

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

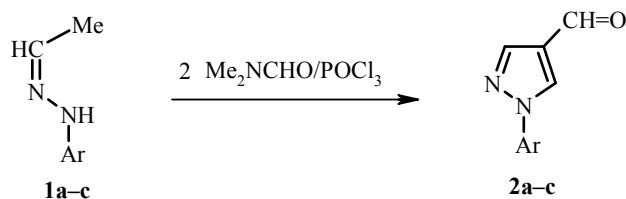
СИНТЕЗ
1-АРИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛОВ ИЗ N-АРИЛГИДРАЗОНОВ
АЦЕТАЛЬДЕГИДА ПО ВИЛЬСМАЙЕРУ–ХААКУ

Ключевые слова: N-арилгидразоны ацетальдегида, 1-арил-4-формилпиразолы, реагент Вильсмайера–Хаака.

Для получения 1-арил-4-формилпиразолов, как правило, используют два синтетических подхода. Первый основан на формилировании положения 4 1-арилпиразолов в условиях реакции Вильсмайера–Хаака [1, 2] или превращении 1-арил-4-хлорметилпиразолов по Соммле [3]. На примере конденсации триформилметана с фенилгидразином был апробирован второй подход, предполагающий образование пиразольного цикла при наличии альдегидной группы [4, 5].

Ранее [6–8] было установлено, что при формилировании N-арилгидразонов арилметилкетонов системой ДМФА–POCl₃ образуются 3-замещенные 1-арил-4-формилпиразолы, в то время как аналогичная реакция N,N-диалкилгидразонов ароматических альдегидов приводит к 2-диалкилгидразонам 1-арилглиоксала [9]. N-Монозамещенные гидразоны альдегидов в реакции Вильсмайера–Хаака не исследовались.

Нами найдено, что N-арилгидразоны ацетальдегида **1a–c** при обработке реагентом Вильсмайера–Хаака подвергаются формилированию с последующей внутримолекулярной циклоконденсацией в 1-арил-4-формилпиразолы **2a–c**.



1, 2 a Ar = Ph, **b** Ar = 4-ClC₆H₄, **c** Ar = 4-MeC₆H₄

Спектры ЯМР ¹H ¹³C снимали на спектрометре Varian-Gemini (300 и 75 МГц)

соответственно) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС.

1-Арил-4-формилпиразолы 2а-с. К 40 мл охлажденного до 0–5 °С ДМФА прибавляют при перемешивании 27 г (0.175 моль) POCl_3 в течение 0.5 ч, а затем при этой же температуре раствор 0.05 моль гидразона **1а-с** в 10 мл ДМФА. Температуру реакционной смеси повышают до 90 °С, перемешивают 3 ч, охлаждают до комнатной температуры, выливают в 200 мл ледяной воды и нейтрализуют кристаллическим Na_2CO_3 до pH 8. Образовавшийся осадок отфильтровывают, очищают хроматографически на Al_2O_3 (гексан–хлороформ, 3:1), а затем кристаллизуют из 50% этанола. **Соединение 2а.** Выход 38%, т. пл. 84–85 °С (т. пл. 85 °С [3]). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1700 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.37 (1H, т, $J = 7.8$, H-4'); 7.52 (2H, т, $J = 7.8$, H-3',5'); 7.89 (2H, д, $J = 7.9$, H-2',6'); 8.19 (1H, с, H-5); 9.12 (1H, с, H-3); 9.91 (1H, с, CH=O). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 119.82 (C-2',6'); 125.69 (C-4); 128.03 (C-4'); 129.79 (C-3',5'); 130.04 (C-5); 139.14 (C-1'); 141.69 (C-3); 184.07 (CH=O). Найдено, %: C 69.61; H 4.74; N 16.07. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 69.76; H 4.68; N 16.27.

Соединение 2б. Выход 47%, т. пл. 120–121 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1705 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.42 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'); 7.64 (2H, д, $J = 8.0$, H-3',5'); 8.12 (1H, с, H-5); 8.40 (1H, с, H-3); 9.93 (1H, с, CH=O). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 120.92 (C-2',6'); 125.84 (C-4); 129.82 (C-3',5'); 129.96 (C-5); 133.64 (C-4'); 137.63 (C-1'); 141.82 (C-3); 183.85 (CH=O). Найдено, %: C 58.00; H 3.45; N 13.66. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 58.13; H 3.41; N 13.56.

Соединение 2с. Выход 42%, т. пл. 89–90 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1700 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.34 (3H, с, CH_3); 7.33 (2H, д, $J = 7.6$, H-2',6'); 7.77 (2H, д, $J = 7.6$, H-3',5'); 8.23 (1H, с, H-5); 9.16 (1H, с, H-3); 9.89 (1H, с, CH=O). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 20.97 (CH_3); 119.64 (C-2',6'); 125.80 (C-4); 130.53 (C-3',5'); 132.50 (C-5); 137.09 (C-1'); 137.62 (C-4'); 141.49 (C-3); 185.28 (CH=O). Найдено, %: C 70.80; H 5.45; N 15.14. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 70.95; H 5.41; N 15.04.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I. L. Finar, G. H. Lord, *J. Chem. Soc.*, 1819 (1959).
2. I. L. Finar, G. H. Lord, *J. Chem. Soc.*, 3314 (1959).
3. I. L. Finar, K. E. Godfrey, *J. Chem. Soc.*, 2293 (1954).
4. K. Takagi, A. Bajati, M. Hubert-Habart, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **127**, 660 (1990).
5. K. Takagi, A. Bajati, M. Hubert-Habart, *Heterocycles*, **31**, 1105 (1990).
6. M. A. Kira, M. O. Abdel-Raemann, K. Z. Gadalla, *Tetrahedron Lett.*, **10**, 109 (1969).
7. K. Brehme, E. Grundemann, M. Schneider, *J. Pract. Chem.*, **342**, 700 (2000).
8. М. К. Братенко, И. Н. Чернюк, М. В. Вовк, *ЖОрХ*, **33**, 1368 (1997).
9. R. Brehme, *Chem. Ber.*, **123**, 2039 (1990).

В. А. Черноус, М. К. Братенко, М. В. Вовк^а

Буковинский государственный медицинский
университет, Черновцы 58000, Украина
e-mail: chva@chv.ukrack.net

Поступило 24.05.2005

^аИнститут органической химии НАН Украины,
Киев 02660