



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1135743 A

4(51) C 07 D 231/12

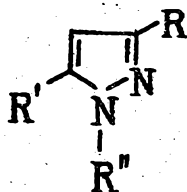
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3537795/23-04
(22) 11.01.83
(46) 23.01.85. Бюл. № 3
(72) Э.Г. Дарбинян, О.С. Атнарян,
Г.А. Элиазян, Г.В. Асратян
и С.Г. Мацюян
(71) Институт органической химии
АН Армянской ССР
(53) 547.772.07(088.8)
(56) 1. Авторское свидетельство СССР
по заявке № 3331259, кл.С 07 D 231/12,
1982.

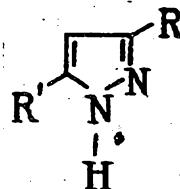
2. Дарбинян Э.Г., Митарджян Ю.Б.
Синтез и полимеризация 1-винил-3,5-
диметилпиразола. - "Промышленность
Армения", 1972, № 5, с. 16-18 (про-
тотип).

(54) (57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ N-ФУНКЦИ-
ОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛОВ общей
формулы



где $R=R'=H$; $R=H$, $R'=CH_3$ и $R=CH_3$,
 $R'=H$, $R=R'=CH_3$, $R''=CH_2CH_2Cl$;
 CH_2CH_2OH ,

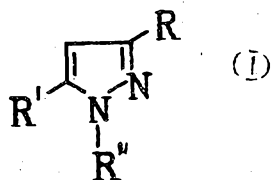
на основе пиразолов, отличаю-
щих с тем, что, с целью повышения
выхода и упрощения технологии процес-
са пиразолы общей формулы



где $R=R'=H$; $R=CH_3$; $R'=H$; $R=R'=CH_3$,
вводят во взаимодействие с дихлорэтан-
ом или этиленхлоргидрином в среде
диоксана в присутствии порошкообраз-
ного едкого натра и катализаторов
фазового переноса диметилбензилалкил-
аммонийхлорида или тетрабутиламмоний-
бромида при молярном соотношении пи-
разол: дихлорэтан: едкий натр: ката-
лизатор 1:(3-5):(1,5-3):(0,04-0,06)
соответственно или пиразол: этилен-
хлоргидрин: едкий натр: катализатор
1:(1,5-2):(1,5-3):(0,04-0,06) при
70-80°C.

(19) SU (11) 1135743 A

Изобретение относится к способам получения N-функционально-замещенных пиразолов общей формулы



где $R=R'=H$; $R=HR'=CH_3$ и $R=CH_3$,
 $R'=H$; $R=R'=CH_3$, $R''=CH_2CH_2Cl$;
 CH_2CH_2OH ,

которые могут быть использованы как полупродукты для получения винил- и поливинилпиразолов, которые могут быть использованы в качестве селективных сорбентов для извлечения редких металлов, в частности реней, в качестве добавок, улучшающих анизотропную проводимость клеев, ингибиторами кислотной коррозии металлов и флотации свинцово-цинковых руд.

Известен способ получения N-замещенных производных 3(5)-метилпиразола взаимодействием последнего с алкилгалогенидами в двухфазной каталитической системе типа жидкость-жидкость в присутствии катализатора - катамина АБ и водной щелочи в соотношении 1:(1-1,2):(0,04-0,1):2 соответственно нагреванием при 40-60°C. При этом целевые продукты получают с выходом 70-97% [1].

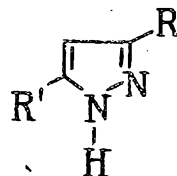
Недостатком способа является неуневирсальность и ограниченность метода при использовании функционально замещенных алкилгалогенидов.

Наиболее близким к предлагаемому способом получения N-функционально-замещенных пиразолов, например, формулы I, где $R=R'=CH_3$, $R''=CH_2CH_2Cl$ является способ, заключающийся в том, что 3,5-диметилпиразол подвергают взаимодействию с окисью этилена с последующим взаимодействием с тионилхлоридом. Выход 1-(β-оксиэтил)-3,5-пиразола - 80,0%, 1-(β-хлорэтил)-3,5-пиразола - 51,2% [2].

Недостатком известного способа является многостадийность процесса и низкий выход целевого продукта.

Целью изобретения является повышение выхода и упрощение технологии процесса получения N-функционально-замещенных пиразолов.

Поставленная цель достигается тем, что пиразолы общей формулы



где $R=R'=H$; $R=CH_3$, $R'=H$; $R=R'=CH_3$, вводят во взаимодействие с дихлорэтаном или этиленхлоргидрином в среде диоксана в присутствии порошкообразного едкого натра и катализаторов фазового переноса диметилбензилалкиламмонийхлорида или тетрабутилалламмонийбромид при молярном соотношении пиразол:дихлорэтан:едкий натр:катализатор 1:(3-5):(1,5-3):(0,04-0,06) соответственно или пиразол:этиленхлоргидрин:едкий натр:катализатор 1:(1,5-2):(1,5-3):(0,04-0,06) при 70-80°C.

Пример 1. 1-(β-Хлорэтил)пиразол.

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, помещают смесь 6,8 г (0,1 моль) пиразола 49,5 г (0,5 моль) дихлорэтана, 2 г (0,005 моль) диметилбензилалкиламмоний хлорида (катамина АБ), 4 г 0,1 моль) едкого натра и 50 мл диоксана. Смесь при интенсивном перемешивании нагревают при 80°C в течение 1 ч, после чего добавляют еще 4,8 г (0,12 моль) едкого натра и нагревание продолжают еще 1 ч. После охлаждения до 20°C смесь фильтруют и после удаления диоксана остаток разгоняют в вакууме. Получают 10,6 г (82%) 1-(β-хлорэтил)пиразола с т. кип. 43°C при 3 мм рт.ст., n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 1,1940.

Найдено, %: N 21,35; Cl 26,54; 26,78; MR_D 33,37.

$C_5H_7N_2Cl$

Вычислено, %: N 21,44; Cl 27,06; MR_D 33,38.

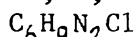
ИК-спектр: γ кольцо 1530 cm^{-1} .

Пример 2. 1-(β-Хлорэтил)-3(5)-метилпиразол.

Аналогично примеру 1 из 8,2 г (0,1 моль) 3(5)-метилпиразола, 29,7 г (0,3 моль) дихлорэтана, 2 г (0,005 моль) катамина АБ, 4 г (0,1 моль) едкого натра и 50 мл диоксана при 70°C в течение 1 ч с последующим добавлением 8 г (0,2 моль) едкого натра и нагреванием при 70°C

еще 1,5 ч получают 11,9 г (80,3%) смеси изомерных 1-(β -хлорэтил)-3-метил- и 1-(β -хлорэтил)-5-метилпиразолов (соотношение изомеров 70:30 по ГЖХ) с т.кип. 53-55°C при 2 мм рт.ст., n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 1,1198.

Найдено, %: N 19,30, 19,35; Cl 25,15; 25,25; MR_D 38,17



Вычислено, %: N 19,22; Cl 25,20; MR_D 38,54.

ИК-спектр: γ кольцо 1545 cm^{-1} .

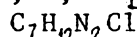
Пример 3. 1-(β -Хлорэтил)-3(5)-метилпиразол.

Аналогично примеру 1 из 8,2 г (0,1 моль) 3(5)-метилпиразола, 39,6 г (0,4 моль) дихлорэтана, 1,2 г (0,005 моль) тетрабутиламмонийбромида (ТБНБ), 4 г (0,1 моль) едкого натра в 50 мл диоксана при 70°C в течение 1 ч с последующим добавлением 2 г (0,05 моль) едкого натра и нагреванием при 70°C еще 2 ч получают 12 г (80,9%) смеси изомерных 1-(β -хлорэтил)-3-метил- и 1-(β -хлорэтил)-5-метилпиразолов с т.кип. 53-55°C при 2 мм рт.ст., n_D^{20} 1,5025; d_4^{20} 1,1197.

Пример 4. 1-(β -Хлорэтил)-3,5-диметилпиразол.

Аналогично примеру 1 из 9,6 г (0,1 моль) 3,5-диметилпиразола 49,5 г (0,5 моль) дихлорэтана, 1,6 г (0,005 моль) катамина АБ, 12 г (0,3 моль) едкого натра и 50 мл диоксана при нагревании при 80°C 1 ч с последующим добавлением 4 г (0,1 моль) едкого натра и нагревании при 80°C еще 2 ч получают 12,2 г (77,8%) 1-(β -Хлорэтил)-3,5-диметилпиразола с т.кип. 56-57°C при 1 мм рт.ст., n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 1,1057.

Найдено, %: N 18,50; 18,80; Cl 21,94; 22,00; MR_D 42,38.



Вычислено, %: N 18,28; Cl 22,34; MR_D 42,27.

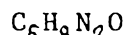
ИК-спектр: γ кольцо 1560 cm^{-1} .

Пример 5. 1-(β -Оксиэтил)пиразол.

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 6,8 г (0,1 моль) пиразола, 2 г (0,005 моль) катамина АБ, 6 г (0,15 моль) порошкообразного едкого натра и 50 мл диоксана. Смесь при

перемешивании нагревают до 80°C и через капельную воронку в течение 1 ч вносят 12,5 г (0,15 моль) этиленхлоргидрина и продолжают нагревание еще 1 ч. После охлаждения до 20°C фильтруют и отгоняют диоксан. После разгонки остатка получают 10,2 г (91,7%) 1-(β -оксиэтил)пиразола в виде вязкого масла с т.кип. 78-81°C при 1 мм рт.ст., n_D^{20} 1,5030, d_4^{20} 1,1120.

Найдено, %: N 24,58; 24,62; MR_D 29,80.



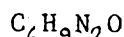
Вычислено, %: N 24,97; MR_D 30,58.

ИК-спектр: γ кольцо 1525 cm^{-1} ; ν_{OH} 3400 cm^{-1} .

Пример 6. 1-(β -Оксиэтил)-3(5)-метилпиразол.

Процесс осуществляют аналогично примеру 5 из 8,2 г (0,1 моль) 3(5)-метилпиразола, 2 г (0,005 моль) катамина АБ, 6 г (0,15 моль) едкого натра, 12,5 г (0,15 моль) этиленхлоргидрина в 50 мл диоксана, с той лишь разницей, что после подачи этиленхлоргидрина добавляют еще 4 г (0,1 моль) едкого натра и продолжая нагревание еще 1 ч получают 11,2 г (91,9%) смеси изомерных 1-(β -оксиэтил)-3-метил- и 1-(β -оксиэтил)-5-метилпиразолов (соотношение изомеров 60:40 по ГЖХ) с т.кип. 79-83°C при 1 мм рт.ст., n_D^{20} 1,5050; d_4^{20} 1,0760.

Найдено, %: N 21,95; 22,10; MR_D 34,68.



Вычислено, %: N 22,19; MR_D 35,23.

ИК-спектр: γ кольцо 1535 cm^{-1} ; ν_{OH} 3410 cm^{-1} .

Пример 7. 1-(β -Оксиэтил)-3(5)-метилпиразол.

Процесс осуществляют аналогично примеру 6, с той лишь разницей что берут 1,2 г (0,005 моль) тетрабутиламмонийбромида (ТБАБ). Получают 11 г (89,4%) смеси изомерных 1-(β -оксиэтил)-3-метил- и 1-(β -оксиэтил)-5-метилпиразолов (соотношение изомеров 60:40) с т.кип. 79-83°C при 1 мм рт.ст., n_D^{20} 1,5050.

Пример 8 1-(β -Оксиэтил)-3,5-диметилпиразол.

Процесс проводят аналогично примеру 5 из 9,6 г (0,1 моль) 3,5-диметилпиразола, 2,4 г (0,006 моль) катамина АБ, 8 г (0,2 моль) едкого

натра, 16, 1 г (0,2 моль) этилен-хлоргидрина в 50 мл диоксана при 80°C в течение 2 ч с последующим добавлением 2 г (0,05 моль) едкого натра и нагреванием при указанной температуре еще 1 ч. Получают 12,5 г (89,3%) 1-(β -оксиэтил)-3,5-диметилпиразола с т.кип. 95-98°C при 1 мм рт.ст., который при стоянии кристаллизуется, т.пл. 77°C (из гексана).

Найдено, %: N 19,49; 19,58.

$C_7H_{12}N_2O$

Вычислено, %: N 19,84.

ИК-спектр: ν кольцо 1550 cm^{-1} , ν_{OH} 3412 cm^{-1} .

Использование предлагаемого способа приводит к усовершенствованию процесса получения N-функционально-замещенных пиразолов. Кроме того, по сравнению с известными способами дает сокращение продолжительности процесса (2-3 ч вместо 6-10 ч); исключение использования токсичных агентов (хлористый тионил); повышение выхода целевых продуктов (80-91% вместо 8-75%), что приводит к экономии в народном хозяйстве.

Редактор Н. Егорова Составитель Г. Жукова Техред А.Бабинец Корректор А. Тяско

Заказ 10240/16 Тираж 384 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4