

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

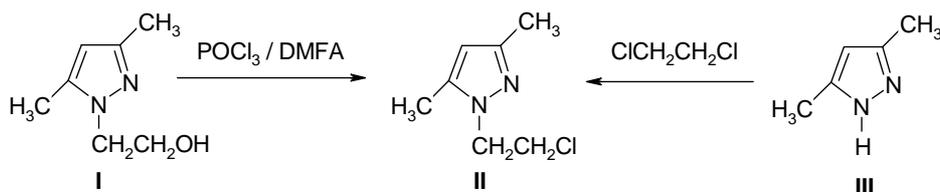
Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.784.1.07

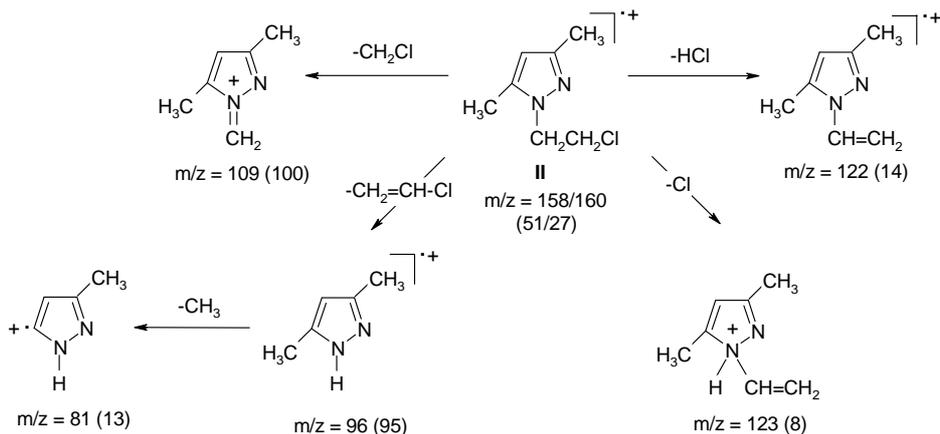
К ВОПРОСУ ФОРМИЛИРОВАНИЯ 1-( $\beta$ -ОКСИЭТИЛ)-3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛА ПО МЕТОДУ  
ВИЛЬСМАЙЕРА-ХААКА

Нами установлено, что 1-( $\beta$ -оксиэтил)-3,5-диметилпиразол **I** не подвергается формилированию в условиях Вильсмайера-Хаака [1]. Полученные данные, по-видимому, обусловлены уменьшением нуклеофильности кольца вследствие кватернизации пиридинового азота. Образуется лишь продукт замещения гидроксильной группы атомом хлора в  $\beta$ -оксиэтильной группировке. Как нами ранее было показано, 1-( $\beta$ -хлорэтил)-3,5-диметилпиразол **II** легко подвергается формилированию [2,3].



Строение соединения **II** доказано встречным синтезом [4] путем алкилирования 3,5-диметилпиразола **III** 1,2-дихлорэтаном в условиях межфазного катализа, данными ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектрометрии, элементного анализа и методом ГЖХ.

Максимальным по массовому числу соединения **II** в масс-спектре является дублет 158/160 ( $m/z$ ), в котором соотношение интенсивностей свидетельствует о присутствии атома Cl в молекуле. Максимальным по интенсивности является пик иона, соответствующий процессу элиминирования  $-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$  радикала из молекулярного иона с миграцией H-атома. Указанные процессы очень характерны для соединений, имеющих третичную аминогруппу. Учитывая вышесказанное, а также структуру, подтвержденную методом ЯМР  $^1\text{H}$  исходного соединения, и условия реакции, полученному веществу можно приписать структуру **II**. Схему масс-спектрометрического распада можно представить следующим образом:



Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на приборе Varian “Mercury-300” в  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ . Анализ методом ГЖХ проведен на приборе “ЛХМ-8МД”, колонка длиной 1 м, заполненная Inerton AW-HMDS, пропитанным 10% Carbox-20M, скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин, температура детектора 220°C. Масс-спектр снят на приборе “MX-1321A” (прямой ввод, энергия ионизации 60 эВ).

**1-(β-Хлорэтил)-3,5-диметилпиразол II.** К нагретой до 90°C смеси 0,1 моля соединения I и 0,6 моля диметилформамида при перемешивании в течение 1 ч осторожно прибавляли 0,2 моля хлорокиси фосфора так, чтобы температура экзотермической реакции не превышала 120°C. Охлажденную ледяной водой смесь нейтрализовали водным раствором ацетата калия. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток разгоняли в вакууме. Выход 82,2%, т.кип. 80°C/1 мм рт ст,  $n_D^{20}$  1,4980,  $d_4^{20}$  1,1057. Найдено, %: С 52,87; Н 7,03; N 17,74. Вычислено, %: С 53,00; Н 6,94; N 17,67. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1540 (кольцо), 770 (C-Cl). ЯМР  $^1\text{H}$  спектр (ДМСО- $D_6$ , 300 МГц)  $\delta$ , 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 $_2$ ), 4,10 т (2H,  $J=6,0$ ; CH $_2$ Cl), 5,67 с (1H, 4-H). Масс-спектр ( $m/z$ , 1 отн., %): 160(27), 158(51), 123(8), 122(14), 109(100), 96(95), 81(3).

### ՎԻԼՍՄԵՅԵՐ-ՀԱԱԿԻ ՄԵԹՈԴԸ 1-(β-ՕՔՍԻԷԹԻԼ)-3,5-ԴԻՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼԻ ՖՈՐՄԻԼԱՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՁԸ

Հ. Ս. ԱԹԱՐՅԱՆ, Ս. Կ. ԱՆԹԱՆՈՍՅԱՆ, Ռ. Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,  
Ս. Ս. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ 1-(β-օքսիէթիլ)-3,5-դիմէթիլպիրազոլը Վիլսմէյէր-Հասկի պայմաններում չի ենթարկվում ֆորմիլման, ինչն ըստ երևույթին պայմանավորված է պիրիդինային ազոտի կվատէրնիզացման արդյունքում պիրազոլային օղակի նուկլէոֆիլութեան նվազմամբ:

### ABOUT FORMILATION OF 1-(OXIETHYL)-3,5-DIMETHYLPYRAZOLE BY METHOD OF VILSMAYER-HAAK

H. S. ATTARYAN, S. K. ANTANOSYAN, R. T. GRIGORYAN,  
S. S. MARTIROSYAN and S. G. MATSOYAN

It is estimated that 1-(oxuetyl)-3,5-dimethylpyrazole does not go with conditions of Vilsmyer-Haak formilation that is obviously conditioned by the decrease of pyrazol ring's nukleophility as a result of quaternization of pyridine azot.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Общий практикум по органической химии / под ред. А.Н. Коста. М., Мир, 1965.  
[2] *Аттарян О.С., Гавалян Б.В., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г.* // *Арм. хим. ж.*, 1988, т. 41, №8, с. 496.  
[3] *Мартirosян С.С., Аттарян О.С., Григорян Р.Т., Паносян Г.А., Киноян Ф.С., Асратян Г.В., Мацоян С.Г.* // *Хим. ж. Армении*, 2004, т. 57, №3, с. 95.  
[4] *Асратян Г.В., Аттарян О.С., Погосян А.С., Элиазян Г.А., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г.* // *ЖПХ*, 1986, №6, с. 1296.

Институт органической химии  
НАН Республики Армения, Ереван  
Поступило 12 XI 2004

**О. С. АТТАРЯН**  
**С. К. АНТАНОСЯН**  
**Р. Т. ГРИГОРЯН**  
**С. С. МАРТИРОСЯН**  
**С. Г. МАЦОЯН**