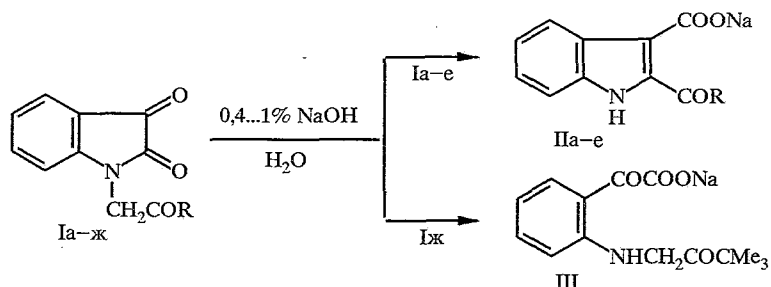


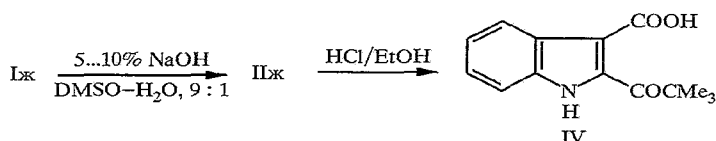
**СИНТЕЗ**  
**2-(2,2-ДИМЕТИЛ-1-ОКСОПРОПИЛ)ИНДОЛ-3-КАРБОНОВОЙ**  
**КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ИНДОЛДИОН-ИНДОЛЬНОЙ**  
**ПЕРЕГРУППИРОВКИ В СРЕДЕ ВОДНЫЙ ДМСО—NaOH**

1-(2-Оксоалкил)индолдионы-2,3 (Ia—e) в 0,4...1% водном растворе NaOH претерпевают индолдион-индольную перегруппировку, превращаясь в Na-соли соответствующих 2-(1-оксоалкил)индол-3-карбоновых кислот (IIa—e) [1—4]. В тех же условиях в случае 1-(3,3-диметил-2-оксобутил)индолдиона-2,3 (Iж) происходит только раскрытие его гетероцикла и образование Na-соли 2-(3,3-диметил-2-оксобутиламино)фенилоксоуксусной кислоты (III).



I, II a R = Me, б R = Et, в R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-*p*, г R = CHMeCH<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>, д R = CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>, e R = CHEt<sub>2</sub>, ж R = CMe<sub>3</sub>

Мы показали, что в сверхосновной среде — 5...10% NaOH в смеси ДМСО—вода, 9 : 1, [5, 6] — соединение Iж также претерпевает указанную выше перегруппировку в Na-соль 2-(2,2-диметил-1-оксопропил)индол-3-карбоновой кислоты (IIж), из которой действием спиртового раствора HCl получают саму кислоту (IV).



Индолдион Iж получен гидролизом β-этиленацетата 1-(3,3-диметил-2-оксобутил)индолдиона-2,3 (V).

Соединение V синтезировано по известной методике [7] при молярном соотношении бром—пинаколин—β-этиленацетат индолдиона-2,3, равном 1,8 : 5,3 : 1. Оно плохо растворимо в эфире, и это позволило выделить его кристаллизацией вместо хроматографии, ранее использованной при синтезе подобных соединений. Экстракция эфиром реакционной смеси, предварительно разбавленной 10 объемами воды, приводит к удалению из нее избытка пинаколина и продуктов его бромирования. Из водного слоя тотчас же выкристаллизовывается продукт V со следами исходного β-этиленацетата индолдиона-2,3. Выход 40%. T<sub>пл</sub> 113...115 °С (из смеси бензол—гексан, 1 : 1). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 1,26 (9H, с, CMe<sub>3</sub>); 4,28...4,36 (4H, м, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 4,54 (2H, с, CH<sub>2</sub>-N); 6,43...7,40 м. д. (4H, м, H<sub>аром</sub>).

Соединение Iж получают из этиленацетата V кипячением в спиртовом растворе HCl [7]. Выход 60%. T<sub>пл</sub> 84 °С. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 1,31 (9H, с, CMe<sub>3</sub>); 4,71 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 6,51...7,58 м. д. (4H, м, H<sub>аром</sub>).

Соединение IV. В 15 мл смеси ДМСО—вода, 9 : 1, содержащей 1,3 г (32,5 ммоль) NaOH, вносят 2,0 г (8,13 ммоль) дикетона Iж. Моментально возникающая синяя окраска раствора вскоре переходит в серую, затем в желто-оранжевую, характерную для соли III. Реакционную смесь перемешивают 3,5 ч при 20 °С, затем выливают в 150 мл воды, подкисленной 10 мл конц. HCl. Сырой осадок кислоты IV отделяют, промывают водой (2 × 30 мл) и затем очищают через Na-соль [1, 2]. После сушки в течение 72 ч при 20 °С над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> получают 1,2 г (55%) продукта IV состава C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O. T<sub>пл</sub> 185...187 °С. Сокращение продолжительности реакции до 2 ч приводит к

снижению выхода (20%). Спектр ПМР (ДМСО- $D_6$ ): 1,21 (9H, с,  $СMe_3$ ); 3,35 (H, с,  $NH + H_2O$ ); 8,05...7,25 (4H, м, Наром); 12,17 м. д. (1H, с,  $COOH$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО- $D_6$ , 20 МГц) [3]: 135,33 ( $C_{(12)}$ ); 105,45 ( $C_{(3)}$ ); 121,63 ( $C_{(4)}$ ); 120,99 ( $C_{(5)}$ ); 120,69 ( $C_{(6)}$ ); 112,24 ( $C_{(7)}$ ); 125,22 ( $C_{(8)}$ ); 141,49 ( $C_{(9)}$ ); 165,30 ( $COOH$ ); 207,52 ( $CO$ ); 44,32 ( $СMe_3$ ); 28,58 м. д. ( $СMe_3$ ).

Данные элементных анализов соединений Iж, IV, V соответствуют вычисленным значениям.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рехтер М. А., Макаев Ф.З., Бабилев Ф.В., Грушецкая Г.Н., Рудаков С.В. // ХГС. — 1996. — № 4. — С. 483.
2. Рехтер М. А. // ХГС. — 1993. — № 5. — С. 642.
3. Горгос В. И., Зорин Л. М., Жунгвету Г. И., Рехтер М. А. // ХГС. — 1983. — № 11. — С. 1490.
4. А. с. 696016 / Рехтер М. А., Горгос В. И., Зорин Л. И., Жунгвету Г. И. // Б. И. — 1979. — № 4.
5. Пат. 2047603 РФ / Рехтер М. А. // Б. И. — 1995. — № 3.
6. Рехтер М. А. // ХГС. — 1996. — № 4. — С. 472.
7. Жунгвету Г. И., Рехтер М. А. Изатин и его производные. — Кишинев: Штиинца, 1977. — 228 с.

М. А. Рехтер, Б. А. Рехтер, И. Г. Язловецкий,  
А. А. Панасенко

Институт биологической защиты растений  
АН Республики Молдова, Кишинев 2058

Поступило в редакцию 30.10.97

ХГС. — 1998. — № 2. — С. 276.

### ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОЙ НАТРИЕВОЙ СОЛИ 1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Натриевая соль 1Н-1,2,4-триазола (I) служит исходным соединением при получении многочисленных его N-замещенных производных, используемых в качестве средств защиты растений и в медицинской практике.

Несмотря на сказанное выше, получение чистой соли I не известно (используют сырую либо полученную в растворе натриевую соль I без выделения). К тому же и синтезируют ее, применяя относительно сложные методики и дорогие реактивы (например, метилат натрия в метаноле [1—4], амид натрия в жидком аммиаке [5], гидрид натрия в сухих растворителях [6, 7]).

Нам удалось получить аналитически чистый образец соли I при действии на 1,2,4-триазол (II) избытком NaOH в воде.

В 5 мл воды последовательно растворяют 1,2 г (0,03 моль) NaOH и 1,03 г (0,015 моль) триазола II. Раствор выдерживают при комнатной температуре 4 ч, далее реакционную смесь охлаждают до 4 °С, кристаллическую массу отфильтровывают и промывают сначала охлажденным метанолом, затем эфиром. Полученный продукт растворяют в сухом метаноле, раствор фильтруют, фильтрат упаривают досуха, остаток высушивают при 120...150 °С. Получают 0,9 г (67%) натриевой соли 1Н-1,2,4-триазола (I),  $T_{пл}$  325...327 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (относительно ТМС в ДМСО- $D_6$ , 200 МГц): 7,84 (2H, H-3, H-5); ЯМР  $^{13}C$  (относительно ТМС, в ДМСО- $D_6$ , 50,3 МГц): 149,30 (2-С, С-3, С-5). Найдено, %: С 26,59; Н 2,08; N 46,19; Na 25,54.  $C_2H_2N_3Na$ . Вычислено, %: С 26,38; Н 2,21; N 46,15; Na 25,25.

Применение чистой соли I для получения N-алкильных производных 1,2,4-триазола значительно увеличивает выход целевых соединений. Например, известный фунгицид 1-[метилбис(4-фторфенил)силилметил]-1,2,4-триазол (III) удалось получить с выходом 49% на основе 90% натриевой соли 1,2,4-триазола [8]. Применение же аналитически чистой натриевой соли I позволило получить продукт III в чистом виде с  $T_{пл}$  52...53 °С и 75% выходом, причем фракционирования в вакууме (0,05 мм рт. ст.), как в методике [8], не требовалось.