

Г. В. Боженков, Г. Г. Левковская, А. Н. Мирскова,  
Л. И. Ларина

**1-(2,4-ДИНИТРОФЕНИЛ)-5(4)-ХЛОРПИРАЗОЛЫ  
ИЗ 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗОНОВ ХЛОРВИНИЛКЕТОНОВ  
И  $\beta,\beta$ -ДИХЛОРАКРОЛЕИНА**

Разработан метод получения 1-(2,4-динитрофенил)-3-алкил(фенил)-4(5)-хлорпиразолов из соответствующих динитрофенилгидразонов 1-хлор-, 1,2- и 2,2-дихлорвинилкетонров нагреванием последних в полифосфорной кислоте. Методами ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии изучено строение пиразолов.

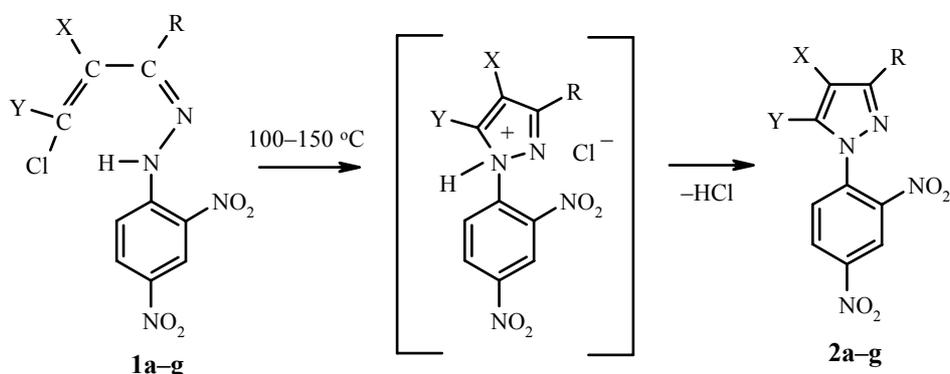
**Ключевые слова:** бромакролеин, дихлоракролеин, 2,4-динитрофенилгидразоны, 1-(2,4-динитрофенил)пиразолы, 1-(2,4-динитрофенил)-4(5)-хлорпиразолы, хлорвинилкетоны, гетероциклизация.

1-Алкил-5(4)-хлор(бром)-3-алкил(арил)(хлоралкил)(перфторалкил)пиразолы, перспективные для создания медицинских препаратов, красителей, инсектицидов, инсектоакарицидов и др. [1–8], образуются в реакциях соответствующих 1,2-дихлор- и 2,2-дигалогенвинилкетонров с алкилгидразинами в присутствии оснований [9–12]. Широкий ряд 1-метил-3-алкил-пиразолов, 1-метил-5-хлор(бром)пиразолов был получен нами с использованием новой одностадийной селективной реакции гетероциклизации 2-хлор- и 2,2-дихлор(бром)винилкетонров с несимметричным диметилгидразином [13–15].

Оказался возможным синтез 1-фенил-4(5)-хлорпиразолов или незамещенных в положении 4 и 5 1-фенилпиразолов внутримолекулярной гетероциклизацией предварительно полученных фенилгидразонов 1-хлорвинилалкил(арил)- и 2,2-дихлорвинилфенилкетонров [9, 16]. В то же время, лишь на одном примере 1-(2,4-динитрофенил)-3-фенил-5-хлорпиразола [17] описано получение 1-нитрофенилзамещенных галогенпиразолов термической циклизацией соответствующих арилгидразонов 2,2-дихлорвинилфенилкетона. Одновременно было показано, что 2,4-динитрофенилгидразоны (ДНФГ) алифатических 2,2-дихлорвинилкетонров при термоллизе не циклизуются в соответствующие 5-хлорпиразолы. При систематическом изучении строения ДНФГ дихлорвинилкетонров [17, 18] была однозначно установлена определяющая роль конфигурации гидразона для получения пиразолов: ДНФГ алифатических кетонров предпочтительно существуют в *s-цис-анти*-форме, а ДНФГ ароматических кетонров – в *s-транс-син*-форме, способствующей осуществлению внутримолекулярной гетероциклизации. Энергетический барьер перехода одной формы в другую достаточно высок [17], но как установлено [18]

процесс *син-анти*-превращения геометрических изомеров ДНФГ катализируется кислотами.

Учитывая сказанное выше, нами разработан удобный метод получения 1-(2,4-динитрофенил)пиразолов термической гетероциклизацией соответствующих 2,4-динитрофенилгидразонов 2-хлор-, 1,2- и 2,2-дихлорвинилкетонов, 2,2-дихлоракролеина в кислой среде. Мы установили, что 2,4-динитрофенилгидразоны доступных алкил(фенил)хлорвинилкетонов циклизуются в соответствующие пиразолы при нагревании их раствора в ПФК с выходом 45–93% (табл. 1). Процесс циклизации протекает при 100–150 °С в течение 20–40 мин. Разработанный метод основан на доступных исходных соединениях, позволяет осуществить варьирование строения продуктов, в том числе вводить атомы галогена в положения 4 или 5 гетерокольца.



1, 2 a X = Y = H, R = Pr, b–d X = H, Y = Cl, b R = H, c R = Pr, d R = Ph,  
e–g X = Cl, Y = H, e R = Me, f R = Et, g R = Pr

В результате осуществления процесса из 2,4-динитрофенилгидразонов **1a–g** получены 1-(2,4-динитрофенил)-3-пропилпиразол (**2a**), 1-(2,4-динитрофенил)-5-хлорпиразол (**2b**), 1-(2,4-динитрофенил)-3-пропил-5-хлорпиразол (**2c**), 1-(2,4-динитрофенил)-3-фенил-5-хлорпиразол (**2d**), 1-(2,4-динитрофенил)-3-алкил-4-хлорпиразолы **2e–g** с высокими выходами.

Нами установлено, что действие оснований (амины, щелочи, алкоголяты щелочных металлов) на ДНФГ алкил-2,2- и 1,2-дихлорвинилкетонов, а также нагревание их в различных растворителях (ДМФА, ДМСО, ацетонитрил, спирты) в присутствии оснований с варьированием температуры от 70 до 140 °С и времени процесса до 10 ч не приводят к осуществлению реакции гетероциклизации с образованием пиразолов.

Поскольку нагревание растворов гидразонов **1a–g** в ПФК приводит к образованию соответствующих пиразолов, следует предположить, что в растворе кислоты ДНФГ 2,2- и 1,2-дихлорвинилкетонов претерпевают изомеризацию, в результате *анти*-форма переходит в *син*-изомер, который далее циклизуется в пиразол.

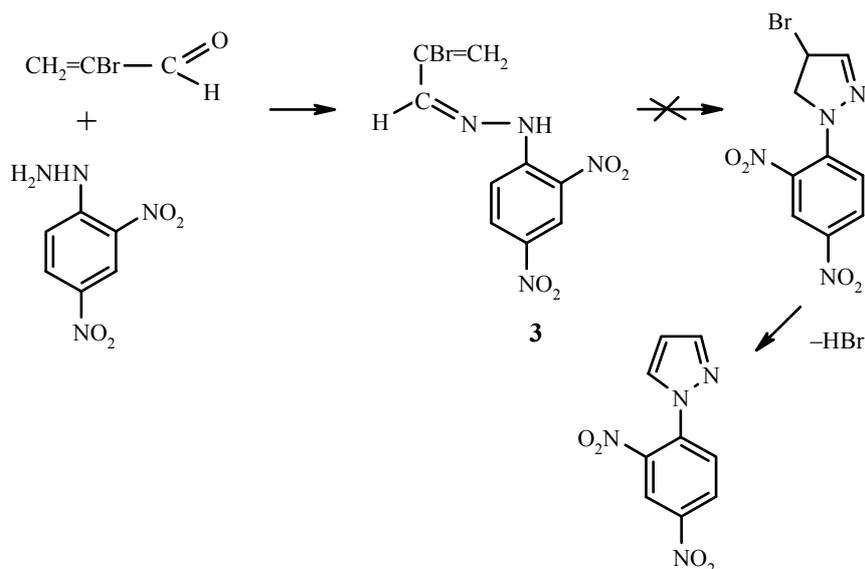
Физико-химические характеристики соединений 1–3

Со-единение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	Hal	N		
<b>1a</b>	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	<u>46.12</u>	<u>4.23</u>	<u>11.35</u>	<u>17.93</u>	130–132	98
		46.09	4.19	11.34	17.92		
<b>1e</b>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	<u>37.65</u>	<u>2.56</u>	<u>22.20</u>	<u>17.55</u>	205–206	98
		37.64	2.53	22.22	17.56		
<b>1f</b>	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	<u>39.64</u>	<u>3.07</u>	<u>21.26</u>	<u>16.80</u>	204	97
		39.66	3.03	21.28	16.82		
<b>1g</b>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	<u>41.53</u>	<u>3.46</u>	<u>20.43</u>	<u>16.13</u>	75	98
		41.52	3.48	20.42	16.14		
<b>2a</b>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	<u>52.20</u>	<u>4.45</u>	–	<u>20.26</u>	88–90	92
		52.17	4.38		20.28		
<b>2b</b>	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	<u>40.22</u>	<u>1.89</u>	<u>13.25</u>	<u>20.79</u>	115	45
		40.24	1.88	13.20	20.86		
<b>2c</b>	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	<u>46.36</u>	<u>3.45</u>	<u>11.52</u>	<u>18.09</u>	73–75	90
		46.39	3.57	11.41	18.03		
<b>2d</b>	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	<u>52.25</u>	<u>2.68</u>	<u>10.30</u>	<u>16.29</u>	136	78
		52.27	2.63	10.28	16.25		
<b>2e</b>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	<u>42.53</u>	<u>2.49</u>	<u>12.57</u>	<u>19.85</u>	96	85
		42.50	2.50	12.54	19.82		
<b>2f</b>	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	<u>44.55</u>	<u>3.09</u>	<u>11.97</u>	<u>18.85</u>	87–89	87
		44.53	3.06	11.95	18.89		
<b>2g</b>	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	<u>46.35</u>	<u>3.49</u>	<u>11.47</u>	<u>17.98</u>	103–105	93
		46.39	3.57	11.41	18.03		
<b>3</b>	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> BrN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	<u>34.33</u>	<u>2.22</u>	<u>25.36</u>	<u>17.77</u>	163	98
		34.31	2.24	25.38	17.78		

Механизм реакции заключается, по-видимому, во внутримолекулярной нуклеофильной атаке 2,4-динитрофениламиным фрагментом β-атома углерода винильной группы. Образующийся при этом галогенид N-(2,4-динитрофенил)пиразолиния дегидрохлорируется при нагревании в ароматический пиразол.

Нуклеофильное присоединение 2,4-динитрофениламинового фрагмента к двойной связи с образованием соответствующих пиразолинов и последующее их дегидрогалогенирование с выделением соответствующих пиразолов, по-видимому, не реализуется. Так, при попытке проведения гетероциклизации 2,4-динитрофенилгидразона α-бромакролеина **3** в ПФК ни 1-(2,4-динитрофенил)-4-бром-2-пиразолин, ни 1-(2,4-динитрофенил)-пиразол не образуются.

Найденный метод получения 1-(2,4-динитрофенил)пиразолов, несомненно, делает эти соединения доступными и интересными объектами для



дальнейших исследований. Использование в синтезе пиразолов алкил-(арил)-1,2-дихлор- и -2,2-дихлор(бром)винилкетонс с различными радикалами и 2-галогенакролеинов позволяет широко варьировать как строение заместителей в положении 3 гетероцикла, так и положение и природу атомов галогена в пиразолах.

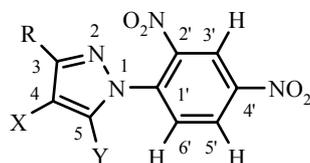
Следует отметить, что для синтеза 1-(нитрофенил)замещенных пиразолов ранее были применены несколько подходов, ограниченных малой доступностью исходных соединений, не позволяющих варьировать строение целевых 1-(2,4-динитрофенил)пиразолов, в том числе получить пиразолы с атомом галогена в кольце и с различными заместителями в положении 3 пиразольного цикла. Известные методы получения 1-нитрофенилпиразолов включали: нитрование предварительно полученных 1-фенилпиразолов [19–21], конденсацию ацетилацетона с нитрофенилгидразинами [22, 23], арилирование 1-незамещенных пиразолов 2,4-динитрохлорбензолом [19] либо реакцию малонового диальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином [24].

Синтезированные 1-(2,4-динитрофенил)пиразолы являются перспективными полупродуктами для развития химии потенциальных биологически активных соединений пиразольного ряда.

ДНФГ **1b–d** и пиразол **2d** были описаны ранее и их физико-химические свойства соответствовали литературным [17, 18]. Строение впервые полученных гидразонов **1a,e–g**, **3** и пиразолов **2a–c,e–g** доказано методами ИК и ЯМР спектроскопии (табл. 2), состав подтвержден элементным анализом (табл. 1).

В ИК спектрах ДНФГ **1a,e–g**, **3** наблюдаются полосы поглощения  $\text{N}-\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{H}_{\text{арил, алкил}}$ , связей  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  и групп  $\text{NO}_2$ . В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  ДНФГ **1a,e–g**, **3** отмечено наличие синглетных сигналов протонов группы  $\text{NH}$ , связи  $\text{HC}=\text{C}$ , а в случае ДНФГ  $\alpha$ -бромакролеина (**3**) также два синглета протонов фрагмента  $=\text{CH}$ ,  $\text{CH}=\text{N}$ .

В ИК спектрах полученных пиразолов **2a–g** наблюдаются полосы поглощения связей  $=\text{C}-\text{H}$  пиразольного кольца, арильных и гетарильных связей групп  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{NO}_2$  (табл. 2).

ИК и ЯМР <sup>1</sup>Н спектры динитрофенилгидразонов 1а,с-г, 3 и пиразолов 2а-г

Со-единение	ИК спектр (KBr), $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Спектр ЯМР <sup>1</sup> Н (ацетон-d <sub>6</sub> ), $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)*
1	2	3
<b>1a</b>	3305 (NH); 3100, 3075 (=C-H); 1610 (C=N); 1590, 1315 (NO <sub>2</sub> ); 1400 (C=C)	11.07 (1H, с, NH); 8.84 (1H, д, <sup>4</sup> $J$ = 2.4, H-3'); 8.38 (1H, д, д, <sup>4</sup> $J$ = 2.4, <sup>3</sup> $J$ = 9.5, H-5'); 7.88 (1H, д, <sup>3</sup> $J$ = 9.5, H-6'); 7.34 (1H, д, <sup>3</sup> $J$ = 13.7, =CH); 6.64 (1H, д, $J$ = 13.7, =CHCl); 2.60 (2H, т, <sup>3</sup> $J$ = 7.4, CH <sub>2</sub> ); 1.59 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 1.01 (3H, т, $J$ = 7.4, CH <sub>3</sub> )
<b>1e</b>	3320 (NH); 3080 (=C-H); 1600 (C=N); 1300, 1330, 1500, 1580 (NO <sub>2</sub> ); 1430 (C=C)	11.18 (1H, с, NH); 9.02 (1H, д, <sup>4</sup> $J$ = 2.6, H-3'); 8.48 (1H, д, д, <sup>4</sup> $J$ = 2.6, <sup>3</sup> $J$ = 9.5, H-5'); 8.13 (1H, д, <sup>3</sup> $J$ = 9.5, H-6'); 7.53 (1H, с, =CH); 2.41 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
<b>1f</b>	3300 (NH); 1620 (C=N); 1300, 1330, 1575 (NO <sub>2</sub> ); 1490 (C=C)	11.15 (1H, с, NH); 8.92 (1H, д, <sup>4</sup> $J$ = 2.6, H-3'); 8.43 (1H, д, д, <sup>4</sup> $J$ = 2.6, <sup>3</sup> $J$ = 9.4, H-5'); 8.02 (1H, д, <sup>3</sup> $J$ = 9.4, H-6'); 7.68 (1H, с, =CH); 2.78 (2H, кв, $J$ = 7.6, CH <sub>2</sub> ); 1.20 (3H, т, $J$ = 7.6, CH <sub>3</sub> )
<b>1g</b>	3300 (NH); 1620 (C=N); 1300, 1330, 1575 (NO <sub>2</sub> ); 1490 (C=C)	11.42 (1H, с, NH); 9.14 (1H, д, <sup>4</sup> $J$ = 2.5, H-3'); 8.38 (1H, д, д, <sup>4</sup> $J$ = 2.5, <sup>3</sup> $J$ = 9.5, H-5'); 8.06 (1H, д, <sup>3</sup> $J$ = 9.5, H-6'); 7.01 (1H, с, =CH); 2.64 (2H, т, $J$ = 7.8, CH <sub>2</sub> ); 1.70 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 1.11 (3H, т, $J$ = 7.8, CH <sub>3</sub> )
<b>2a</b>	3145, 3120, 3090 (C=H); 1600 (C=N); 1550, 1345 (NO <sub>2</sub> )	8.79 (1H, д, <sup>4</sup> $J$ = 2.6, H-3'); 8.56 (1H, д, д, <sup>4</sup> $J$ = 2.6, <sup>3</sup> $J$ = 9.0, H-5'); 8.39 (1H, д, $J$ = 2.6, Y); 8.07 (1H, д, <sup>3</sup> $J$ = 9.0, H-6'); 6.50 (1H, д, $J$ = 2.6, X); 2.53 (2H, т, $J$ = 7.4, CH <sub>2</sub> ); 1.60 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 0.90 (3H, т, $J$ = 7.4, CH <sub>3</sub> )
<b>2b</b>	3150, 3100, 3050 (=CH); 1600 (C=N); 1530, 1345 (NO <sub>2</sub> )	9.07 (1H, д, <sup>4</sup> $J$ = 2.5, H-3'); 8.92 (1H, д, д, <sup>4</sup> $J$ = 2.5, <sup>3</sup> $J$ = 8.7, H-5'); 8.29 (1H, д, <sup>3</sup> $J$ = 8.7, H-6'); 6.95 (1H, д, $J$ = 1.8, H-3); 6.80 (1H, д, $J$ = 1.8, X)
<b>2c</b>	3150, 3105, 3090 (=CH); 1600 (C=N); 1520, 1340 (NO <sub>2</sub> )	8.86 (1H, с, H-3'); 8.70 (1H, д, <sup>3</sup> $J$ = 8.8, H-5'); 8.06 (1H, д, <sup>3</sup> $J$ = 8.8, H-6'); 6.43 (1H, с, X); 2.57 (2H, т, $J$ = 7.3, CH <sub>2</sub> ); 1.66 (2H, м, $J$ = 7.3, CH <sub>2</sub> ); 0.93 (3H, т, $J$ = 7.3, CH <sub>3</sub> )
<b>2d</b>	3145, 3125 (=CH); 1600 (C=N); 1535, 1345 (NO <sub>2</sub> )	8.97 (1H, д, <sup>4</sup> $J$ = 2.6, H-3'); 8.80 (1H, д, д, <sup>4</sup> $J$ = 2.6, <sup>3</sup> $J$ = 8.7, H-5'); 8.25 (1H, д, <sup>3</sup> $J$ = 8.7, H-6'); 7.85, 7.45 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.17 (1H, с, X)
<b>2e</b>	3145 (=CH); 1600 (C=N); 1540, 1350 (NO <sub>2</sub> )	8.76 (1H, д, <sup>4</sup> $J$ = 2.5, H-3'); 8.63 (1H, д, д, <sup>4</sup> $J$ = 2.5, <sup>3</sup> $J$ = 8.9, H-5'); 8.43 (1H, с, Y); 8.08 (1H, д, <sup>3</sup> $J$ = 8.9, H-6'); 2.22 (3H, с, CH <sub>3</sub> )

Окончание таблицы 2

1	2	3
---	---	---

<b>2f</b>	3145, 3080 (=CH); 1600 (C=N); 1550, 1525, 1365 (NO <sub>2</sub> )	8.80 (1H, д, <sup>4</sup> J = 2.5, H-3'); 8.66 (1H, д, д, <sup>4</sup> J = 2.5, <sup>3</sup> J = 8.9, H-5'); 8.47 (1H, с, Y); 8.13 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.9, H-6'); 2.66 (2H, κ, J = 7.5, CH <sub>2</sub> ); 1.23 (3H, τ, J = 7.5, CH <sub>3</sub> )
<b>2g</b>	3145, 3075 (=CH); 1600 (C=N); 1535, 1345 (NO <sub>2</sub> )	8.77 (1H, д, <sup>4</sup> J = 2.6, H-3'); 8.63 (1H, д, д, <sup>4</sup> J = 2.6, <sup>3</sup> J = 8.9, H-5'); 8.45 (1H, с, Y); 8.10 (1H, д, <sup>3</sup> J = 8.9, H-6'); 2.60 (2H, τ, J = 7.3, CH <sub>2</sub> ); 1.67 (2H, м, J = 7.3, CH <sub>2</sub> ); 0.94 (3H, τ, J = 7.3, CH <sub>3</sub> )
<b>3</b>	3275 (NH); 1615 (C=N); 1510, 1320 (NO <sub>2</sub> )	11.72 (1H, с, NH); 8.84 (1H, д, <sup>4</sup> J <sub>H-3, H-5</sub> = 2.5, H-3'); 8.44 (1H, с, C(O)H); 8.42 (1H, д, д, <sup>4</sup> J = 2.5, <sup>3</sup> J = 9.5, H-5'); 7.91 (1H, д, <sup>3</sup> J = 9.5, H-6'); 6.49 (1H, д, <sup>2</sup> J = 1.8, =CH); 6.29 (1H, д, <sup>2</sup> J = 1.8, =CH)

\* Спектр ЯМР <sup>1</sup>H снят в ДМСО-d<sub>6</sub> (соединения **1a**, **1f** и **2a**), в CDCl<sub>3</sub> (соединение **1g**).

Следует отметить наличие в ИК спектрах пиразолов **2a–g** полосы в области 3145–3150 см<sup>-1</sup>, характеризующей валентные колебания связей C<sub>(4)</sub>–H и C<sub>(5)</sub>–H гетероцикла. Полосы поглощения связей C=C гетероцикла проявляются в ИК спектрах при 1470–1575 см<sup>-1</sup>. В ИК спектрах соединений **2a–g** исчезает интенсивная полоса поглощения в области 3300 см<sup>-1</sup>, относящаяся к поглощению группы NH исходных гидразонов.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H пиразолов **2a–d** резонансные сигналы протонов H<sub>(4)</sub> проявляются в области 5.9–6.5 м. д., а в пиразолах **2e–g** сигналы протонов H<sub>(5)</sub> находятся в области 8.43–8.45 м. д. Как и следовало ожидать, введение в положение 1 гетероцикла динитрофенильной группы приводит к сдвигу сигнала H<sub>(5)</sub> в спектре ЯМР <sup>1</sup>H 4-хлорпиразолов **2e–g** в слабое поле на 1 м. д. по сравнению со сдвигом H<sub>(5)</sub> в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H 1-алкил-4-хлорпиразолов (7.23–7.49 м. д.) [10]. В то же время положение сигнала H<sub>(4)</sub> в соединениях **2b–d** сдвигается в слабое поле в меньшей степени по сравнению с его положением в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H 1-метил-5-хлорпиразолов (5.92–6.58 м. д.) [15].

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан новый простой путь получения 3-алкил(арил)-1-(2,4-динитрофенил)-4(5)-хлорпиразолов из легкодоступных исходных соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H получены на приборах Bruker DPX-400 (400 МГц) и Jeol FX-90 Q (90 МГц), внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д. для <sup>1</sup>H и 2.00 м. д. для <sup>13</sup>C по отношению к ТМС). ИК спектры сняты на спектрофотометре Specord IR-75 в таблетках КВг.

Известные ранее 2,4-динитрофенилгидразоны **1b–d** получены по обычной методике [25], их физико-химические характеристики соответствуют данным [26].

**2,4-Динитрофенилгидразоны 1a, e–g** (общая методика). К раствору 10 ммоль 2,4-динитрофенилгидразина в 50 мл этанола и 10 мл 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при перемешивании прибавляют по каплям 10 ммоль соответствующего 2-хлорвинилкетона. Выпавший в осадок продукт отфильтровывают, промывают этанолом (10 мл) и сушат.

**Получение 1-(2,4-динитрофенил)пиразолов** (общая методика). Раствор 2,4-динитрофенилгидразона хлорвинилкетона в ПФК при перемешивании нагревают при температуре 100–150 °С в течение 20–40 мин. Реакционную смесь охлаждают и выливают на лед.

Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, сушат над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**1-(2,4-Динитрофенил)-3-пропилпиразол (2a)** получают из 2.2 г (7 ммоль) ДНФГ 2-хлорвинилпропилкетона в 16 г ПФК при перемешивании и нагревании при 100–110 °С в течение 20 мин. Выход 1.78 г.

**1-(2,4-Динитрофенил)-5-хлорпиразол (2b)** получают из 7.64 г (25 ммоль) ДНФГ β,β-дихлоракролеина и 60 г ПФК при 130–150 °С, время реакции 40 мин. Выход 3.02 г.

**1-(2,4-Динитрофенил)-3-пропил-5-хлорпиразол (2c)** получают из 2 г (5.76 ммоль) ДНФГ 2,2-дихлорвинилпропилкетона в 40 г ПФК при 130 °С, время реакции 20 мин. Выход 1.59 г.

**1-(2,4-Динитрофенил)-3-фенил-5-хлорпиразол (2d)** получают в 20 г ПФК из 0.85 г (2.23 ммоль) ДНФГ 2,2-дихлорвинилфенилкетона при 140–150 °С, время реакции 30 мин. Выход 0.6 г.

**1-(2,4-Динитрофенил)-3-метил-4-хлорпиразол (2e)** получают из 1.24 г (3.9 ммоль) ДНФГ 1,2-дихлорвинилметилкетона в 20 г ПФК при 130–150 °С, время реакции 30 мин. Выход 0.93 г.

**1-(2,4-Динитрофенил)-3-этил-4-хлорпиразол (2f)** получают из 0.62 г (1.86 ммоль) ДНФГ 1,2-дихлорвинилэтилкетона в 20 г ПФК при 120–125 °С, время реакции 30 мин. Выход 0.48 г.

**1-(2,4-Динитрофенил)-3-пропил-4-хлорпиразол (2g)** получают из 0.57 г (1.6 ммоль) ДНФГ 1,2-дихлорвинилпропилкетона в 20 г ПФК при 130–140 °С, время реакции 30 мин. Выход 0.46 г.

**2,4-Динитрофенилгидразон α-бромакролеина (3)** получают аналогично соединению **1** из 3.36 г (17 ммоль) ДНФГ и 2.35 г (17 ммоль) α-бромакролеина. Выход 5.24 г.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jpn. Pat. 0656792 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 31573 (1995).
2. А. Ф. Гранов, *Успехи химии*, **68**, 773 (1999).
3. A. Pawar, A. A. Patil, *Indian J. Chem.*, **33B**, 156 (1994).
4. D. E. Butler, H. A. De Wald, *J. Org. Chem.*, **36**, 2542 (1971).
5. M. Nazarinia, A. Sharifian, A. Shafiee, *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 223 (1995).
6. Пат. США 3823157 (1974); *РЖХим.*, 120253П (1975).
7. BDR Pat. 2423642 (1974); *Chem. Abstr.*, **83**, 206345 (1975).
8. Ф. Шен, Р. Пейнье, Ж.-П. Вор, Ж. Мортье, Р. Кантегрий, Д. Краузе, Пат. РФ 2072991 (1997); *Б. И.*, № 4, 194 (1997).
9. A. E. Pohland, W. R. Venson, *Chem. Rev.*, **66**, 161 (1966).
10. Г. В. Боженов, *Тез. Молодеж. науч. школы-конф. по орг. хим.*, Екатеринбург, 2002, с. 96.
11. Г. Г. Левковская, Г. В. Боженов, Л. А. Ларина, И. Т. Евстафьева, А. Н. Мирскова, *ЖОрХ*, **37**, 684 (2001).
12. Г. Г. Левковская, Г. В. Боженов, А. Н. Мирскова, *Тез. 1 Междунар. конф. "Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений. Азотистые гетероциклы и алкалоиды"*, Москва, 2001, с. 184.
13. Г. Г. Левковская, Г. В. Боженов, Р. Н. Малюшенко, А. Н. Мирскова, *ЖОрХ*, **37**, 1836 (2001).
14. Г. Г. Левковская, Г. В. Боженов, А. Н. Мирскова, А. П. Танцырев, Пат. РФ 2186772 (2002); *Б. И.*, № 22, 439 (2002).
15. Г. Г. Левковская, Г. В. Боженов, Л. И. Ларина, А. Н. Мирскова, *ЖОрХ*, **38**, 1554 (2002).
16. A. Roedig, H.-J. Becker, *Liebigs Ann. Chem.*, **597**, 214 (1955).
17. И. Д. Калихман, Г. Г. Левковская, Л. И. Лавлинская, А. Н. Мирскова, А. С. Атавин, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2235 (1973).
18. И. Д. Калихман, Л. И. Лавлинская, Г. Г. Левковская, А. Н. Мирскова, А. С. Атавин, В. А. Пестунович, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1402 (1974).
19. I. L. Finar, R. J. Hurlock, *Liebigs Ann. Chem.*, **597**, 3024 (1957).
20. V. Parrini, *Ann. Chim.*, 929 (1957); *РЖХим.*, 32484 (1958).

21. Dal-Monte-Casoni Dea, *Gazz. Chim. Ital.*, 1539 (1959); *РЖХим.*, 17873 (1960).
22. H. G. Gard, S. Joshis, *J. Org. Chem.*, **26**, 946 (1961); *РЖХим.*, 24Ж148 (1961).
23. K. Congow, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5461 (1959); *РЖХим.*, 65307 (1960).
24. R. Hüttel, *Ber.*, **74**, 1825 (1941).
25. *Органикум*, Мир, Москва, 1992, **2**, 71.
26. А. Н. Мирскова, Г. Г. Левковская, П. В. Лидина, М. Г. Воронков, *Хим.-фарм. журн.*, № 3, 74 (1977).

*Иркутский институт химии*  
*им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск 664033*  
*e-mail: ggl@irioch.irk.ru*

*Поступило в редакцию 02.04.2003*