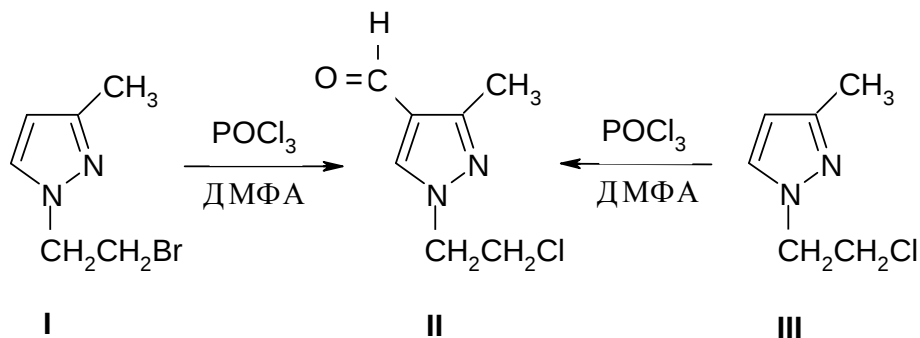


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.784.1.07

ФОРМИЛИРОВАНИЕ 1-(β-БРОМЭТИЛ)-3-МЕТИЛПИРАЗОЛА

Установлено, что формилирование по Вильсмайеру-Хааку [1] 1-(β-бромэтил)-3-метилпиразола (I) протекает неоднозначно. Электрофильное замещение в 4-ом положении пиразольного кольца соединения I одновременно сопровождается заменой в β-бромэтильной группировке атома брома хлором и образованием 1-(β-хлорэтил)-3-метил-4-формилпиразола (II).



Строение соединения II доказано встречным синтезом [2], путем аналогичного формилирования 1-(β-хлорэтил)-3-метилпиразола (III), а также данными ЯМР ¹H, масс-спектроскопий и элементным анализом.

Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на приборе “Varian Mercury-300” в (CD₃)₂SO. Анализ методом ГЖХ проведен на приборе “ЛХМ-8МД”, колонка длиной 1 м, заполненная Inerton AW-HMDS, пропитанным 10% Carbovax-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-метил-4-формилпиразол (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,

экстрагировали хлороформом и высушили $MgSO_4$. После удаления растворителя остаток разогнали в вакууме. Выход 85,7%; т. кип. $122^\circ C/1 \text{ мм рт ст}$, при стоянии кристаллизовалось, т. пл. $91-93^\circ C$ (из CCl_4). Найдено, %: C 49,33; H 4,20; Cl 20,52; N 16,23. $C_7H_9ClN_2O$. Вычислено, %: C 48,71; H 5,26; Cl 20,54; N 16,23. Спектр ЯМР 1H (ДМСО), δ , м. д., J (Гц): 2,35 с (3H, 3- CH_3), 4,11 т (2H, $J = 2,0$, N- CH_2), 4,42 т (2H, $J = 2,0$, CH_2Cl), 8,4 с (1H, 5-H), 9,81 с (1H, $CH=O$). Масс-спектр, m/z (I отн, %): 174 (33), 173 (25), 172 (82), 171 (78), 123 (100), 110 (80), 109 (90), 81 (35), 68 (25).

1-(β -ԲՐՈՄԵԹԻԼ)-3-ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼԻ ՖՈՐՄԻԼՈՒՄԸ

Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ 1-(β -բրոմէթիլ)-3-մեթիլպիրազոլի ֆորմիլումն ըստ Վիլսմայեր-Հասկի միանշանակ չի ընթանում: Պիրազոլային օղակի 4-րդ դիրքում էլեկտրոֆիլ տեղակալմանը զուգընթաց տեղի է ունենում բրոմի ատոմի տեղակալում քլորով՝ 1-(β -քլորէթիլ)-3-մեթիլպիրազոլի առաջացմամբ:

FORMILATION OF 1-(β -BROMETHYL)-3-METHYLPYRAZOLE

H. S. ATTARYAN

It is shown, that formilation of 1-(β -bromethyl)-3-methylpyrazole proceeds ambiguously. The electrophilic replacement in the 4-th position of the pyrazole's ring is simultaneously accompanied by replacement of the atom bromine by chlorine.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Общий практикум по органической химии / под ред. А.Н.Коста. М., Мир, 1965, с. 312.
- [2] Аттарян О.С., Гавалян В.Б., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г. // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, №8, с. 496.

Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван

О. С. АТТАРЯН

Поступило 20 III 2006