

Б. Кипятят смесь 0,3 г (1,74 ммоль) соединения II, 1,6 г (10,8 ммоль) ортомуравьиного эфира и 0,3 мл триэтиламина в 5 мл этанола 3 ч. Реакционную массу охлаждают до 20...25 °С и нейтрализуют 10% раствором соляной кислоты до pH 6,5....7. Выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ДМФА. Получают 0,26 г (42%) соединения III.

Продукты, полученные по методикам А и Б, идентичны, по данным ИК спектров, образцу соединения, описанному в работе [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chung W. K., Chu C. K., Watanabe K. A., Fox J. J. // J. Org. Chem. — 1979. — Vol. 44. — P. 3982.
2. Chung W. K., Chung J. H., Watanabe K. A. // J. Heterocycl. Chem. — 1983. — Vol. 20. — P. 457.
3. Azev Yu. A., Neunhoeffer H., Foro S., Lindner H. J., Shorshnev S. V. // Mendeleev Commun. — 1995. — N 6. — P. 229.

Ю. А. Азев, И. В. Тепляшина, Б. В. Голомолзин

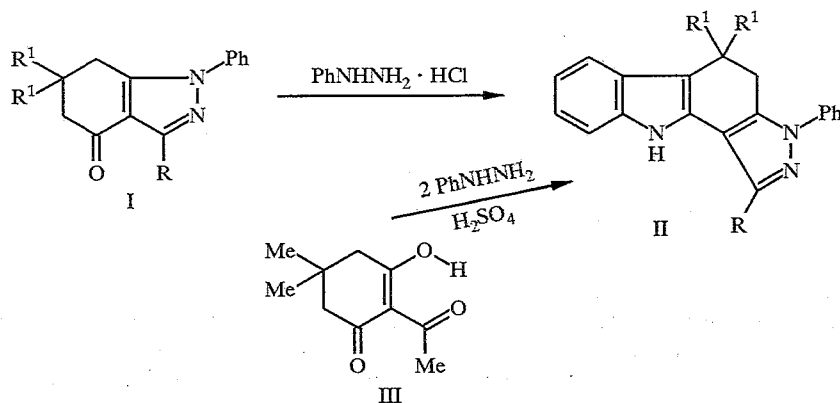
Уральский научно-исследовательский институт технологии медицинских препаратов, Екатеринбург 620219
ХТС. — 1997. — № 9. — С. 1273

Поступило в редакцию 11.08.97

ИНДОЛИЗАЦИЯ

1-АРИЛ-4-ОКСО-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОИНДАЗОЛОВ ПО ФИШЕРУ

С учетом кардиотонической активности пиридо[2,3-с]- и пирано[2,3-с]-карбазолов [1] нами в развитие работ [2] по синтезу конденсированных систем на базе производных 4,5,6,7-тетрагидроиндазола в реакциях индолизации 1-фенил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов (I) синтезированы пиразоло[4,5-с]карбазолы (II).



I, II а R = Me, R¹ = H; б R = R¹ = Me; в R = H, R¹ = Me

Реакции индолизации проведены кипячением эквимольных количеств 4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов с гидрохлоридом фенилгидразина в ледяной уксусной кислоте. Показано также, что взаимодействие 2-ацетилдимедона (III) с избытком фенилгидразина в присутствии H₂SO₄ ведет к пиразоло[4,5-с]карбазолу IIб. Строение пиразолокарбазолов II подтверждается данными ИК и ПМР спектров. Так, в ИК спектрах соединений II

поглощение в области 1800...1600 см⁻¹ отсутствует, а полоса поглощения карбазольного NH фрагмента обнаруживается в диапазоне 3280...3200 см⁻¹. Спектры ПМР указанных соединений характеризуются низкопольным поглощением карбазольных NH протонов, резонансные сигналы которых наблюдаются при 8,29 (IIa), 8,28 (IIб) и 11,36 м. д. (IIв).

1-(2-Пиридил)-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы [3] в условиях, указанных выше, с фенилгидразином не реагируют.

1-Метил- (IIa), 1,5,5-триметил- (IIб), 5,5-диметил- (IIв) 3-фенил-4,5-10Н-пиразоло[4,5-с]-карбазолы. Кипятят 5 ммоль соответствующего индазола I и 0,73 г (5 ммоль) гидрохлорида фенилгидразина в 25 мл ледяной уксусной кислоты в случае Ia 4 ч, Ib — 6 ч, Iv — 10 ч. Охлаждают, разбавляют 50 мл воды, образовавшийся осадок перекристаллизовывают: IIa — из этанола, IIб и IIв — из ДМФА—воды.

IIa. Выход 47%. Т_{пл} 186...187 °С. Найдено, %: С 80,22; Н 5,73; N 14,02. С₂₀H₁₇N₃. Вычислено, %: С 80,24; Н 5,72; N 14,03. ИК спектр (области 1800...1500 и 3050...3600 см⁻¹), ν, см⁻¹: 1598, 1580, 1550, 1515, 1505; 3250. Спектр ПМР (CDCl₃): 2,51 (3H, с, CH₃); 3,02 (4H, м, CH₂CH₂); 7,11...7,45 (9H, м, C₆H₅, C₆H₄); 8,29 м. д. (1H, уш. с, NH).

IIб. Выход 37%. Т_{пл} 203...205 °С. Найдено, %: С 80,56; Н 6,54; N 12,75. С₂₂H₂₁N₃. Вычислено, %: С 80,70; Н 6,46; N 12,83. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1590, 1550, 1504; 3280. Спектр ПМР (CDCl₃): 1,44 (6H, с, 2CH₃); 2,58 (3H, с, CH₃); 2,91 (2H, с, CH₂); 7,09...7,76 (9H, м, C₆H₅, C₆H₄); 8,28 м. д. (1H, уш. с, NH).

IIв. Выход 64%, сублимируется начиная с 245 °С. Найдено, %: С 80,36; Н 6,10; N 13,33. С₂₁H₁₉N₃. Вычислено, %: С 80,48; Н 6,11; N 13,41. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1600, 1580, 1550; 3200. Спектр ПМР (DMSO-D₆): 1,41 (6H, с, 2CH₃); 2,97 (2H, с, CH₂); 6,90...7,60 (9H, м, C₆H₅, C₆H₄); 7,89 (1H, с, =CH-); 11,36 м. д. (1H, уш. с, NH).

Соединение IIб получено также из 1,10 г (6 ммоль) 2-ацетилдимедона и 1,35 мл (12 ммоль) фенилгидразина в 10 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь кипятят 1 ч, добавляют 0,3 мл конц. H₂SO₄ и кипятят еще 1,5 ч. Охлаждают, разбавляют 30 мл воды, выпавший осадок перекристаллизовывают из ДМФА—воды. Получают 0,70 г (35%) соединения IIб. Т_{пл} 203...205 °С. Депрессии температуры плавления с образцом, полученным из Ib, не дает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гризик С. И., Соловьева Н. П., Граник В. Г., Южаков С. Д., Долгун О. В., Дугин С. Ф., Медведев О. С., Машковский М. Д. // Хим.-фарм. журн. — 1995. — № 9. — С. 29.
2. Стракова И. А., Страков А. Я., Петрова М. В. // ХГС. — 1996. — № 4. — С. 497.
3. Стракова И. А., Страков А. Я., Петрова М. В. // ХГС. — 1995. — № 3. — С. 351.

И. А. Стракова, А. Я. Страков, М. В. Петрова

Рижский технический университет,
Рига LV-1658
ХГС. — 1997. — № 9. — С. 1274

Поступило в редакцию 01.11.96

2,4-ДИ(АЛКИЛТИО)-3-МЕТИЛ-1,3-ИМИДАЗОЛЫ ИЗ МЕТИЛИЗОТИОЦИАНАТА В ОДНУ ПРЕПАРАТИВНУЮ СТАДИЮ

Метилизотиоцианат (I) легко депротонируется диизопропиламиндом лития (ЛДА) в смешанном растворителе ТГФ — эфир—гексан с образованием изотиоцианатометанид-аниона (II), который при низких