

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ**  
**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №3, 2003 Химический журнал Армении

УДК 547(771:79)

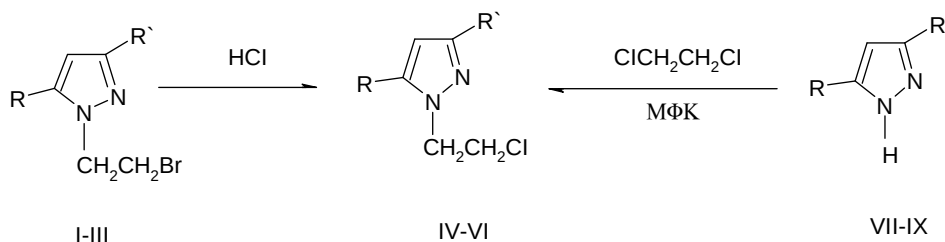
**НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМА БРОМА ХЛОРОМ  
В 1-(β-БРОМЭТИЛ)ПИРАЗОЛАХ**

**Օ. Տ. ԱՏՏԱՐՅԱՆ, Տ. Տ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Դ. Վ. ԱՏՐԱՏՅԱՆ և Տ. Դ. ՄԱՇՅԱՆ**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 2 VII 2003

Нами установлено, что при нагревании до 100°C раствора 1-(β-бромэтил)пиразолов I-II в разбавленной соляной кислоте (15-18%) имеет место нуклеофильное замещение атома брома хлором в β-бромэтильной группировке:



I, IV, VII - R=R'=H

II, V, VIII - R=H, R'=CH<sub>3</sub> // R=CH<sub>3</sub>, R'=H

III, VI, IX - R=R'=CH<sub>3</sub>

Интересно отметить, что при добавлении к реакционной смеси диметил-формамида процесс ускоряется и замедляется при добавлении этилового спирта. Строение соединений IV-VI установлено встречным синтезом [1], путем алкилирования пиразолов VII-IX дихлорэтаном, а также данными ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии и элементного анализа; чистота указанных соединений проверена методом ГЖХ.

## Экспериментальная часть

Смесь 0,1 моля соответствующего 1-(β-бромэтил)пиразола (I-III) и 50 мл 15-18% водного раствора соляной кислоты кипятили 3 ч. После охлаждения реакционную смесь нейтрализовали водным раствором гидроксида натрия, экстрагировали хлороформом и высушивали над  $MgSO_4$ . После удаления растворителя остаток разогнали под вакуумом.

### Получено:

**1-(β-Хлорэтил)пиразол (IV).** Выход 90(, т. кип. 43-48°/3 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,5021,  $d_4^{20}$  1,1940 [2]. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1530 (кольцо). ЯМР  $^1H$  спектр (ДМСО), (, м. д., J (Гц): 3,81 т (2H, J=6,0,  $NCH_2$ ), 4,42 т (2H, J=6,0,  $CH_2Cl$ ), 6,26 т (1H, J=2,2, 4-H), 7,50д (1H, J=2,4, 3-H), 7,58 д (1H, J=2,0, 5-H). Найдено, (: С 45,96; Н 5,39; N 21,52; Cl 27,15.  $C_5H_7ClN_2$ . Вычислено, (: С 45,98; Н 5,36; N 21,46; Cl 27,20.

**1-(β-Хлорэтил)-3(5)-пиразол (V).** Выход 94(, т. кип. 55-60°С/1 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,5030,  $d_4^{20}$  1,1336 [2]. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1544 (кольцо). ЯМР  $^1H$  спектр (ДМСО)  $\delta$ , м.д., J (Гц): 2,16с (3H, 3- $CH_3$ ), 2,18с (3H, 5- $CH_3$ ), 3,70 м (2H,  $NCH_2$ ), 4,38м (2H,  $CH_2Cl$ ), 5,85д (1H, J=2,0, 5-H), 7,22 д (1H, J=2,0, 3-H), 7,42 д (1H, J=2,3, 5-H). CO), Найдено, (: С 49,79; Н 6,35; N 19,44; Cl 24,52.  $C_6H_9ClN_2$ . Вычислено, (: С 49,83; Н 6,23; N 19,38; Cl 24,57.

**1-(β-Хлорэтил)-3(5)-диметилпиразол (VI).** Выход 95(, т. кип. 60-65°С/1 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,5010,  $d_4^{20}$  1,1057 [2]. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1560 (кольцо). ЯМР  $^1H$  спектр (ДМСО), (, м. д., J (Гц): 2,11 с (3H, 3- $CH_3$ ), 2,23 с (3H, 5- $CH_3$ ), 3,93 т (2H, J=6,0,  $NCH_2$ ), 4,10т (2H, J=6,0,  $CH_2Cl$ ), 5,67с (1H, 4-H). Найдено, (: С 52,87; Н 7,03; N 17,74; Cl 22,36.  $C_7H_{11}ClN_2$ . Вычислено, (: С 52,99; Н 6,94; N 17,67; Cl 22,40.

## ԲՐՈՄԻ ԱՏՈՄԻ ՆՈՒՇԼԵՈՖԻԼ ՏԵՂԱԿԱԼՈՒՄԸ ՔԼՈՐՈՎ 1-(β-ԲՐՈՄԷԹԻԼ)ՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐՈՒՄ

Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ, Ս. Ս. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ նոսր աղաթթվի լուծույթում 1-(β-բրոմէթիլ)պիրազոլների տաքացման ժամանակ β-բրոմէթիլ խմբում տեղի է ունենում բրոմի ատոմի նուկլեոֆիլ տեղակալում քլորով:

## NUCLEOPHILIC MOVING OF BROM ATOM TO CHLOR IN 1-(β-BROMETHYL)PYRAZOLES

H. S. ATTARYAN, S. S. MARTIROSYAN, G. V. HASRATYAN and S. G. MATSOYAN

It is showed, an nucleophilic moving of brom atom to chlor in the β-bromethyl group when 1-(β-bromethyl)pyrazoles were heating in diluted hydrochloric acid solution.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Асратян Г.В., Аттарян О.С., Погосян А.С., Элиазян Г.А., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г. // ЖПХ, 1986, №6, с. 1296.
- [2] Дарбинян Э.Г., Аттарян О.С., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Мацоян С.Г. А. с. СССР, №1135743 (1984) // Б.И. №3, 1985.