеся продуктами присоединения нуклеофилов (спирты, амины) к диацетилену и обладающие высокой реакционной способностью, легко превращаются в 3(5)-метилпиразол. Так, алкокоибутенины гладко взаимодействуют с гидразином в водно-кислой среде, образуя 3(5)-метилпиразол [27, 28]. Аналогичным образом протекает гетероциклизация диалкиламинобутенинов [29].

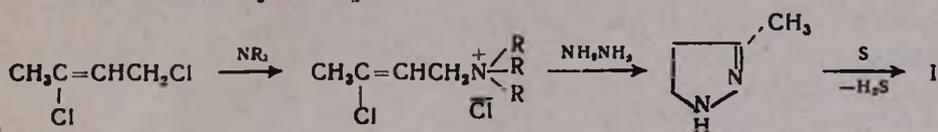


Кроме уже описанных методов синтеза, основанных на реакциях гетероциклизации, известны и другие менее общие реакции, приводящие к получению 3(5)-метилпиразола.

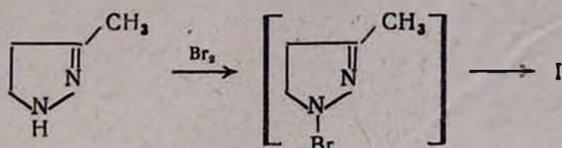
Грандберг [2] показал, что сера и селен при 150—200° легко дегидрируют пиразолины в пиразольные системы. Так, при взаимодействии эквимольных количеств серы и 3- и 5-метилпиразолинов с хорошим выходом был получен 3(5)-метилпиразол [30].



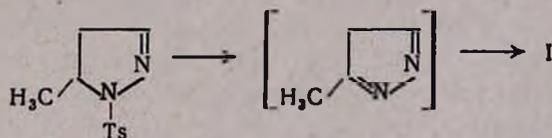
В дальнейшем, основываясь на этом методе и обнаруженной новой реакции четвертичных аммониевых солей с гидразином, авторами обзора был предложен удачный препаративный метод получения 3(5)-метилпиразола на базе технически доступного 1,3-дихлор-2-бутена по следующей общей схеме [31—34]:



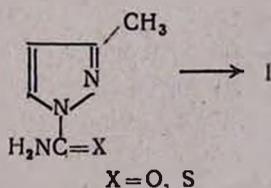
Элгуеро [35] получил 3(5)-метилпиразол бромированием 3-метилпиразолина бромом в хлороформе, причем интермедиат—1-бром-3-метилпиразолин весьма нестабилен и легко теряет бромистый водород.



Бартлетом и др. [36] разработан метод получения 3(5)-метилпиразола направлением 1-тозил-5-метилпиразолина в присутствии гликолята натрия. Реакция протекает с отщеплением тозилльной группы (выход 75%).

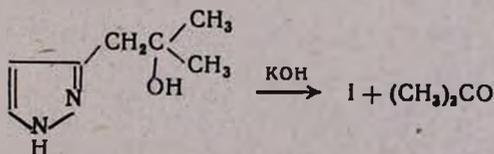


1-Карбамил- и 1-тиокарбамил-3-метилпиразолы при термической обработке (185—190°) легко теряют соответственно циановую и тиоциановую кислоты с образованием 3(5)-метилпиразола [37].



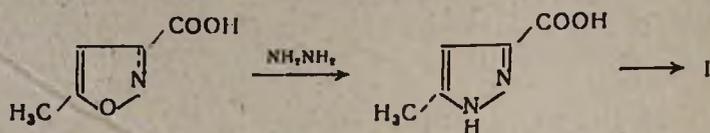
Аналогичным образом термически легко снимается также 1-метилкарбамильная группа в виде метилизоцианата.

При нагревании 3(5)-(β-окси-β-метилпропил)пиразола с каталитическим количеством щелочи до 250° происходит отщепление ацетона и образование 3(5)-метилпиразола с удовлетворительным выходом (67%) [18].



В одной из работ [38] изучено гомолитическое алкилирование пиразола метильным радикалом (генерируемого из уксусной кислоты), приводящее с весьма низким выходом (2,5%) к 3(5)-метилпиразолу.

Известны также реакции превращения других гетероциклов в 3(5)-метилпиразол, которые также представляют лишь теоретический интерес. В литературе описаны случаи перехода к 3(5)-метилпиразолу из гетероциклических систем—изоксазола и пириимидина. При взаимодействии 5-метил-3-изоксазолкарбоновой кислоты с водным гидразином образуется 5-метил-3-пиразолкарбоновая кислота, которая декарбоксилированием переводится в 3(5)-метилпиразол [39].



Сужение гетероциклической системы 4-метилпириимидина в 3(5)-метилпиразол показано в работах [40, 41].

2. Строение и физические свойства 3(5)-метилпиразола

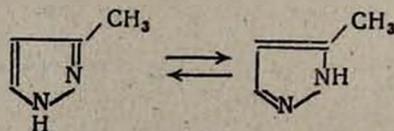
3(5)-Метилпиразол—жидкость светло-желтого цвета с т. кип. 200—202°/680 мм, 58°/1 мм, n_D^{20} 1,4935, d_4^{20} 1,0206.

Сравнительно высокая температура кипения 3(5)-метилпиразола является следствием сильной ассоциации его молекул, которая была доказана криоскопическими определениями [42], измерениями дипольных моментов [43], методами ИК [44] и УФ [45] спектроскопии.

Очевидно, межмолекулярное взаимодействие обусловлено водородными связями с образованием как линейных структур, так и циклических димеров [42]. При измерении плотности и вязкости жидких бинарных систем, образованных 3(5)-метилпиразолом, 1,3-диметил- и 1,5-диметилпиразолами во всем интервале концентраций в диапазоне температур 20—80°, обнаружены взаимодействия за счет водородных связей [46—48].

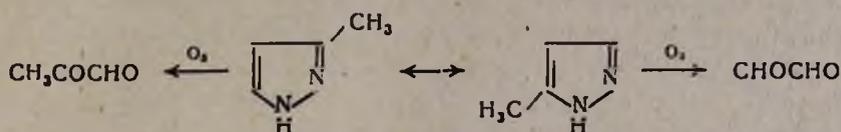
3(5)-Метилпиразол имеет амфотерный характер с преобладанием основных свойств. Так, с сильными кислотами он образует легко гидролизующиеся соли и в то же время способен образовать соли с натрием и серебром [49, 50]. Найдено, что pK_a для 3(5)-метилпиразола составляет 3,55 [51—53], причем эта величина больше, чем у незамещенного пиразола ($pK_a=2,53$).

Амфотерность 3(5)-метилпиразола, а также возможность ассоциации были использованы для объяснения таутомерных превращений. Индивидуальные таутомеры, соответствующие 3- или 5-метилпиразолам, никогда не были выделены. Такой вид таутомерии, вызванный осцилляцией протона между двумя атомами азота, Хантер [54] назвал «мезоводородной таутомерией» и отметил тщетность попыток их изоляции.



В настоящее время [55] принято считать, что таутомерия 3(5)-метилпиразола определяется образованием равнозначных катионов и анионов из обоих возможных таутомеров путем присоединения или отщепления протона.

Попытка выделения таутомеров ковенным путем сделана в работе [56], где исследовано озонирование 3(5)-метилпиразола. Продуктами реакции являются CH_3COSHNO и COSHNO , первый из которых может образоваться из 3-метил-, а второй—из 5-метилпиразола.



На основании того, что в продуктах озонлиза имеет место преимущественное наличие метилглиоксаля, авторы считают, что 3(5)-метилпиразол существует в основном в форме 3-метилпиразола.

Однако, как указывает Грандберг [2], необходимо в данном случае учитывать фактор возможности смещения равновесия в сторону 3-изомерной формы под влиянием озона.

Теоретические расчеты распределения электроннои плотности для атомов углерода и азотов ядра, порядков связей, энергии локализации для 3(5)-метилпиразола приведены в работах [52, 57—60]. Расчеты методом CNDO/2 [52, 60] показывают, что атомы N(1) в 3- и 5-метилпиразолах имеют небольшой отрицательный заряд, атомы N(2)—максимальный отрицательный, атомы C(3) и C(5)—положительный, а атомы C(4)—отрицательный заряды, т. е. центрами, подверженными электрофильной атаке, являются положения 2 и 4 ядра, что хорошо согласуется с экспериментом.

Определены энергии ионизации, относительные стабильности для 3- и 5-метилпиразолов и вычислен дипольный момент ($\mu = 1,44\text{Д}$) 3(5)-метилпиразола [52, 53].

ИК спектры 3(5)-метилпиразола в газовой и жидкой фазах с интерпретацией всех полос поглощения можно найти в работах [61—63], а данные Раман и УФ спектров—в статьях [61, 64].

Исследованы также спектры ЯМР ^{14}N , ^{15}N [65, 66] и ^{13}C [67] и показано, что ЯМР на азоте является эффективным средством определения структуры азоловых систем. На основании данных неразвязанного спектра и селективного двойного резонанса проведено отнесение сигналов неэквивалентных N(1) и N(2) в 3(5)-метилпиразоле и его сопряженной кислоте [68], показано, что из двух таутомеров устойчивее N(1)—H таутомер, т. е. 3-метилпиразол.

Исследован масс-спектр 3(5)-метилпиразола [69, 70]. Предложен механизм фрагментации под влиянием электронного удара.

3. Реакции 3(5)-метилпиразола

3.1. Реакции, протекающие по атомам азота. Благодаря таутомерному равновесию 3- и 5-метилпиразолов все реакции, протекающие по

азоту, неизбежно приводят к образованию 1,3- и 1,5-изомерных пиразолов.

Алкилгалогениды как слабые электрофилы атакуют исключительно атом азота в 3(5)-метилпиразоле. В нейтральной среде выходы продуктов алкилирования невысокие, особенно в случае низших алкилов [71]. Еще легче протекает алкилирование аниона 3(5)-метилпиразола (натриевая соль), что связано с увеличением нуклеофильности атомов азота [72].

Авторами обзора разработан удобный препаративный метод алкилирования 3(5)-метилпиразола в условиях межфазного катализа, с использованием в качестве катализатора фазового переноса четвертичной аммониевой соли—катамина АБ [73]. В качестве катализатора можно использовать и тетрабутиламмонийбромид (ТБАБ) [74].

В недавно опубликованных работах [44, 73] приведены количественные данные о соотношении 1-алкил-3-метил- и 1-алкил-5-метилпиразолов (табл. 1), из которых явствует, что во всех случаях в продуктах реакции преобладает 1,3-изомер.

Таблица 1

Соотношение 1-R-3- и 1-R-5-метилпиразолов (I, II)
в продуктах алкилирования

R	Соотношение изомеров I, II	n_D^{20}	d_4^{20}	Литера- тура
CH ₃	60:40	1,4727	0,9673	[73]
C ₂ H ₅	63:37	1,4701	0,9445	[73]
C ₂ H ₅	58:42	—	—	[44]
<i>n</i> -C ₃ H ₇	64:36	—	—	[44]
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	62:38	—	—	[44]
<i>n</i> -C ₄ H ₉	63:37	—	—	[44]
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	63:37	1,4677	0,9062	[73]
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	66:34	—	—	[44]
C ₆ H ₅ CH ₂	72:28	1,5520	1,0613	[73]
C ₆ H ₅ CH ₂	58:42	—	—	[44]
CH ₂ (CH ₂) ₇ CH ₃	65:35	1,4696	0,9024	[73]
CH ₂ (CH ₂) ₈ CH ₃	65:35	1,4683	0,8854	[73]
CH ₂ CH=CH ₂	70:30	1,4860	0,9514	[73]
CH ₂ CH=CClCH ₃	64:36	1,5085	1,0981	[73]
CH=CCl ₂	87:13	1,5350	1,2686	—
CH ₂ CH ₂ Cl	70:30	1,5030	1,1198	—
CH ₂ CH ₂ OH	60:40	1,5050	1,0760	—
CH ₂ CH ₂ NH ₂	70:30	1,5065	1,0319	—

Строение изомеров было доказано как химическим путем [72, 75], так и методами ИК [76] и ПМР спектроскопии [71, 77—81].

Анализ литературного материала позволил выявить ряд закономерностей в физико-химических свойствах обоих изомеров. Следует считать установленным, что 1,3-изомеры более вязкокипящие, чем 1,5-изомеры.

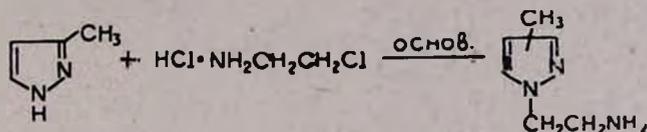
Кроме того, пикраты 1,3-изомеров более низкоплавки. В табл. 2 суммированы некоторые физико-химические свойства 1-замещенных-3(5)-метилпиразолов.

Таблица 2

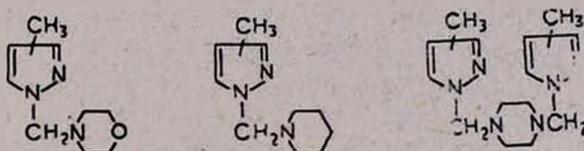
Физико-химические свойства изомерных пиразолов

Пиразол	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Пикрат, т. пл., °С	Литература
1,3-Диметил-	139/680	1,4740	0,9483	135—136	[76, 21]
1,5-Диметил-	150/680	1,4800	0,9737	171	[76, 21]
1-Этил-3-метил-	150/680	1,4700	0,9311	114	[21]
1-Этил-5-метил-	165/680	1,4780	0,9532	152	[21]
1-Винил-3-метил-	155/680	1,5150	0,9688	—	[82]
1-Винил-5-метил-	159/680	1,5200	0,9900	—	[82]
1-Алил-3-метил-	171/680	—	—	77—78	
1-Алил-5-метил-	181/680	—	—	113	
1-(β-Хлорэтил)-3-метил-	92/11	1,4980	1,100	—	
1-(β-Хлорэтил)-5-метил-	98/11	1,5030	1,1094	—	

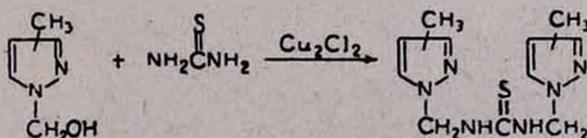
Алкилирование 3(5)-метилпиразола гидрохлоридом β-хлорэтиламина приводит к 1-(β-аминоэтил)-3(5)-метилпиразолу (изомерный состав не приводится) [83].



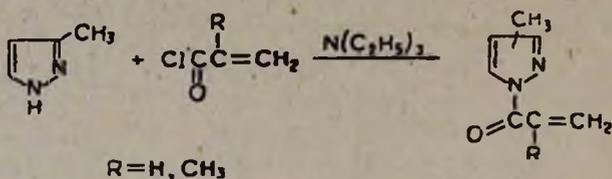
Изучена реакция аминоалкилирования (реакция Манниха) 3(5)-метилпиразола с морфолином [84], пирозинном [85] и пиперазином [86]. Получены соединения следующей структуры (изомеры не выделены).



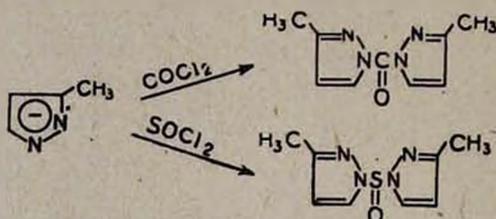
Несколько иным путем, а именно, конденсацией 1-метил-3(5)-метилпиразола с тиомочевинной в диоксане в присутствии каталитических количеств однохлористой меди была получена N,N'-ди[3(5)-метилпиразолилметил-1]тиомочевина [87].



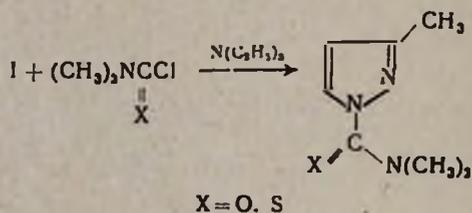
Ацилирование 3(5)-метилпиразола хлорангидридами акриловой и метакриловой кислот в среде абсолютного эфира в присутствии триэтиламина приводит к образованию 1-акрилоил- или 1-метакрилоил-3(5)-метилпиразолов [88].



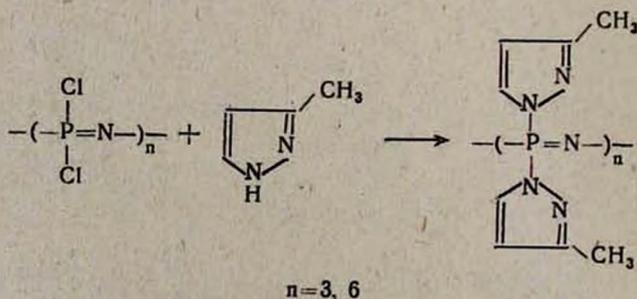
Реакцией аниона 3(5)-метилпиразола (генерируемого взаимодействием с амидом натрия) с фосгеном и хлористым тионилем получены 1,1-карбонил-бис-3- и 1,1-сульфинил-бис-3-метилпиразолы [89].



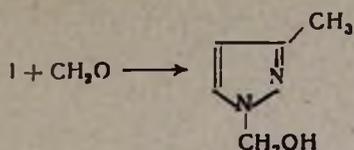
Взаимодействие 3(5)-метилпиразола с диметиламидами хлор- и тиоугольной кислот в среде ТГФ, по данным английских патентов [90, 91], приводит к образованию 1-диметиламинокарбамоил-3-метил- и 1-диметиламинотиокарбамоил-3-метилпиразолов.



Интересное соединение получено при взаимодействии циклохлорфосфазенов с избытком 3(5)-метилпиразола [92].

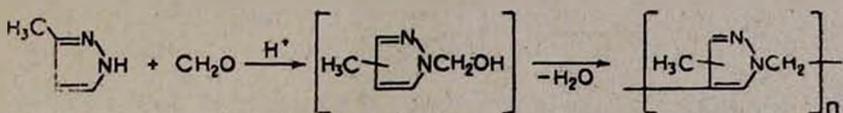


3(5)-Метилпиразол в нейтральной среде при нагревании с высоким выходом присоединяет формальдегид и, как отмечают авторы [93], образуется индивидуальный 1-метилол-3-метилпиразол.

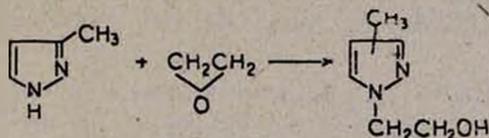


Однако впоследствии [94] выяснилось, что в действительности продукт, кроме 1,3-изомера, содержит также 1,5-изомер (1-метил-5-метилпиразол) с преобладанием первого. Строение и состав смеси изомеров были доказаны методом ПМР.

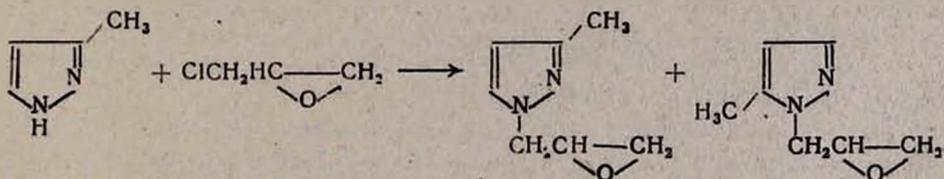
В присутствии концентрированной соляной кислоты реакция формальдегида с 3(5)-метилпиразолом не останавливается на стадии присоединения по N-H-группе. Кислая среда способствует развитию процесса поликонденсации (с участием 4-положения ядра), что в конечном итоге приводит к пиразол-формальдегидной смоле следующей структуры [95]:



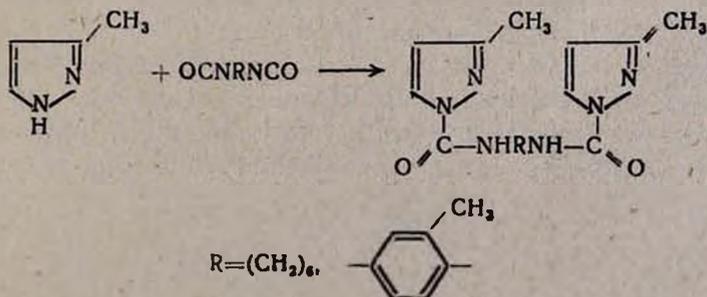
Присоединение 3(5)-метилпиразола к окиси этилена сильно катализируется добавлением воды. Продуктом реакции является трудноразделяемая смесь 1,3- и 1,5-изомеров в соотношении 60 : 40 (ГЖХ) [96].



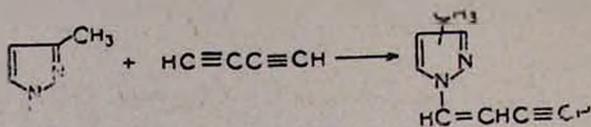
Изучение реакции 3(5)-метилпиразола с эпихлоргидрином [97—99] показало, что образуются два изомера—1-глицидил-3-метил- и 1-глицидил-5-метилпиразолы в соотношении 60 : 40. Изомеры были разделены путем препаративной ГЖХ, а структуры подтверждены методом ПМР.



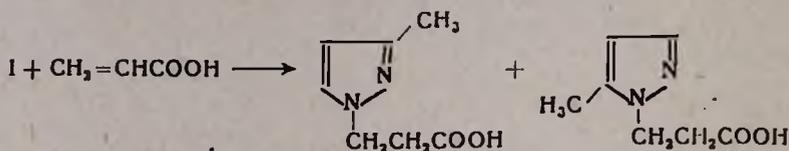
Получено авторское право [100] на способ получения бис-карбамил-3-метилпиразолов реакцией 3(5)-метилпиразола с различными диизоцианатами.



В другом авторском праве [101] указана легкость протекания реакции 3(5)-метилпиразола с диацетиленом.

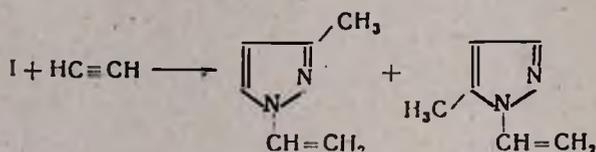


Результатом реакции 3(5)-метилпиразола с акриловой кислотой являются два изомера—1-карбоксиэтил-3- (т. пл. 94—96°) и 1-карбоксиэтил-5-метилпиразолы (т. пл. 55°) в отношении 50 : 50 [102]. Изомеры были разделены дробной перекристаллизацией, а их структуры доказаны методом ПМР.



Из синтезов на базе 3(5)-метилпиразола особый интерес представляет получение на его основе винилпиразолов. Детально изучена реакция винилирования 3(5)-метилпиразола ацетиленом под давлением [103, 104]. В качестве катализатора можно использовать как натриевую соль исходного пиразола, так и ацетат кадмия или однохлористую медь. Процесс осуществляется под давлением при 150—200°, выход винилпиразола 90—95%.

Изучение методом ГЖХ показало наличие двух изомеров—1-винил-3- и 1-винил-5-метилпиразолов в отношении 60 : 40.

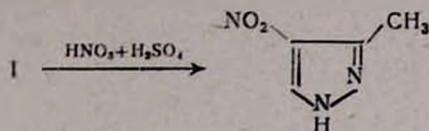


Изомеры были разделены [82], строение их доказано методом ПМР [104] и ИК спектроскопии [44].

Большое число работ посвящено изучению полимеризации [82, 103—108], сополимеризации [82, 105], химических [109] и физико-химических свойств [110—114] перолективного мономера—1-винил-3(5)-метилпиразола.

3.2. Реакции электрофильного замещения. Как было уже отмечено, реакции обычного электрофильного замещения протекают довольно гладко, и заместитель входит в положение 4 ядра.

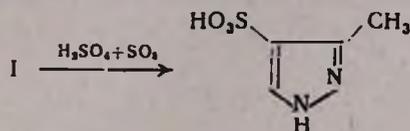
Для 3(5)-метилпиразола изучены характерные реакции нитрования, сульфирования и галогенирования. Процесс нитрования протекает в сравнительно жестких условиях (80—90°), поскольку предварительно образующийся катион пиразолия препятствует электрофильной атаке [4].



Указанный продукт получается также путем замены брома в 4-бром-3-метилпиразоле на нитрогруппу в обычных условиях реакции нитрования [115].

Следует отметить легкость восстановления нитрогрупп в 4 положении в аминогруппу гидразингидратом в присутствии скелетного никеля [116].

Известно, что сульфирование 3(5)-метилпиразола также протекает в сравнительно жестких условиях (20% олеум, 100°) [4].

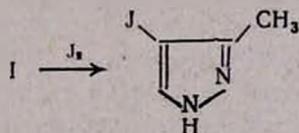


Бромирование является обычным методом получения бромпроизводных пиразолов, в особенности для их идентификации; причем никаких катализаторов при этом не требуется. В безводных органических растворителях продукт получается в виде гидробромида, если же процесс проводится с сопряженным основанием 3(5)-метилпиразола, то непосредственно выделяется 4-бромпиразол [4].

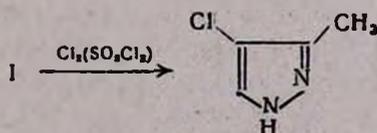


В случае избытка брома возможно образование дибромпроизводного [117].

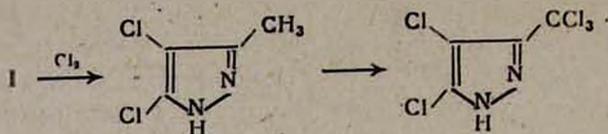
Прямое йодирование 3(5)-метилпиразола протекает при действии йода в присутствии реагентов, связывающих выделяющийся иодистый водород (ацетат натрия) [118].



Хлорирование обычно проводят пропусканием газообразного хлора в раствор 3(5)-метилпиразола в CCl_4 [119] или хлорированием с помощью сульфурилхлорида [120].

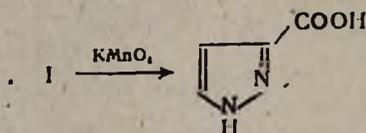


При проведении реакции в среде уксусной кислоты можно выделить дихлорпиразол, а также продукт дальнейшего полного хлорирования боковой метильной группы [119, 118].



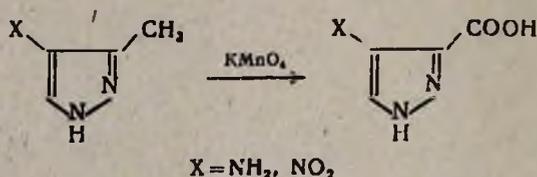
Гладко протекает галогенирование при использовании серебряного производного 3(5)-метилпиразола [50].

3.3. *Окисление метильной группы.* Ядро 3(5)-метилпиразола как ароматического соединения чрезвычайно устойчиво к различным окислителям. Поэтому при взаимодействии с перманганатом калия в водной среде имеет место окисление исключительно метильной группы [4].



Метильную группу можно окислить до карбоксильной также озон-содержащим кислородом в среде серной кислоты, в присутствии солей металлов переменной валентности [122].

Легко протекает окисление метильной группы, если в положении 4-пиразольного ядра имеются амино- или нитрогруппы [123].



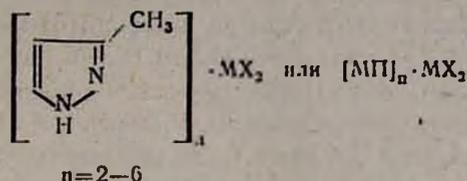
Имеется указание об окислении перманганатом калия в серной кислоте 1-фенил-3-метилпиразола до 3(5)-метилпиразола [4].

4. Координационные соединения 3(5)-метилпиразола

В последние годы особенно интенсивно развивается область применения пиразолов в координационной химии [124, 125]. 3(5)-Метилпиразол с солями металлов переменной валентности образует достаточно устойчивые σ -комплексы переменного состава (в зависимости от стехиометрического соотношения компонентов). Комплексообразование протекает за счет пиридинового атома азота пиразольного кольца, на котором локализован наибольший π -электронный заряд, т. е. 3(5)-метилпиразол выступает как монодентатный лиганд, несмотря на наличие двух гетероатомов и квазиароматической π -системы [124].

Синтез молекулярных комплексов 3(5)-метилпиразола с солями двухвалентных металлов в большинстве случаев осуществляют нагреванием компонентов в этиловом спирте; в случае кристаллогидратов со-

лей реакцию проводят в присутствии водоотнимающего агента—этил-ортоформиата [126, 127], иногда реакцию проводят в метиловом спирте [128], ацетоне [129]. Таким образом, был получен и охарактеризован ряд комплексов Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+} с 3(5)-метилпиразолом [МП] [61, 130—138].



Образование комплексов с максимальным числом координированного 3(5)-метилпиразола (шесть) позволило предположить, что последний координируется в виде таутомерного 5-метилпиразола, когда метильный заместитель удален от центра локализации координативной связи [126]. В пользу такого предположения говорит тот факт, что незамещенный пиразол легко образует комплексы аналогичного состава, в то время как 3,5-диметилпиразол образует соединение с $n=4$. Известен также комплекс 5-метилпиразола с перхлоратомом Fe^{2+} с семью молекулами лиганда $\text{Fe}[\text{МП}]_7 (\text{ClO}_4)_2$ [135], в котором, однако, одна молекула пиразола связана сольватно.

Тип полиэдров для комплексов 3(5)-метилпиразола зависит от координационного числа металла, характера аниона. Так, рентгеноструктурное исследование $\text{Mn}[\text{МП}]_4\text{Br}_2$ показало [134], что атом марганца располагается в центре симметрии и окружен по вершинам октаэдра четырьмя атомами азота четырех 5-метилпиразольных лигандов. Симметрия октаэдра несколько отклоняется от идеальной из-за невалентных взаимодействий между атомами водорода (N-H) и брома.

В работе [139] на основании определения константы устойчивости ($\lg\beta$) комплексов Cu^{2+} с пиразолом, 3(5)-метилпиразолом и 3,5-диметилпиразолом сделан вывод, что устойчивость уменьшается в ряду 3-метилпиразол > пиразол > 3,5-диметилпиразол. Большую устойчивость комплексов 3(5)-метилпиразола, комплексующегося, по-видимому, в своей таутомерной 5-метилпиразольной форме, авторы объясняют его большей основностью по сравнению с пиразолом, за счет электронодонорного влияния метильной группы. Меньшая устойчивость комплексов 3,5-диметилпиразола связана со стерическим влиянием метильной группы этого лиганда. Аналогичные данные [140] получены при исследовании устойчивости комплексов Pb^{2+} с указанными лигандами.

Известны комплексы тетрагалогенидов олова $\text{SnX}_4 (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ с 3(5)-метилпиразолом состава $\text{Sn}[\text{МП}]_2\text{X}_4$. Синтез этих комплексов осуществляется при смешении на холоду бензольных или хлороформных растворов лиганда с SnX_4 , растворенным в бензоле. Синтезированные соединения не устойчивы в присутствии влаги [141]. Небольшие сдвиги полос колебаний пиразольного кольца (менее 25 см^{-1}) указывают на участие в координации пиридинового атома азота. Низкие значения дипольных моментов $\text{Sn}[\text{МП}]_2\text{I}_4$, измеренные в бензоле и ацетоне, под-

твердили *транс*-октаэдрическую конфигурацию этих соединений в растворе.

В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению процесса комплексообразования 3(5)-метилпиразола с солями двухвалентных металлов, различными физическими методами. Так, потенциометрически и спектрофотометрически изучено комплексообразование двухвалентной меди [139] и одновалентного серебра [142] с 3(5)-метилпиразолом.

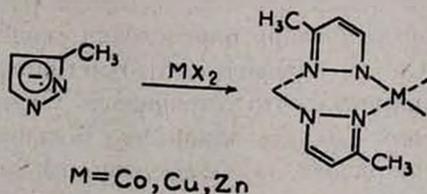
Методом ЯМР для ряда комплексов солей кобальта и никеля с 3(5)-метилпиразолом псевдотетраэдрической координации получены данные [143] по изотропным сдвигам. Рассчитаны молекулярные структуры этих комплексов в растворе и сделан вывод об изменении структуры в растворе по сравнению со структурой в кристалле.

Полярнографическим методом в водном и 50% водно-метанольном растворах исследовано полярнографическое восстановление Cu^{2+} в присутствии 3(5)-метилпиразола [144].

Получены также комплексы 3(5)-метилпиразола с трехвалентными железом и индием. Состав комплексов соответствует $\text{Fe}[\text{МП}]_3\text{Cl}_3$ и $\text{In}[\text{МП}]_3\text{Cl}_3$ [145].

Как слабая N-H кислота 3(5)-метилпиразол образует N-металлзамещенные производные, которые содержат σ -ковалентные M—N-связи, и поскольку такие производные имеют не включенные в координационное взаимодействие донорный sp^3 -гибридизованный азот (пиридиновый) и акцепторный (атом металла) центры, они проявляют склонность к самоассоциации и образованию полимерных структур [125], так называемых пиразольных полихелатов.

Такие соединения обычно получают взаимодействием солей двухвалентных металлов с анионом пиразолия, генерируемым в сильнощелочной водной среде [146, 147].

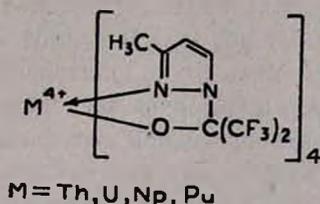


Пиразольные полихелаты представляют собой окрашенные порошкообразные вещества, не растворимые в воде и органических растворителях, устойчивые к щелочам, легко разлагающиеся минеральными кислотами. Термогравиметрический анализ показал, что по термостойкости в зависимости от природы металла полихелаты образуют ряд $\text{Co} > \text{Zn} > \text{Cu}$, строение последних подтверждено методом ИК спектроскопии [147].

Совсем недавно [148, 149] описан электрохимический синтез 3(5)-метилпиразольных полихелатов двухвалентных металлов в различных органических растворителях, позволяющий получать продукты высокой чистоты, в том числе полихелаты таких металлов, которые невозможно синтезировать химическими методами.

Электролиз осуществлен в бездиафрагменном электролизере при анодной плотности тока $2,0 \text{ A/д.м}^2$ и напряжении на электродах 4—6 В. В зависимости от поставленной задачи применялись электроды из никеля, цинка, железа, кадмия, кобальта, меди и ртути.

Интересная работа была проведена американскими исследователями [150]. Ими изучено комплексообразование ионов четырехвалентных урана, нептуния, плутония и тория с 3(5)-метилпиразолом и гексафтор-ацетоном и показано образование хелатных комплексов следующей структуры:



3(5)-Метилпиразол способен образовывать также N-элементоорганические производные. Бекер с сотр. [151] разработали метод синтеза N-галлийорганического производного 3(5)-метилпиразола—натриевой соли диметил-бис(3-метилпиразолил) галлата $(\text{CH}_3)_2\text{Ga}[\text{МП}]_2^-$. Показано, что при реакции с CuBr_2 в ТГФ вместо ожидаемого бисхелатного $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{МП})_2]_2\text{Cu}$ неожиданно получается сложный биядерный комплекс $[\text{CuO}(\text{МП})_3\text{Ga}(\text{CH}_3)_3]_2$.

Получены также N-кремнийорганические производные 3(5)-метилпиразола и изучены электронные эффекты по связи N-Si путем сопоставления дипольных моментов и констант ионизации (рКа) в ацетонитриле исходного лиганда и его N-триметилсилильного производного [53].

В заключение отметим интересные лиганды для получения металлхелатов—полипиразолилбораты, химию которых успешно развивал Трофименко [125]. Исходные лиганды $\text{H}_2\text{B}(\text{пиразол})_2^-$, $\text{HB}(\text{пиразол})_3^-$ и $\text{B}(\text{пиразол})_4^-$ были получены взаимодействием пиразолов с бромгидридами щелочных металлов. Реакция бидентатного лиганда $\text{K}^+[\text{H}_2\text{B}(\text{МП})_2]^-$ с большинством двухвалентных ионов приводит к мономерным хелатам типа $[\text{H}_2\text{B}(\text{МП})_2]_2\text{M}$ [152]. Такие комплексы обычно растворимы в органических растворителях, способны возгоняться при высоких температурах, весьма стабильны на воздухе.

5. Перспективы практического использования 3(5)-метилпиразола и его производных

Высокая доступность 3(5)-метилпиразола явилась тем стимулом, который привел к бурному развитию исследований в области химии этого интересного гетероцикла. В последнее десятилетие появилось большое количество работ, посвященных практическому использованию как 3(5)-метилпиразола, так и его многочисленных производных.

Так, 3(5)-метилпиразол с успехом может быть использован в качестве селективного растворителя для выделения и очистки ацетилен

из различных газовых смесей путем абсорбции [153]. Им же можно абсорбировать отходящие кислые газы (окись углерода, сероводород) многих химических производств, причем эффективность поглощения увеличивается в присутствии солей двухвалентных металлов [154, 155].

Согласно японскому патенту [156], смесь 3(5)-метилпиразола с найлоном-6 служит хорошим внутренним покрытием, исключаящим отложение полимерных корок на поверхности реактора, при суспензионной полимеризации винилхлорида.

Авторы работы [157] предлагают использовать 3(5)-метилпиразол для селективного разделения платины и палладия от золота и серебра из растворов, содержащих ионы этих металлов, а также для определения и извлечения родия из сточных вод и производственных растворов [158].

Большое число работ посвящено изучению направленного улучшения свойств промышленных полимеров модификаторами на основе производных 3(5)-метилпиразола. Среди них найдены и предложены активаторы солевой вулканизации бутадиенового каучука [87] и каучука БЭФ-10 [159], вулканизирующие агенты фторкаучуков [86], стабилизаторы каучуков, для получения резин, стойких к озонному и атмосферному старению [84, 85], отвердители и добавки к эпоксидным смолам [147, 160, 161—162], блокированные диизоцианаты в производстве полиуретанов [100].

3(5)-Метилпиразольный полихелат цинка был использован для изготовления электроизоляционного материала, применяемого для изоляции обмоток крупных электрических машин [160].

Производные 3(5)-метилпиразола предложены в качестве флото-реагентов [101], ингибиторов кислотной коррозии металлов [114], сорбентов для извлечения драгоценных металлов [163], полимерных сорбентов для газовой хроматографии [164, 165], лигандов [166] и биологически активных соединений [167, 87, 88].

Следует особо отметить перспективность применения изомерных 1,3- и 1,5-диметилпиразолов в органическом синтезе. На их основе разработаны методы получения 4-этилпил-[168], 4-ацетил-[169], 4-нитро-[170, 171] производных и изучены свойства полученных продуктов.

Как видно из приведенного обзора, за последние годы объем исследований в области разработки методов синтеза и изучения свойств 3(5)-метилпиразола и его производных значительно возрос. Особенно заметен вклад советских ученых в развитие химии и технологии 3(5)-метилпиразола. Дальнейшее развитие химии 3(5)-метилпиразола представляется перспективным направлением, в частности, для получения веществ с ценными техническими и биологическими свойствами.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Авт. свид. СССР № 237905 (1968), Бюлл. изобр. № 9 (1969).
2. И. И. Грандберг, А. Н. Кост, Изв. ТСХА, 1967, 210.
3. Гетероциклические соединения, под ред. Эльдерфильда, ИЛ, М., т. 5, 1961, стр. 42.
4. L. Knorr, J. Macdonald, Ann, 279, 217 (1894).

5. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. Н. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 395.
6. W. Franke, R. Kraft, Angew. Chem., 67, 395 (1955).
7. W. Franke, R. Kraft, Chem. Ber., 86, 797 (1953).
8. Н. К. Кочетков, Усп. хим., 24, 32 (1955).
9. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. Н. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 350.
10. W. E. Parham, J. F. Dooley, J. Am. Chem. Soc., 89, 985 (1967).
11. H. Reimlinger, Chem. Ber., 92, 970 (1959).
12. И. А. Дяконов, ЖОХ, 15, 473 (1945).
13. J. L. Brewbaker, J. Am. Chem. Soc., 91, 711 (1969).
14. F. Schlitz, C. Höring, C. Gründemann, Chem. Ber., 100, 2093 (1967).
15. T. H. Liu Michael, K. Toriyama, Can. J. Chem., 51, 2393 (1973).
16. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Хим. неперед. соед., Изд. АН Арм.ССР, вып. 1, Ереван, 49 (1979).
17. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митардзян, Арм. хим. ж., 21, 998 (1968).
18. Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митардзян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 23, 640 (1970).
19. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митардзян, ЖПХ, 44, 1921 (1971).
20. Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митардзян, Г. А. Эмиазян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 24, 743 (1971).
21. Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митардзян, А. А. Саакян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 30, 332 (1977).
22. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митардзян, Авт. свид. СССР № 376375, Бюлл. изобр. № 17 (1973).
23. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Химия диацетиленов, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 123.
24. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Химия диацетиленов, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 305.
25. W. W. Paudler, A. G. Zeller, J. Org. Chem., 34, 999 (1969).
26. W. Schrot, J. Peschel, A. Zschunke, Z. Chem., 9, 108 (1969).
27. А. Н. Беляева, И. А. Маретина, Е. А. Лисицын, ЖОрХ, 6, 1532 (1970).
28. T. Masaaki, N. Jolchi, O. Joshiaki, Heterocycles, 16, 146 (1981).
29. Н. А. Погоржельская, И. А. Маретина, А. А. Петров, ЖОрХ, 5, 1179 (1969).
30. И. И. Грандберг, А. Н. Кост, ЖОХ, 28, 3071 (1958).
31. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацюян, А. А. Саакян, ХГС, 1978, 1428.
32. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацюян, А. А. Саакян, Арм. хим. ж., 32, 664 (1979).
33. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацюян, А. А. Саакян, С. Г. Мацюян, Авт. свид. СССР № 642309, Бюлл. изобр., № 2 (1979).
34. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацюян, А. А. Саакян, М. А. Джрагацпаян, С. Г. Мацюян, Авт. свид. СССР № 833962, Бюлл. изобр. № 20 (1981).
35. J. Elquero, R. Jacquer, C. r. Acad. Sci., 256, 720 (1963).
36. R. K. Bartlett, T. S. Stevenes, J. Chem. Soc., (c), 1967, 1964.
37. T. Dermot, J. Org. Chem., 31, 2494 (1966).
38. C. G. Begg, M. R. Grimmett, Lee Ju-Man, Austral. J. Chem., 26, 415 (1973).
39. S. Cusmano, Gazz. chim. Ital., 70, 227 (1940).
40. H. S. Plas, H. Jongeyan, Tetr. Lett., 44, 4385 (1967).
41. H. S. Plas, H. Jongeyan, Rec. trav. chim., 87, 1065 (1968).
42. H. T. Hayes, L. Hunter, J. Chem. Soc., 1941, 1.
43. K. A. Jensen, A. Friedtger, Math-fys. Medd., 20, 1 (1943); С. А., 39, 2068 (1945).
44. Л. А. Шустер, В. А. Козлова, В. И. Серая, ХГС, 1974, 1655.
45. И. И. Грандберг, ЖОХ, 33, 519 (1963).
46. В. А. Гранжан, И. В. Быстрова, В. И. Серая, Р. Я. Муший, ЖФХ, 47, 2150 (1973).
47. В. А. Гранжан, И. В. Быстрова, В. И. Серая, Р. Я. Муший, Тр. НИИ в проект. ин-та азот. пром. и прод. орг. синтеза, вып. 20, 22 (1973); РЖХ, 13Б964 (1974).
48. В. А. Гранжан, В. И. Серая, деп. РЖХ, 18Б 1255 (1974).
49. H. Reimlinger, A. Noels, J. Jadot, Chem. Ber., 103, 1949 (1970).
50. H. Reimlinger, A. Noels, J. Jadot, Chem. Ber., 103, 1954 (1970).

51. И. И. Грандберг, А. Н. Кост. ЖОХ, 32, 1556 (1962).
52. R. E. Burton, J. L. Finar, J. Chem. Soc., (B), 1970, 1692.
53. Н. Л. Чикина, Ю. В. Колодяжный, В. К. Цибезова, О. А. Осипов, ЖОХ, 49, 782 (1979).
54. L. Hunter, J. Chem. Soc., 1945, 806.
55. В. И. Иванский, Химия гетероциклических соединений, Изд. «Высшая школа», М., 1978, стр. 167.
56. J. P. Wibout, J. W. Boon, Helv. chim. Acta, 44, 1171 (1961).
57. J. L. Finar, J. Chem. Soc., (B), 1968, 725.
58. J. D. Vaughan, D. C. Fullerton, Int. J. Quantum, Chem., 2, 205 (1968); С. А., 68, 108063 (1968).
59. L. E. Orgel, T. L. Cottrell, W. Dick, L. E. Sutton, Trans. Faraday. Soc., 47, 113 (1951).
60. Н. Ш. Маляян, Г. А. Паносян, Э. Г. Дарбиян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 34, 991 (1981).
61. J. Reedyk, Rec. trav. chim., 90, 117 (1971).
62. A. Zecchina, L. Cerruti, S. Coluccia, E. Borello, J. Chem. Soc., (B), 1967, 1363.
63. G. Zerbi, C. Alberti, Spectrochim. Acta, 18, 407 (1962).
64. D. S. Noyce, E. Ryder, B. H. Walker, J. Org. Chem., 20, 1681 (1955).
65. M. Witanowski, L. Stefanak, H. Januszewski, J. Elquero, J. Chem. Phys. Physicochim Biol., 70, 697 (1973).
66. L. Stefanak, Bull. Acad. pol. sci., Ser. sci. chim., 26, 291 (1978).
67. J. Weigert, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 90, 3543 (1968).
68. I. I. Schuster, C. Dyllck-Brenzinger, J. D. Roberts, J. Org. Chem., 44, 1765 (1979).
69. T. Nishiwaki, J. Chem. Soc., (B), 1967, 885.
70. Р. А. Хмельницкий, А. П. Краснощек, А. А. Полякова, И. И. Грандберг, ЖОХ, 3, 1540 (1967).
71. В. Ф. Быстров, И. И. Грандберг, Г. И. Шарова, ЖОХ, 35, 293 (1965).
72. K. Auwers, H. Holtman, Chem. Ber., 59, 1297 (1926).
73. Э. Г. Дарбиян, Г. О. Торосян, В. В. Церуян, А. Т. Бабаян, С. Г. Мацоян, Авт. свид. № 996414 (1981), Бюлл. изобр. № 6 (1983).
74. G. Tarrago, A. Ramdanl, J. Elquero, M. Espada, J. Heterocycl. Chem., 17, 137 (1980).
75. K. Auwers, P. Helmke, Ann., 458, 186 (1927).
76. J. Elquero, R. Jacquier, G. Tarrago, Bull. Soc. chim. France, 1966, 293.
77. H. Dorn, J. Prakt. chem., 319, 281 (1977).
78. D. E. Butler, S. W. Alexander, J. Org. Chem., 37, 215 (1972).
79. Л. В. Соколянская, А. Н. Волков, Е. О. Цетлина, Г. И. Стукалова, ЖОХ, 12, 2063 (1976).
80. L. Harbraken, J. A. Moore, J. Org. Chem., 30, 1892 (1965).
81. K. Williams, J. Org. Chem., 29, 1377 (1964).
82. Л. В. Карамзина, В. Я. Починок, Г. В. Гурш, Г. Н. Анищенко, Р. Я. Мушиц, В. И. Серая, Укр. хим. ж., 42, 850 (1976).
83. Z. Brzozowski, E. Ras-Pomazanska, B. Dekarz, S. Angielski, C. Woycikowski, Acta pol. pharm., 33, 461 (1976).
84. Л. В. Глушкова, Э. Б. Киро, Н. П. Черемисина, В. И. Серая, Авт. свид. СССР № 513035, Бюлл. изобр. № 17 (1976).
85. Г. Н. Михайлова, Л. Г. Алгерг, В. Г. Бабаян, Л. В. Ефимов, Л. В. Глушкова, Э. Б. Киро, А. Р. Минина, Л. С. Волков, Авт. свид. СССР № 529185; Бюлл. изобр. № 35 (1976).
86. Э. Б. Киро, Л. А. Скрипко, Л. Б. Симанскова, В. Г. Бабаян, Авт. свид. СССР № 614106, Бюлл. изобр. № 25 (1978).
87. Э. Б. Киро, Л. А. Скрипко, Л. Б. Симоненкова, И. Б. Манелюк, Авт. свид. СССР № 666174, Бюлл. изобр. № 21 (1979).
88. Э. Г. Дарбиян, А. С. Погосян, Г. А. Элиазян, Г. В. Асратян, Арм. хим. ж., 36, 230 (1983).

89. K. J. Peterzon, E. Kiehlmann, Can. J. Chem., 51, 2448 (1973).
90. Англ. пат. № 1041785 (1966); СА, 16976h (1966).
91. Англ. пат. № 1015922 (1966); СА, 12681h (1966).
92. K. D. Galliano, N. L. Paddock, S. J. Rettig, J. Trotter, Inorg. Nucl., Chem. Lett., 15, 417 (1978).
93. R. Hättel, P. Jochum, Chem. Ber., 85, 820 (1952).
94. М. С. Шварцберг, А. А. Демисва, Р. Э. Саедеев, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, ОХН, 1989, 2546.
95. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацоян, А. А. Саакян, К. Г. Оганесян, Ю. Б. Мигарджян, А. Х. Махмудян, М. Б. Ордян, Пластмассы, 58 (1980).
96. Ю. Б. Мигарджян, Канд. дисс., Тбилиси, 1973.
97. Э. Г. Дарбинян, Детлеф Йоель, М. С. Мацоян, А. А. Саакян, Авт. свид. СССР № 670570, Бюлл. изобр. № 24 (1979).
98. Э. Г. Дарбинян, Йоель Детлеф, М. С. Мацоян, А. А. Саакян, Арм. хим. ж., 33, 584 (1980).
99. E. G. Darbinyan, A. A. Saakyan, S. G. Mazoyan, Joel Detlef, пат. ГДР № 150465 (1981).
100. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Г. А. Элиазян, Т. Г. Абрамян, Р. Я. Муший, Л. С. Лахманчук, Авт. свид. СССР № 414259, Бюлл. изобр. № 5 (1974).
101. С. С. Быкова, Н. Т. Новикова, Е. Н. Алексеева, Р. Я. Муший, Л. С. Лахманчук, Авт. свид. СССР № 432144, Бюлл. изобр. № 22 (1974).
102. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацоян, К. Г. Оганесян, Ю. Б. Мигарджян, А. А. Саакян, С. Г. Мацоян, Авт. свид. СССР № 688499, Бюлл. изобр. № 36, (1979).
103. Э. Г. Дарбинян, Г. А. Элиазян, Т. Г. Абрамян, Р. Я. Муший, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 27, 790 (1974).
104. Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Л. А. Шестова, В. К. Воронов, В. В. Кейко, ХГС, 1978, 1247.
105. А. Г. Гзырян, В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, Ф. С. Киолян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, ВМС, 24Б, 521 (1982).
106. А. Г. Гзырян, В. Г. Бархударян, В. А. Даниелян, ВМС, 24Б, 518 (1982).
107. А. Г. Гзырян, В. А. Даниелян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 35, 543 (1982).
108. А. Г. Гзырян, В. А. Даниелян, А. Е. Сардарян, Р. В. Егоян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, Арм. хим., ж., 36, 234 (1983).
109. Л. А. Еськова, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, В. К. Воронов, Н. Н. Чипанина, Н. А. Казакова, ХГС, 1978, 960.
110. В. К. Воронов, Л. А. Шестова, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 412.
111. В. К. Воронов, Л. А. Еськова, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, 2363.
114. Л. В. Проскурня, Ю. В. Федоров, Г. Г. Скворцова, Л. А. Еськова, Защита метал-Ю. Л. Фролов, ЖПС, 23, 97 (1975).
113. Н. Н. Чипанина, Н. А. Казакова, Л. А. Шестова, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, Ю. Л. Фролов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 934.
114. Л. В. Проскурня, Ю. В. Федоров, Г. Г. Скворцова, Л. А. Еськова, Защита метал-лов, 18, 930 (1982).
115. C. Musante, Gazz. Chim. Ital., 78, 178 (1948).
116. И. И. Грандберг, С. Н. Милованова, А. Н. Кост, И. Т. Нетте, Вест. МГУ, 32, 27 (1961).
117. R. Hättel, H. Wagner, P. Jochum, Ann., 593, 279 (1955).
118. R. Hättel, O. Schäfer, P. Jochum, Ann., 593, 200 (1955).
119. R. Hättel, O. Schäfer, P. Jochum, Ann., 598, 186 (1956).
120. K. Auwers, K. Bahr, J. Prakt. chemie, 118, 71 (1927).
121. A. Michaelis, A. Lachwitz, Ber., 43, 2107 (1910).
122. Н. Р. Тюпало, В. А. Якоби, Н. В. Бернашевский, А. А. Степанян, Авт. свид. СССР № 453404, Бюлл. изобр. № 46 (1974).
123. C. Musante, Gazz. chim. ital., 75, 121 (1945).

124. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Л. И. Кузнецова, Н. Н. Богдашев, Усп. химия, 42, 177 (1973).
125. S. Trofimenko, Chem. Rev., 72, 497 (1972).
126. J. Reedyk, Rec. trav. chim., 89, 605 (1970).
127. J. Reedyk, C. A. Windhorst, W. L. Groeneveld, Rec. trav. chim., 90, 234 (1971).
128. В. И. Егорова, Л. Н. Неокладнова, Г. А. Лазерко, Н. И. Гришко, Координац. химия, 4, 735 (1978).
129. D. Nicholls, B. A. Warburton, J. Inorg. nucl. chem., 33, 1041 (1971).
130. A. Anagnostopulos, D. Nicholls, K. R. Seddon, J. Inorg. nucl. chem., 36, 2235 (1974).
131. Я. А. Шустер, В. Д. Козлова, Л. Е. Семинкина, Б. П. Жанталай, Н. Ю. Рощаковская, В. И. Серая, ЖОХ, 44, 1379 (1974).
132. R. D. Dowling, B. Nieuwenhulise, J. Reedyk, Inorg. Chim. Acta Rews, 5, 301 (1971).
133. J. Reedyk, Rec. trav. chim., 89, 993 (1970).
134. J. Reedyk, B. A. Stork-Blaisse, G. C. Verschoor, Inorg. chem., 10, 2594 (1971).
135. J. Reedyk, Rec. trav. chim., 90, 1285 (1971).
136. D. Paolo, M. Fabrizio, J. Chem. Res. Synp., 1974, 374. РЖХ 14В82 (1980).
137. В. И. Дулова, О. П. Голосова, Вопросы химии и хим. технологии, Харьков, 1979, стр. 101.
138. Л. Н. Неокладнова, Т. Н. Батышкина, В. И. Егорова, Ю. Я. Харитонов, Н. И. Гришко, Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексн. соед., М., 1978, стр. 138.
139. B. Lenarčík, K. Nabialek, M. Gabryszewski, Pol. J. Chem., 52, 401 (1978).
140. S. N. Poddar, S. M. Bhattacharyya, A. K. Das, Indian J. Chem., A16, 367 (1978).
141. J. R. Masaguer, E. Frelyanes, J. Sordo, J. S. Casas, M. R. Vermeyo, Inorg. chim. Acta, 25, 203 (1977).
142. S. N. Poddar, S. Chosh, S. M. Bhattacharyya, J. Inorg. nucl. chem., 30, 739 (1977).
143. А. Атаев, В. М. Некипелова, А. В. Кессених, О. В. Иванов, В. М. Дзюмко, ЖФХ, 54, 1089 (1980).
144. D. R. Crow, P. K. Aggarwal, Electrochim. Acta, 19, 309 (1974).
145. S. A. Colton, J. F. Gibson, J. Chem. Soc., (A), 1971, 1696.
146. M. J. Bagley, D. Nicholls, B. A. Warburton, J. Chem. Soc., (A), 1970, 2694.
147. Э. Г. Дарбинян, М. А. Элиазян, Г. А. Элиазян, А. А. Саакян, Р. Я. Муший, С. Г. Мацюян, Авт. свид. СССР № 602512, Бюлл. изобр. № 14 (1978).
148. Н. М. Аракелян, С. А. Папян, С. Е. Исабекян, Э. Г. Дарбинян, Электрохим., 19, 940 (1983).
149. Н. М. Аракелян, С. А. Ппян, С. Е. Исабекян, Э. Г. Дарбинян, Арм. хим. ж., 35, 406 (1982).
150. W. Andruchow, D. G. Karraker, Inorg. Chem., 12, 2194 (1973).
151. R. T. Baker, S. I. Rettig, A. Storr, J. Trotter, Can. J. Chem., 54, 343 (1976).
152. W. H. McCrudy, Inorg. Chem., 14, 2292 (1975).
153. Н. Т. Новикова, В. И. Серая, Р. Я. Муший, В. Э. Азен, Ю. А. Кругляк, Н. А. Перяславцев, С. С. Быкова, Авт. свид. СССР № 391157, Бюлл. изобр. № 31 (1973).
154. В. И. Егорова, Н. И. Гришко, Ю. Я. Харитонов, РЖХ, 21И538 (1980).
155. В. И. Егорова, Н. И. Гришко, Ю. Я. Харитонов, Отраслевое совещ. по пробл. абсорбции газов, Чирчик, 1979, тез. докл., Ташкент, 1979, стр. 14.
156. Яп. пат. № 52—86485 (1977), РЖХ, 10С271П (1978).
157. В. А. Пронин, М. В. Усольцева, Э. Н. Шастина, А. Н. Волков, В. И. Серая, ЖНХ, 19, 800 (1974).
158. В. А. Пронин, М. В. Усольцева, Э. Н. Шастина, А. Н. Волков, Л. В. Соколянская, ЖАХ, 31, 1767 (1976).
159. Л. Б. Симаненкова, И. Б. Манелок, А. А. Донцов, Авт. свид. СССР, № 753846, Бюлл. изобр. № 29 (1980).

160. Б. А. Букин, С. Е. Восканов, Н. Н. Александров, С. В. Алаян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, В. Г. Огоньков, А. И. Петрашко, Ю. Л. Преснов, Г. М. Шув, В. Г. Сяков, С. Г. Трубачев, В. В. Бурмистров, Авт. свид. СССР, № 794673, Бюлл. изобр. № 1 (1981).
161. Э. Г. Дарбинян, С. В. Алаян, С. Е. Восканов, Ф. С. Киноян, М. С. Мацоян, Арм. хим. ж., 36, 251 (1983).
162. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацоян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 36, 268 (1983).
163. А. Л. Брацлавская, Е. В. Егоров, С. Б. Макарова, Р. Я. Муший, Г. В. Мясоедова, С. Б. Савин, В. М. Серяя, Авт. свид. СССР № 630260, Бюлл., изобр. № 40, (1978).
164. В. И. Босва, Л. И. Панина, К. И. Сакодинский, А. Л. Брацлавская, С. Б. Макарова, В. М. Юшина, Авт. свид. СССР № 802302, Бюлл. изобр. № 5 (1981).
165. В. И. Босва, Л. И. Панина, К. И. Сакодинский, А. Л. Брацлавская, С. Б. Макарова, Авт. свид. СССР № 765727, Бюлл. изобр. № 35 (1980).
166. F. Schnelder, W. Schaag, Z. Physiol. Chem., 327, 74 (1962).
167. Ю. Н. Вихляев, В. И. Ильинский, К. С. Раевский, Ю. М. Батулик, И. И. Грандберг, А. Н. Кост, Фармак. и токсик., 25, 27 (1962).
168. С. Ф. Василевский, А. Н. Синяков, М. С. Шварцберг, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2288.
169. С. П. Мальцева, В. М. Каспарева, В. И. Степанов, Б. И. Степанов, Изв. вузов, химия и хим. технология, 17, 475 (1974).
170. М. А. Андреева, М. И. Болотов, Ш. Г. Исаев, Р. Я. Муший, В. П. Перевалов, В. И. Серая, Б. И. Степанов, ЖОХ, 50, 2116 (1980).
171. М. А. Андреева, М. И. Болотов, Ш. Г. Исаев, В. П. Перевалов, Б. И. Степанов, ХГС, 1980, 1561.

Армянский химический журнал, т. 37, № 3, стр. 175—181 (1984 г.)

УДК 547.28+547.431.4+661.718.4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОРГАНОБОРАНАМИ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, К. С. БАДАЛЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 III 1983

Изучено взаимодействие α -галондсульфидов, тиацеталей и этилтиоортоформината с хлордибутилбораном и тетраалкилдиборанами. Установлено, что в случае тетраалкилдиборанов имеет место восстановление C—Cl и C—S связей.

Библ. ссылок 18.

Ранее нами было установлено, что α -хлоралкиловые эфиры при взаимодействии с эквимолярным количеством тетраалкилдиборанов восстанавливаются с образованием соответствующих простых эфиров и хлордиалкилборанов [1, 2].

В продолжение этих исследований нами изучено поведение по отношению к тетраалкилдиборанам сернистых аналогов α -хлоралкиловых эфиров— α -хлорсульфидов. Исходя из меньшего мезомерного эффекта серы по сравнению с кислородом в этих соединениях можно было ожи-