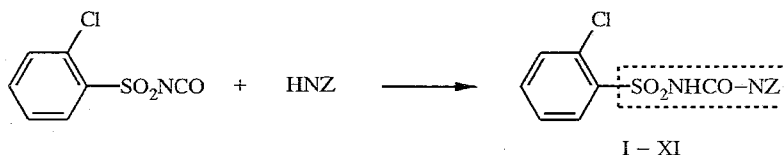


Н. Л. Нам, И. И. Грандберг, В. И. Сорокин

N-*o*-ХЛОРФЕНИЛСУЛЬФОНИЛКАРБАМОИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛОВ, ПИРАЗОЛИНОВ И ИМИДАЗОЛА

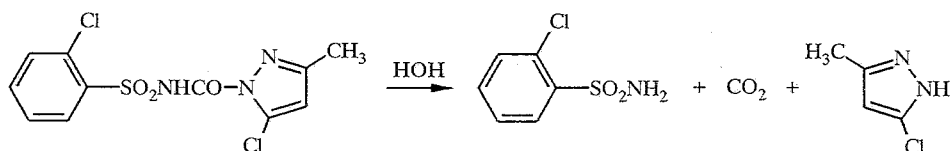
При взаимодействии *o*-хлорсульфонилоцианата с имидазолом, пиразолами и пиразолинами со свободной группой NH ядра в мягких условиях идет N-ацилирование с образованием гетероцикла, содержащего очень легко гидролизуемую в случае пиразолов группу *o*-Cl-C₆H₄SO₂NHCO- у атома азота ядра.

Продолжая исследования в области сульфонилмочевин [1], мы сделали попытку получить сульфонилмочевины, в которых один атом азота мочевины принадлежит гетероциклическому кольцу. С этой целью в реакцию с *o*-хлорсульфонилоцианатом были введены не замещенные по атому азота ядра пиразолы, пиразолины и имидазол. Реакция проходила в мягких условиях, экзотермично и с удовлетворительными выходами были получены N-*o*-хлорфенилсульфонилкарбамоильные производные соответствующих гетероциклов I—XI (см. таблицу).



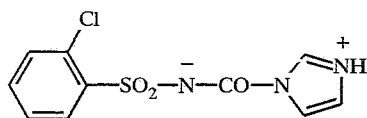
HNZ: I 3-метил-5-хлорпиразол; II пиразол; III 3,5-диметилпиразол; IV 3,4,5-триметилпиразол; V 3-метилпиразол; VI 3-метил-5-этоксипиразол; VII 3,5,5-триметилпиразолин; VIII 3-этил-5-фенилпиразолин; IX 3-*трет*-бутил-5-фенилпиразолин; X имидазол; XI 4,4'-бис(3,5-диметилпиразол)

Заметные трудности возникли при идентификации полученных ацильных производных пиразолов в связи с их очень легкой гидролизуемостью. Сульфонилмочевины обычного типа Ar—SO₂NHCO—Het также гидролизуются довольно легко, время полугидролиза при pH 6 от 8 до 1000 ч в воде [2, 3], но в наших случаях скорость гидролиза была значительно выше, что естественно, так как в случае пиразолов фенилсульфонилкарбамоильные производные являются азолидами [4]. Для соединения I, обладающего особо низкой основностью (см. таблицу), гидролиз проходил уже при растирании образца с KCl для снятия ИК спектра.



Особенно легко гидролиз проходил в растворителях для снятия спектров ЯМР (CD₃CN и CD₃SOCD₃) из-за гомогенности среды и за счет следов имеющейся в них воды. Все наши попытки снять спектры ЯМР для

производных пиразола приводили к спектрам продуктов гидролиза. Легкость гидролиза арилсульфонилкарбамоильных производных по сравнению с ацильными производными может быть объяснена дополнительным электроноакцепторным действием арилсульфониламидного остатка. На первый взгляд кажется удивительной большая гидролитическая устойчивость имидазольного производного по сравнению с пиразольным, так как в ряду обычных ацильных производных все обстоит иначе [4]. По-видимому, в связи с высокой основностью (см. таблицу) имидазольного ядра, N-арилсульфонилкарбамоилимидазол существует в виде биполярного иона, у которого карбонильный атом углерода менее подвержен нуклеофильной атаке при гидролизе.

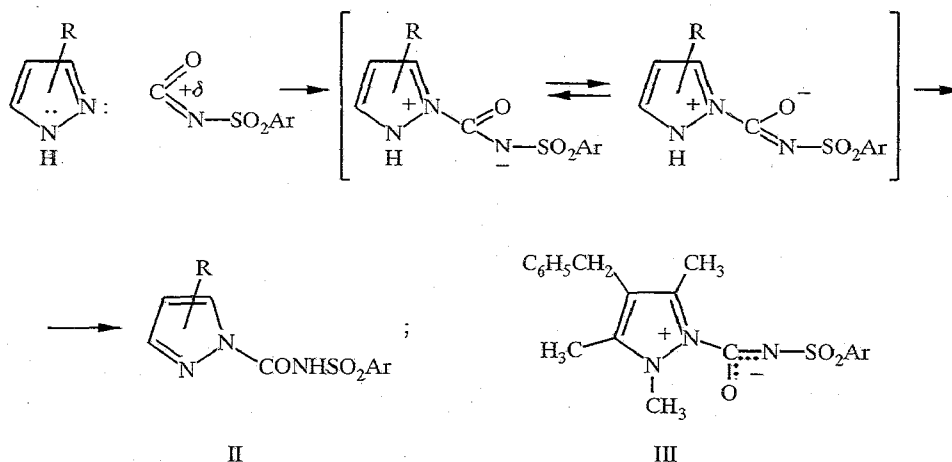


Наличие отрицательного заряда на азоте мочевиного фрагмента подтверждается более низким значением частоты колебаний карбонильной группы (ν_{CO} 1675) по сравнению с пиразольными производными (ν_{CO} ~1730 cm^{-1} , см. таблицу) [5].

По причине, которую мы не можем объяснить, очень легко гидролизировались и все 4-замещенные пиразолы.

Производные пиразолинов достаточно устойчивы для работы в обычных условиях. Так, в спектре ПМР (CD_3CN) производного 3,5,5-триметилпиразолина присутствуют синглет двух эквивалентных групп 5- CH_3 при 1,28, синглет двух эквивалентных протонов в положении 4 при 2,81 и синглет группы 3- CH_3 при 1,99 м. д. Протоны ароматического о-хлорфенилсульфамидного ядра дают характерный мультиплет в области 7,4...8,1 м. д. Спектры производных 3,5-диметилпиразола и 3-метил-5-хлорпиразола в процессе их снятия в CD_3CN преобразуются в спектры соответствующих пиразолов (для 3,5-диметилпиразола: синглет шести протонов эквивалентных групп CH_3 при 2,10, сигнал протона 4-Н при 5,78; для 3-метил-5-хлорпиразола: синглет группы CH_3 при 2,17, протона 4-Н при 5,94) и о-хлорфенилсульфамида (мультиплет в области 7,4...8,1 м. д.).

Для доказательства ацилирования по атому азота 3,5-диметилпиразола были сняты спектры ЯМР ^{13}C самого 3,5-диметилпиразола и его ацильного производного, которое в процессе снятия спектра ($\text{DMSO}-d_6$) гидролизировалось по обычной схеме. Спектр ЯМР ^{13}C 3,5-диметилпиразола: сигналы эквивалентных групп CH_3 11,9, 103 ($\text{C}_{(4)}$), 142,5 м. д. (эквивалентные $\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(5)}$); $J_{\text{CH}_3} = 127$, $J_{\text{C}_{(4)}\text{H}} = 170$ Гц. Спектр ЯМР ^{13}C о-хлорфенилсульфамида содержит 4 синглета групп $\text{C}-\text{H}$ при 126,9; 128,9; 131,2 и 132,8 м. д.; $J_{\text{CH}} 162\text{...}168$ Гц и два синглета четвертичных атомов углерода при 130,7 ($\text{C}-\text{Cl}$) и 141,2 м. д. ($\text{C}-\text{SO}_2$).



Мы предполагаем, что первой стадией процесса ацилирования является атака электрофильного фрагмента арилсульфонилизотиоцианата по атому азота пиразольного ядра, имеющему свободную электронную пару. Затем в биполярном интермедиате происходит перераспределение электронной плотности с образованием конечного продукта реакции II. В связи с этим, в случае несимметричных пиразолов (как, впрочем, и имидазолов) должна образовываться смесь изомеров с преобладанием образовавшегося из более основного пиразола по приведенной выше схеме. К сожалению, малая устойчивость ацилпиразолов не позволила решить этот вопрос. В случае пиразолинов, у которых более основным является атом азота в положении 1, ацилирование происходит по обычной схеме, так же, как и для аминов.

В случае полностью замещенных пиразолов (1,3,5-триметил-4-бензил и 1-бензил-3,4,5-триметил) образующийся биполярный аддукт III может быть выделен в виде густого масла, легко гидролизующегося по обычной схеме [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{13}C сняты на приборе Bruker M-250, спектры ПМР — на приборе Tesla BS-497 (100 МГц). ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Perkin-Elmer 577 в таблетках KCl; электронные спектры поглощения сняты в ацетонитриле на спектрофотометре Specord M-40.

Сульфонилмочевины (общая методика). К раствору 0,02 моль соответствующего гетероцикла в 10 мл абсолютного бензола и 0,5 мл абсолютного ацетонитрила приливают сразу раствор свежеперегнанного в вакууме 0,02 моль *o*-хлорсульфонилизотиоцианата в 10 мл абсолютного бензола, при этом наблюдается разогревание реакционной массы, которую затем нагревают до кипения в течение 1 ч. Обычно кристаллы выпадают в процессе нагревания или при начале охлаждения смеси. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, по возможности избегая контакта с воздухом, промывают абсолютным бензолом и сушат в вакууме над пятиокисью фосфора и парафином. Выхода и константы приведены в таблице; все вещества показали удовлетворительный элементный анализ на C, H, N, S.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юфит Д. С., Вязгин А. С., Акимова Н. И., Сорокин В. И., Промоненков В. К., Дрозд В. Н. // Изв. ТСХА. — 1986. — № 5. — С. 170.
2. Scheel D., Casida J. E. // Pestic. Biochem. and Physiol. — 1985. — Vol. 27. — P. 261.
3. Beyer E. M., Duffy M. J., Hay J. V., Schlueter D. D. // Herbicides: Chemistry, Degradation and Mode of Action. — 1987. — Vol. 3. — P. 118.
4. Общая органическая химия / Под ред. Н.К. Кочеткова — М.: Химия, 1985. — Т. 8. — С. 468.
5. Голосов С. Н. Дис... канд. з им. наук. — Москва, 1989.
6. Seefelder M. // Chem. Ber. — 1963. — Bd 96. — S. 3243.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева,
Москва 127550

Поступило в редакцию 25.10.93