

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

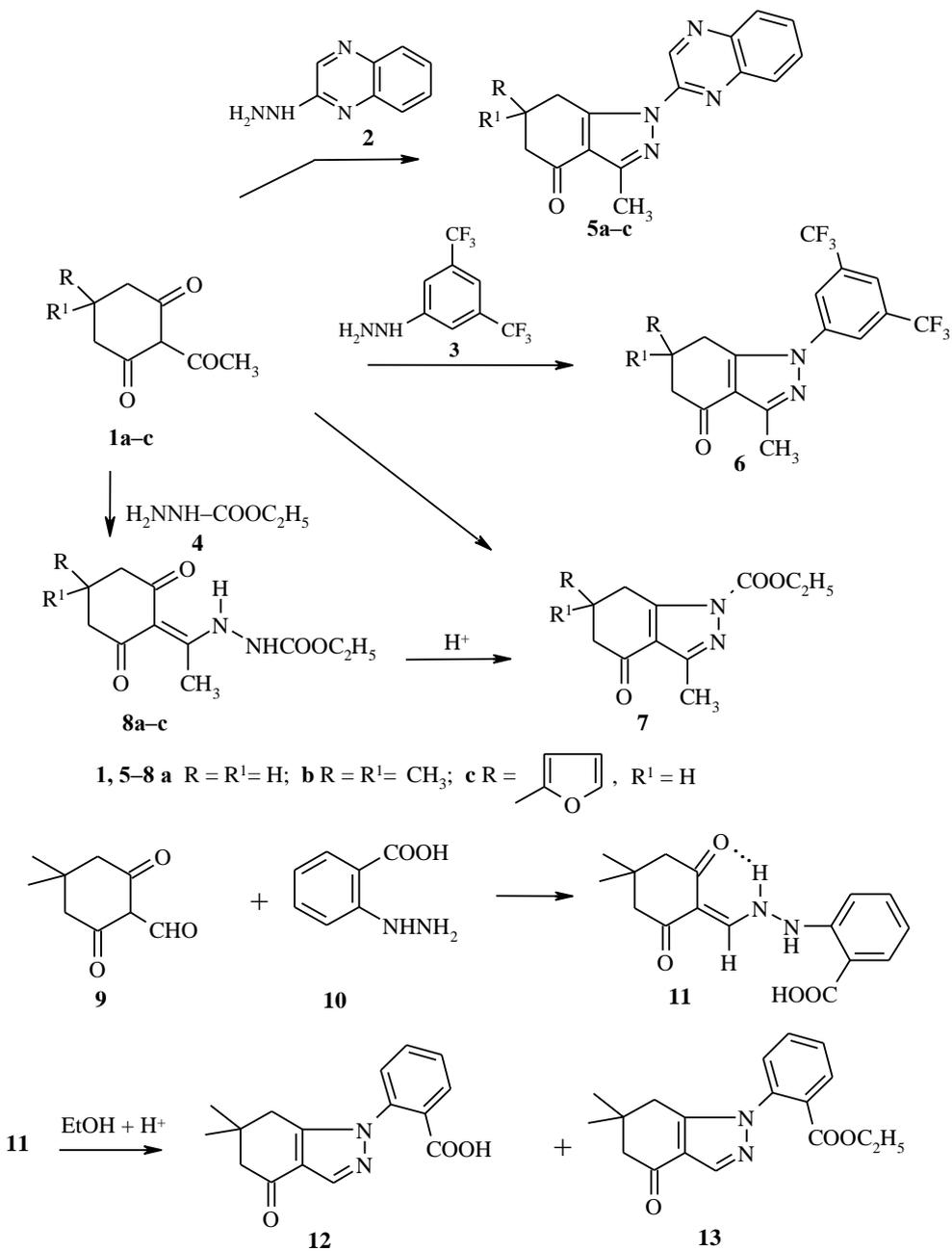
**1-(2-ХИНОКСАЛИЛ)-, 1-[3,5-ДИ(ТРИФТОРМЕТИЛ)ФЕНИЛ]-,  
1-(2-ГИДРОКСИКАРБОНИЛФЕНИЛ)-  
И 1-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-4-ОКСО-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОИНД-  
АЗОЛЫ**

В реакциях 2-ацетил-1,3-циклогександиона, его 5,5-диметил- и 5-(2-фурил)производных с 2-гидразинохиноксалином, 3,5-ди(трифторметил)фенилгидразином и этоксикарбонилгидразином получены соответствующие 1-(2-хиноксалил)-, 1-[3,5-ди(трифторметил)фенил]- и 1-этоксикарбонил-3-метил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы. При взаимодействии с этоксикарбонилгидразином выделены и промежуточные 2-[1-(β-этоксикарбонил)гидразино]этилиден-1,3-циклогександионы. Из калиевой соли 2-формилдимедона и гидрохлорида 2-гидроксикарбонилфенилгидразина получен 2-(2-гидроксикарбонилфенил)гидразинометил-5,5-диметил-1,3-циклогександион, циклизация которого в этаноле в присутствии HCl приводит к 1-(2-гидроксикарбонилфенил)- и 1-(2-этоксикарбонилфенил)-6,6-диметил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолам.

**Ключевые слова:** 1-(2-гидроксикарбонилфенил)-, 1-[3,5-ди(трифторметил)фенил]-, 1-(2-хиноксалил)- и 1-(этоксикарбонил)-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы.

Гидрированные по карбоциклической части производные индазола привлекают внимание по ряду причин, главной из которых является наличие у них биологической активности [1–6]. Поэтому нами в развитие работ по модифицированию индазолов, особенно по синтезу индазолов с гетероциклической [7–9] или замещенной фенильной группой [6, 10, 11] при азоте, проведены реакции 2-ацетил-1,3-циклогександиона (**1a**), его 5,5-диметил- (**1b**) и 5-(2-фурил)- (**1c**) производных с 2-гидразинохиноксалином (**2**), 3,5-ди(трифторметил)фенилгидразином (**3**) и этоксикарбонилгидразином (**4**).

Кипячение в течение 2 ч эквимольных количеств ацетилпроизводных **1** с гидразином **3** в этаноле сразу приводит к индазолам **6** с выходом 85–90%. Выделить промежуточные продукты 2-(1-гидразиноэтилиденовой) структуры не удалось. Образование 1-(2-хиноксалил)индазолов **5** требует более жестких условий реакции – кипячения в этаноле в присутствии каталитических количеств кислоты в течение 5 ч, но и в этом случае выделить промежуточные продукты первичной конденсации не удалось. Индазолы **7** из ацетилпроизводных **1** и этоксикарбонилгидразина **4** можно получить лишь длительным кипячением (20 ч) в этаноле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Пятиминутное кипячение тех же реагентов дает 2-[1-(β-этоксикарбонилгидразино)этилиден]-1,3-циклогександионы **8**, которые при кипячении в течение 20 ч в этаноле в присутствии кислоты циклизуются в индазолы **7**.



Из калиевой соли 2-формилдимедона (9) и гидрохлорида 2-гидразинобензойной кислоты (10) получен 2-(2-гидроксикарбонилфенил)-гидразинометил-5,5-диметил-1,3-циклогександион (11). Кипячение этого соединения в этаноле в присутствии HCl приводит к смеси 1-(2-гидроксикарбонилфенил)- (12) и 1-(2-этоксикарбонилфенил)- (13) 6,6-диметил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолов, которые легко разделяются растворением кислоты 12 в щелочи.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектров. В ИК спектрах кетогруппа индазолов **5–7**, **12**, **13** характеризуется интенсивным максимумом в области 1682–1662, а сложноэфирная группа индазолов **7** – в области 1752–1747  $\text{cm}^{-1}$ . ИК спектры 2-гидразиноэтилиден-1,3-циклогександионов **8** напоминают спектры арилгидразонов 2-ацетил-1,3-циклогександионов [12] с малоинтенсивным максимумом при 1633–1628 и широкой интенсивной полосой поглощения при 1590–1560  $\text{cm}^{-1}$ . В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  гидразиноэтилиденпроизводных **8** в отличие от индазолов **5–7** присутствует сигнал протона фрагмента NH. Спектр гидразинометиленпроизводного **11** характеризуется наличием сигналов протонов *транс*-фиксированной группировки =CH–NH– и сигналов протонов NH и групп COOH.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре Specord IR-75 для суспензий веществ в нуйоле (1800–1500  $\text{cm}^{-1}$ ) и гексахлорбутадие (3600–2000  $\text{cm}^{-1}$ ; частоты валентных колебаний связей C–N в области 3050–2800  $\text{cm}^{-1}$  не приведены). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  сняты на спектрометре Bruker WH-90/DS (90 МГц) в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMSO-d}_6$  (внутренний стандарт TMS).

**3-Метил-1-(2-хиноксалил)- (5a), 3,6,6-триметил-1-(2-хиноксалил)- (5b) и 3-метил-6-(2-фурил)-1-(2-хиноксалил)- (5c) 4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы.** По 5 ммоль 2-гидразинохиноксалина **2** и соответствующего 2-ацетил-1,3-циклогександиона **1** в 40 мл абс. этанола кипятят 2 ч, добавляют 0.02 г *n*-толуолсульфонокислоты и кипятят еще 3 ч. Реакционную смесь охлаждают, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают. Перед кристаллизацией соединение **5a** в колбе с дефлегматором выдерживают на масляной бане при 200–220  $^{\circ}\text{C}$  (температура бани) в течение 1 ч.

**5a.** Выход 56%, т. пл. 182–184  $^{\circ}\text{C}$  (из уксусной кислоты). ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1670 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 2.12 (2H, м,  $\text{C}_{(6)}\text{H}_2$ ); 2.48 (3H, с,  $\text{C}_{(3)}\text{CH}_3$ ); 2.50 (2H, м,  $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$ ); 3.52 (2H, т,  $^3J = 6$ ,  $\text{C}_{(7)}\text{H}_2$ ); 7.98 (4H, уш. м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 9.45 (1H, с,  $\text{CH}_{\text{хиноксалил}}$ ). Найдено, %: C 69.22; H 5.01; N 20.20.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: C 69.05; H 5.07; N 20.13.

**5b.** Выход 92%, т. пл. 200–202  $^{\circ}\text{C}$  (из ДМФА). ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1667 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  м. д.: 1.12 (6H, с,  $2\text{CH}_3$ ); 2.41 (2H, с,  $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$ ); 2.56 (3H, с,  $\text{C}_{(3)}\text{—CH}_3$ ); 3.41 (2H, с,  $\text{C}_{(7)}\text{H}_2$ ); 7.68–8.25 (4H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 9.61 (1H, с,  $\text{CH}_{\text{хиноксалил}}$ ). Найдено, %: C 70.66; H 5.81; N 18.18.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: C 70.57; H 5.92; N 18.29.

**5c.** Выход 88%, т. пл. 189–191  $^{\circ}\text{C}$  (из ДМФА). ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1677 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.45 (3H, с,  $\text{C}_{(3)}\text{—CH}_3$ ); 2.76 (1H, м,  $\text{C}_{(6)}\text{H}$ ); 3.5–4.11 (4H, м,  $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$ ,  $\text{C}_{(7)}\text{H}_2$ ); 6.20 (1H, м,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ ); 6.40 (1H, м,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ ); 7.56 (1H, м,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ ); 7.89 (4H, уш. м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 9.42 (1H, с,  $\text{CH}_{\text{хиноксалил}}$ ). Найдено, %: C 69.82; H 4.60; N 16.11.  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 69.75; H 4.68; N 16.27.

**1-[3,5-Ди(трифторметил)фенил]-3-метил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазол (6a).** Раствор 5 ммоль соединения **1a** и 5 ммоль гидразина **3** в 20 мл абс. этанола кипятят 2 ч. К горячей реакционной смеси добавляют 10 мл воды и охлаждают. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 60% этанола. Выход 89%, т. пл. 112–113  $^{\circ}\text{C}$ . ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1682 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 2.21 (2H, м,  $\text{C}_{(6)}\text{H}_2$ ); 2.50 (2H, м,  $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$ ); 2.52 (3H, с,  $\text{C}_{(3)}\text{—CH}_3$ ); 3.03 (2H, т,  $^3J = 6.5$ ,  $\text{C}_{(7)}\text{H}_2$ ); 7.82 (1H, м,  $^4J < 1.5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ); 8.01 (2H, м,  $^4J < 1.5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ). Найдено, %: C 52.90; H 3.30; N 7.60.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 53.04; H 3.34; N 7.73.

**3,6,6-Триметил- (6b) и 3-метил-6-(2-фурил)- (6c) [1-(3,5-ди(трифторметил)фенил)-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы** получены аналогично соединению **6a** из эквимольных количеств гидразина **3** и соединений **1b**, **с. 6b**. Выход 54%, т. пл. 128–130  $^{\circ}\text{C}$  (из этанола). ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1676 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.14 (6H, с,  $2\text{CH}_3$ ); 2.41 (2H, с,  $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$ ); 2.54 (3H, с,  $\text{C}_{(3)}\text{—CH}_3$ ); 2.83 (2H, с,  $\text{C}_{(7)}\text{H}_2$ ); 7.89 (1H, м,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ); 8.01 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ). Найдено, %: C 55.19; H 4.02; N 7.11.  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 55.39; H 4.13; N 7.18.

**6c.** Выход 86%, т. пл. 101–102 °С (из 60% этанола). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1677 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 2.53 (3H, с,  $\text{C}_{(3)}\text{-CH}_3$ ); 2.86 (2H, м,  $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$ ); 3.25 (2H, м,  $\text{C}_{(7)}\text{H}_2$ ); 3.67 (1H, м,  $\text{C}_{(6)}\text{H}$ ); 6.09 (1H, м,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ ); 6.32 (1H, м,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ ); 7.32 (1H, м,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ ); 7.89 (1H, м,  $^4J < 1.5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ); 8.01 (2H, м,  $^4J = 1.5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ). Найдено, %: С 55.90; Н 3.13; N 6.39.  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 56.08; Н 3.29; N 6.54.

**3-Метил- (7а), 3,6,6-триметил- (7б) и 3-метил-6-(2-фурил)- (7с) 4-оксо-1-этоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы.** А. Кипятят 20 ч раствор 5 ммоль соединения **1а-с**, 5 ммоль гидразина **4** и 0.05 г *n*-толуолсульфокислоты в 20 мл абс. этанола. Реакционную смесь охлаждают, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

Б. Кипятят 20 ч раствор 5 ммоль гидразиноэтилиденпроизводного **8** и 0.05 г *n*-толуолсульфокислоты в 20 мл абс. этанола. Реакционную смесь охлаждают, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

Ниже указан выход продуктов по методу А.

**7а.** Выход 83%, т. пл. 123–125 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1752, 1664 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 1.42 (3H, т,  $^3J = 7$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2.16 (2H, м,  $\text{C}_{(6)}\text{H}_2$ ); 2.47 (2H, т,  $^3J = 7$ ,  $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$ ); 2.49 (3H, с,  $\text{C}_{(3)}\text{-CH}_3$ ); 3.21 (2H, т,  $^3J = 7$ ,  $\text{C}_{(7)}\text{H}_2$ ); 4.49 (2H, кв,  $^4J = 7$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ). Найдено, %: С 58.48; Н 6.47; N 12.78.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 59.45; Н 6.35; N 12.60.

**7б.** Выход 52%, т. пл. 109–111 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1747, 1677 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 1.09 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ ); 1.47 (3H, т,  $^3J = 7$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2.34 (2H, с,  $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$ ); 2.47 (3H, с,  $\text{C}_{(3)}\text{-CH}_3$ ); 3.09 (2H, с,  $\text{C}_{(7)}\text{H}_2$ ); 4.49 (2H, кв,  $^3J = 7$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ). Найдено, %: С 62.19; Н 7.11; N 11.11.  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 62.38; Н 7.25; N 11.19.

**7с.** Выход 61%, т. пл. 127–128 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1747, 1677 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 1.45 (3H, т,  $^3J = 7$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2.49 (3H, с,  $\text{C}_{(3)}\text{-CH}_3$ ); 2.78 (4H, м,  $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$ ,  $\text{C}_{(7)}\text{H}_2$ ); 3.61 (1H, м,  $\text{C}_{(6)}\text{H}$ ); 4.54 (2H, кв,  $^3J = 7$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 6.09 (1H, д,  $^3J = 6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ ); 6.29 (1H, д,  $^3J = 6$ ,  $^3J = 2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ ); 7.34 (1H, д,  $^3J = 2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ ). Найдено, %: С 61.53; Н 5.61; N 10.43.  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 62.49; Н 5.59; N 9.72.

**5,5-Н- (8а), 5,5-диметил- (8б) и 5-(2-фурил)- (8с) 2-[1-( $\beta$ -этоксикарбонил)гидразино]этилиден-1,3-циклогександионы.** К подогретому до 70–75 °С раствору 5 ммоль ацетилпроизводного **1** в 15 мл абс. этанола приливают раствор 5 ммоль гидразина **4** в 5 мл абс. этанола, подогретого до той же температуры, и реакционную смесь кипятят 5 мин. Охлаждают, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола, не допуская длительного кипячения.

**8а.** Выход 61%, т. пл. 118–119 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1752, 1628 (C=O); 3240–3200 (N–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 1.23 (3H, т,  $^3J = 7$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1.91 (2H, м,  $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$ ); 2.49 (4H, м,  $\text{C}_{(4)}\text{H}_2$ ,  $\text{C}_{(6)}\text{H}_2$ ); 2.61 (3H, с,  $\text{C}_{(2)}\text{-CH}_3$ ); 4.24 (2H, кв,  $^3J = 7$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 8.21 (1H, уш. с, NH–CO); 14.80 (1H, уш. с, NH– $\text{C}_2$ ). Найдено, %: С 55.17; Н 6.80; N 11.51.  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 54.99; Н 6.71; N 11.66.

**8б.** Выход 63%, т. пл. 93–94 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1742, 1632 (C=O); 3200–3180 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 0.99 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ ); 1.27 (3H, т,  $^3J = 7$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2.33 (4H, уш. с,  $\text{C}_{(4)}\text{H}_2$ ,  $\text{C}_{(6)}\text{H}_2$ ); 2.57 (3H, с,  $\text{C}_{(2)}\text{-CH}_3$ ); 4.27 (2H, кв,  $^3J = 7$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 8.22 (1H, уш. с, NH–CO); 16.63 (1H, уш. с, NH– $\text{C}_2$ ). Найдено, %: С 58.38; Н 7.52; N 10.30.  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 58.19; Н 7.51; N 10.44.

**8с.** Выход 80%, т. пл. 149–150 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1724, 1641 (C=O); 3310–3290, 3130 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 1.24 (3H, т,  $^3J = 7$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2.02 (3H, с,  $\text{C}_{(2)}\text{CH}_3$ ); 2.23 (4H, м,  $\text{C}_{(4)}\text{H}_2$ ,  $\text{C}_{(6)}\text{H}_2$ ); 3.38 (1H, м,  $\text{C}_{(5)}\text{H}$ ); 4.19 (2H, кв,  $^3J = 7$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 6.05 (1H, м,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ ); 6.27 (1H, м,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ ); 7.33 (1H, м,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ ); 7.94 (1H, уш. с, NH–CO); 14.72 (1H, уш. с, NH– $\text{C}_{(2)}$ ). Найдено, %: С 58.65; Н 5.80; N 9.11.  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 58.81; Н 5.92; N 9.14.

**2-(2-Гидроксикарбонилфенил)гидразинометилен-5,5-диметил-1,3-циклогександион (11).** К подогретому до 60–70 °С раствору 2.06 г (10 ммоль) калиевой соли 2-формилдимедона (**9**) в 20 мл воды приливают раствор 1.89 г (10 ммоль) гидрохлорида 2-гидразинобензойной кислоты той же температуры. Реакционную смесь охлаждают, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 84%, т. пл. 223–225 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1635 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 1.07 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ ); 2.34 (2H, с,  $\text{C}_{(4,6)}\text{H}_2$ ); 2.41 (2H, с,  $\text{C}_{(4,6)}\text{H}_2$ ); 4.5 (1H, уш. с, COOH); 6.94 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.48 (1H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.98 (1H, д,  $^3J = 8$ ,  $^4J = 1.5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 8.27 (1H, д,  $^3J = 9$ , =CH–); 10.29 (1H, уш. с, NH– $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 12.34 (1H, д,  $^3J = 9$ , NH–CH=). Найдено, %: С 63.25; Н 5.88; N 9.12.  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 63.56; Н 6.00; N 9.27.

**1-(2-Гидроксикарбонилфенил)- (12) и 1-(2-этоксикарбонилфенил)- (13) 6,6-диметил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндазолы.** Кипятят 5 ч раствор 3.02 г (10 ммоль) соединения **11** и 3 мл конц. соляной кислоты в 70 мл этанола, отгоняют половину объема этанола и к горячему остатку добавляют 100 мл воды. Смолообразный быстро затвердевающий осадок отфильтровывают и тщательно растирают с 1 % водным раствором КОН. Нерастворившийся осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола и получают 1.10 г (36%) эфира **13**. Фильтрат подкисляют конц. HCl, выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из 50% этанола и получают 0.90 г (31%) кислоты **12**. Кипячение кислоты **11** в течение 2 ч в этаноле в присутствии каталитических количеств кислоты приводит исключительно к индазолу **12** с выходом 35%.

**12.** Т. пл. 183–185 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1703, 1681, 1651 (C=O); 2650–2500 (COOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.03 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 2.36 (2H, с, C<sub>(5,7)</sub>H<sub>2</sub>); 2.47 (2H, с, C<sub>(5,7)</sub>H<sub>2</sub>); 7.32 (1H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.62 (2H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.89 (1H, с, C<sub>(3)</sub>H); 8.05 (1H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 8.81 (1H, уш. с, COOH). Найдено, %: С 67.80; Н 5.60; N 9.73. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 67.59; Н 5.67; N 9.85.

**13.** Т. пл. 127–128 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1721, 1662 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 1.05 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 1.07 (3H, т,  $^3J = 7$ , CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.36 (2H, с, C<sub>(5,7)</sub>H<sub>2</sub>); 2.52 (2H, с, C<sub>(5,7)</sub>H<sub>2</sub>); 4.09 (2H, кв,  $^3J = 7$ , CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 7.32 (1H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.56 (2H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.96 (1H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.98 (1H, с, C<sub>(3)</sub>H). Найдено, %: С 69.03; Н 6.40; N 8.81. C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 69.21; Н 6.45; N 8.97.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. К.-Н. Doll, D. E. Nichols, J. D. Kiltz, C. Prioleau, C. P. Lowler, M. M. Lewis, R. V. Mailman, *J. Med. Chem.*, **42**, 935 (1999).
2. В. В. Сорокин, А. В. Григорьев, А. К. Рамазанов, А. П. Кривенько, *ХГС*, 757 (1999).
3. Т. Mimura, N. Kato, T. Sugaya, M. Ikuta, S. Kato, Y. Kuge, S. Tomioka, M. Kasai, *Synthesis*, No. 6, 947 (1999).
4. E.-S. A. M. Badawey, I. M. El-Ashmawey, *Eur. Med. Chem.*, **33**, 349 (1998).
5. L. Strekowski, Shon-Yuan Lin, *J.Heterocycl. Chem.*, **34**, 1625 (1997).
6. И. А. Стракова, А. Я. Страков, М. В. Петрова, Л. Г. Делятицкая, *ХГС*, 533 (2000).
7. И. А. Стракова, А. Я. Страков, М. В. Петрова, *ХГС*, 351 (1995).
8. А. Я. Страков, И. А. Стракова, М. В. Петрова, *ХГС*, 708 (1996).
9. А. Я. Страков, М. В. Петрова, А. Дишс, Ю. Попелис, Н. Н. Тонких, *ХГС*, 234 (1997).
10. А. Я. Страков, Н. Н. Тонких, М. В. Петрова, И. А. Стракова, *ХГС*, 516 (1997).
11. А. Я. Страков, Н. Н. Тонких, М. В. Петрова, И. А. Стракова, *ХГС*, 1669 (1997).
12. И. А. Стракова, А. Я. Страков, М. Т. Страутзеле, Э. Ю. Гудринице, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 597 (1968).

Рижский технический университет,  
Рига LV-1658, Латвия  
e-mail: marina@osi.lanet.lv

Поступило в редакцию 09.12.99