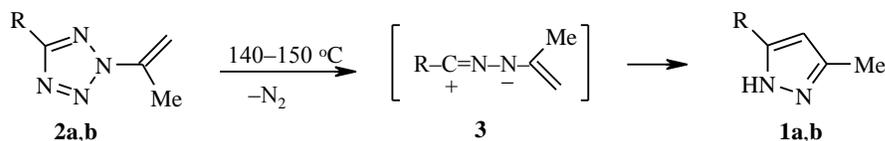


ТЕРМИЧЕСКАЯ РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 5-R-2-ИЗОПРОПЕНИЛ-ТЕТРАЗОЛОВ В 5-R-3-МЕТИЛПИРАЗОЛЫ

Ключевые слова: 2-алкенилтетразолы, 3,5-дизамещенные пиразолы, термолиз.

Известно, что 2-алкенил-5-фенилтетразолы при нагревании или облучении УФ светом рециклизуются в 3-фенилпиразол или его 4-алкил(арил)-производные [1]. Нами впервые обнаружены термически стимулируемые превращения соединений данного класса, а именно образование 5-замещенных 3-метилпиразолов **1** из 5-замещенных 2-изопропенилтетразолов **2**.



1-3 a R = Ph, **b** R = Me₂NCH₂CH₂

Механизм термолиза, очевидно, включает в себя раскрытие тетразольного цикла с элиминированием молекулы азота и образование активного нитрилимина **3**, что характерно для 2,5-дизамещенных тетразолов [2]. Далее нитрилимин **3** внутримолекулярно циклизуется в пиразол **1**. Обнаруженная трансформация может стать новым методом синтеза 3,5-дизамещенных пиразолов из достаточно доступных тетразолов **2** [3]. Процедура включает в себя продолжительное нагревание тетразола **2** в высококипящем органическом растворителе и последующее удаление растворителя под вакуумом. Выход 5-R-3-метилпиразолов **1** составляет 45 (при кипячении соединения **2a** в нонане в течение 8 ч) и 88% (**2b**, ДМФА, 15 ч). Спектральные и физико-химические характеристики полученного таким образом 3-метил-5-фенилпиразола (**1a**) соответствуют данным [4]. Соединение **1b** идентифицировано на основании сопоставления его спектроскопических характеристик с характеристиками родственных 3,5-диалкилпиразолов (ЯМР ¹H [4] и ¹³C [5]).

5-(N,N-Диметиламиноэтил)-2-изопропенилтетразол (2b) получают алкилированием 5-(N,N-диметиламиноэтил)тетразола аллилбромидом с последующим дегидробромированием 2-(2-бром-1-метилэтил)-5-(N,N-диметиламиноэтил)тетразола по методу, описанному для синтеза тетразола **2a** [3]. Вязкое масло, т. пл. пикрата (продукта взаимодействия эквимолярных количеств тетразола **2b** и пикриновой кислоты в этаноле) 127–128 °С. Спектр ЯМР ¹H (CD₃CN, 100 МГц), δ, м. д.: 5.93 (1H, с, CH_{cis}=C–N); 5.20 (1H, с, CH_{trans}=C–N); 2.65–2.82 (2H, м, CH₂); 2.98–3.17 (2H, м, CH₂); 2.48 (3H, с, CH₃); 2.26 (6H, с, 2CH₃). Найдено, %: С 52.83; Н 8.03; N 38.25. C₈H₁₅N₅. Вычислено, %: С 53.02; Н 8.34; N 38.64.

5-(N,N-Диметиламиноэтил)-3-метилпиразол (1b). Вязкое масло, т. пл. пикрата (продукта взаимодействия эквимолярных количеств пиразола **1b** и пикриновой кислоты в этаноле) 162–163 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, 100 МГц), δ, м. д.: 5.80 (1H, с, HC=); 2.30–2.80 (4H, м, 2CH₂); 2.16 (6H, с, 2CH₃); 2.14 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆, 25 МГц), δ, м. д.: 147.2 (C-3); 143.4 (C-5); 104.6 (C-4); 62.3 (CH₂N); 48.6 (2Me); 29.3 (CH₂); 16.4 (Me). Найдено, %: С 62.53; Н 9.70; N 27.30. C₈H₁₅N₃. Вычислено, %: С 62.71; Н 9.87; N 27.42.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. J. Moody, C. W. Rees, R. G. Young, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.*, 329 (1991).
2. A. I. Lesnikovich, S. V. Levchik, A. I. Balabanovich, O. A. Ivashkevich, P. N. Gaponik, *Thermochimica Acta*, **200**, 427 (1992).
3. S. V. Voitekhovich, P. N. Gaponik, A. O. Koren, *Mendeleev Commun.*, 41 (1997).
4. В. В. Алексеев, К. Н. Зеленин, С. И. Якимович, *ЖОрХ*, **31**, 937 (1995).
5. R. Faure, E.-J. Vincent, A. Rousseau, R. M. Claramunt, J. Elguero, *Can. J. Chem.*, **66**, 1141 (1988).

**С. В. Войтехович, П. Н. Гапоник, Б. Г. Кляус,
О. А. Ивашкевич**

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского государственного
университета, Минск 220050, Беларусь

Поступило в редакцию 29.07.2002

e-mail: azole@bsu.by

XFC. – 2002. – № 11. – С. 1607
