

УДК 547:772.1

**О СТРОЕНИИ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРИ НИТРОЗИРОВАНИИ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-5-АМИНОПИРАЗОЛА**

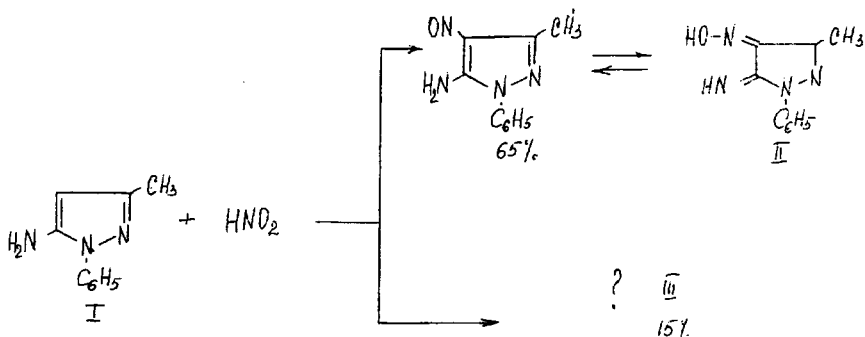
Н.Л. НАМ, И.Н. ГРАНДБЕРГ, В.И. СОРОКИН

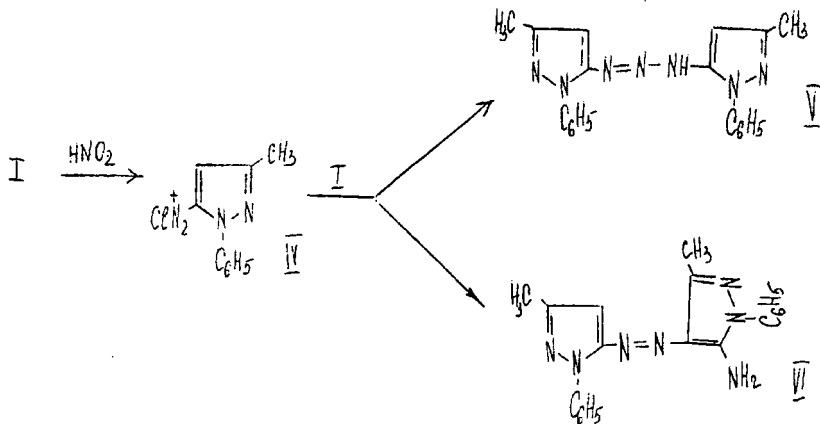
(Кафедра органической химии)

Установлено строение побочного продукта, получаемого при нитрозировании 1-фенил-3-метил-5-аминопиразола; это 1-фенил-3-метил-5-аминопиразол-4-азо-5'-(3'-метил-1'-фенилпиразол).

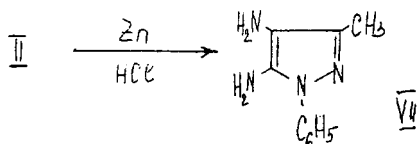
Ранее было показано, что при нитрозировании 1-фенил-3-метил-5-аминопиразола (I) азотистой кислотой, кроме основного продукта — 1-фенил-3-метил-4-изонитрозо-5-иминопиразола (II), было получено около 15% побочного продукта (III), строение которого в обеих работах не установлено [1, 2].

Можно предположить, что в условиях реакции идет побочное диазотирование исходного (I) и образующаяся соль диазония (IV) реагирует с еще не вступившим в реакцию пиразолом (I) по аминогруппе или активному к электрофильному замещению положению 4, образуя соответственно соединения V или VI.





Полный элементный анализ соответствовал этим структурам. Метод ПМР позволил легко сделать выбор между структурами (V) и (VI), так как в случае соединения (VI) должен был присутствовать сигнал протона в 4-м положении одного из ядер пиразола (область 5,8—6,4 м.д.), а в случае (V) таких сигналов должно было быть два. Реальный спектр (описание в экспериментальной части) показал наличие такого сигнала, интенсивностью один протон, что позволило уверенно предложить для этого продукта структуру (VI). По сравнению с более ранней нашей работой [1] в предлагаемой здесь методике метод восстановления (II) в диаминопиразол (VII) улучшен с 66 до 84%.



### Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на приборе Perkin-Elmer-577 в КВг. УФ-спектры зарегистрированы на спектрофотометре Specord-M в  $\text{CH}_3\text{OH}$ . ПМР-спектры сняты в  $\text{DMSCO-d}_6$  на приборе Bruker WM-250.

### 1-фенил-3-метил-5-амино-4-нитропиразол

В стакан, снабженный мешалкой, помещают 100 мл концентрированной  $\text{HCl}$ , 600 мл воды, нагревают до  $t\ 50^\circ\text{C}$  и по частям прибавляют 51,9 г (0,3 м) 1-фенил-3-метил-5-аминопиразола [I]. Раствор охлаждают до  $t\ +1^\circ\text{C}$ , добавляют 100 г льда и прикапывают холодный раствор 20,7 г (0,3 м) нитрита натрия в 200 мл воды за 0,5 ч при внешнем охлаждении льдом с солью. После окончания реакции смесь разбавляют 2 л воды и фильтруют. Осадок на фильтре обрабатывают 0,5 л разбавленной горячей соляной кислотой (1 : 20) и снова фильтруют; желтый осадок, оставшийся на

фильтре (9,6 г, 16%), подвергают дополнительной очистке. Фильтраты объединяют и добавляют к ним 250 г ацетата натрия. Выпавший темно-красный осадок нитропиразола тщательно сушат и кипятят на водяной бане 1 ч с 150 мл хлороформа. После охлаждения отфильтровывают чистый нитропиразол. После сушки получено 39,3 г (64,9%) 1-фенил-3-метил-5-амино-4-нитропиразола с т.пл. 201°С [1].

### 1-фенил-3-метил-5-аминопиразол-4-азо-5'- $(3'$ -метил-1'-фенилпиразол)

Побочный продукт, полученный при нитровании 1-фенил-3-метил-5-аминопиразола (желтый осадок, 9,6 г, см. выше) очищали перекристаллизацией из 80% изопропанола и повторно из смеси хлороформ-гексан (3 : 1). Получено 4,8 г (8%) желтых кристаллов с т.пл. 183°С. ИК-спектр в табл. КС1: 1370, 1480, 1540, 1600, 1610  $\text{см}^{-1}$ . УФ-спектр: 234 нм ( $\lg \epsilon$  4,31); 333 нм ( $\lg \epsilon$  3,93); 418 нм ( $\lg \epsilon$  4,21) в спирте. Найдено, %: С — 67,3; Н — 5,4; N — 27,3.  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_7$ . Вычислено, %: С — 67,2; Н — 5,3; N — 27,4. Спектр ПМР снят в  $\text{DMSO}-d_6$ , соответствует структуре VI.  $\text{CH}_3$ -группы: 2,35 и 2,25 м.д. с.;  $\text{NH}_2$ -группа (уширена) 3,3 м.д.; имеется единственный протон в 4-м положении ядра пиразола 6,38 м.д. с.; ароматика ти-

пична для N-фенилзамещенных пиразолов 7,4—7,7 м.д.

### 1-фенил-3-метил-4,5-диаминопиразол

В стакан с мешалкой помещают 200 мл концентрированной HCl и 600 мл воды, при размешивании добавляют 35,5 г (0,176 м) 1-фенил-3-метил-5-амино-4-нитропиразола и при кипении смеси постепенно вносят 40 г цинковой пыли (~ за 0,5 ч). Через 10 мин после окончания прибавления цинка ставшую бесцветной смесь фильтруют и фильтрат осторожно подщелачивают чистым (без примеси карбоната) NaOH до растворения  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , фильтруют горячим и промывают осадок горячей водой (~ 50 мл). После охлаждения фильтрата отделяют закристаллизовавшийся диаминопиразол и часть неорганических солей, промывают осадок на фильтре холодной водой (50 мл) и тщательно сушат. Кристаллы помещают в аппарат Сокслета и экстрагируют сухим бензолом. Бензол отгоняют, остаток кристаллизуют из гептана. Получено 27,7 г (84%) 1-фенил-3-метил-4,5-диаминопиразола с т.пл. 120°С [1].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Грандберг И.И., Ключко Г.В. ЖОХ, 1962, т. 32, с. 1898. — 2. Mohr E. — J.pr. Ch., 1909, N 2, vol. 79, p. 16.

*Статья поступила 13 января 1999 г.*

### SUMMARY

To produce new biologically active preparations a number of acil derivatives of 1-phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol have been obtained.