

поглощение в области 1800...1600 см<sup>-1</sup> отсутствует, а полоса поглощения карбазольного NH фрагмента обнаруживается в диапазоне 3280...3200 см<sup>-1</sup>. Спектры ПМР указанных соединений характеризуются низкопольным поглощением карбазольных NH протонов, резонансные сигналы которых наблюдаются при 8,29 (Па), 8,28 (Пб) и 11,36 м. д. (Пв).

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

1-Метил- (Па), 1,5,5-триметил- (Пб), 5,5-диметил- (Пв) 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: Па — из этанола, Пб и Пв — из ДМФА—воды.

Па. Выход 47%.  $T_{пл}$  186...187 °С. Найдено, %: С 80,22; Н 5,73; N 14,02.  $C_{20}H_{17}N_3$ . Вычислено, %: С 80,24; Н 5,72; N 14,03. ИК спектр (области 1800...1500 и 3050...3600 см<sup>-1</sup>),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1598, 1580, 1550, 1515, 1505; 3250. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 2,51 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3,02 (4H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 7,11...7,45 (9H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 8,29 м. д. (1H, уш. с, NH).

Пб. Выход 37%.  $T_{пл}$  203...205 °С. Найдено, %: С 80,56; Н 6,54; N 12,75.  $C_{22}H_{21}N_3$ . Вычислено, %: С 80,70; Н 6,46; N 12,83. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1590, 1550, 1504; 3280. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 1,44 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 2,58 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2,91 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7,09...7,76 (9H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 8,28 м. д. (1H, уш. с, NH).

Пв. Выход 64%, сублимируется начиная с 245 °С. Найдено, %: С 80,36; Н 6,10; N 13,33.  $C_{21}H_{19}N_3$ . Вычислено, %: С 80,48; Н 6,11; N 13,41. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1600, 1580, 1550; 3200. Спектр ПМР (DMCO-D<sub>6</sub>): 1,41 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 2,97 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 6,90...7,60 (9H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7,89 (1H, с, =CH-); 11,36 м. д. (1H, уш. с, NH).

Соединение Пб 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. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и кипятят еще 1,5 ч. Охлаждают, разбавляют 30 мл воды, выпавший осадок перекристаллизовывают из ДМФА—воды. Получают 0,70 г (35%) соединения Пб.  $T_{пл}$  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

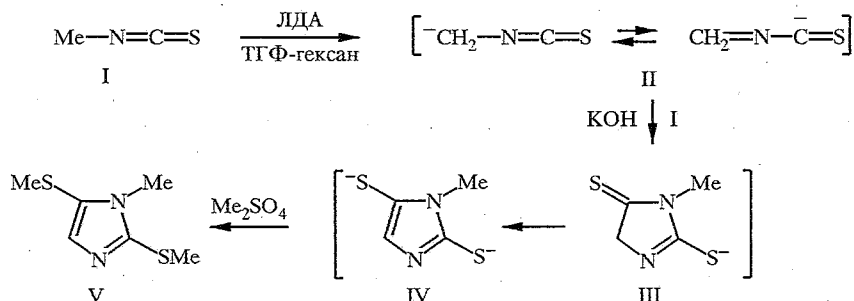
Поступило в редакцию 01.11.96

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

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

температурах и с  $\text{Li}^+$ -противоионом не проявляет тенденции к автопревращениям [1], о чем свидетельствует его реакция с триметилхлорсиланом, приводящая с высоким выходом к моно-, бис- или трис(триметилсилил)метилизотиоцианатам (в зависимости от соотношения реагентов).

Нами показано, что переход к  $\text{K}^+$ -противоиону (обработкой реакционной смеси концентрированным раствором  $\text{KOH}$ ) и повышение температуры (с  $-100 \dots -95 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $20 \dots 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) приводит к димеризации карбаниона II сначала, по-видимому, в анион 2-меркапто-3-метилимидазол-4-тиона (III), который далее (после повторного депротонирования) образует дитиолат (IV). Алкилирование последнего легко приводит к 2,4-ди(алкилтио)-3-метил-1,3-имидазолу, например V.



Таким образом, разработан новый простой синтез 2,4-ди(алкилтио)-3-метил-1,3-имидазолов, заключающийся в последовательной обработке метилизотиоцианата сначала диизопропиламидом лития в смешанном растворителе ТГФ—гексан, а затем гидроксидом калия с последующим алкилированием интермедиатов в одном реакторе.

Строение имидазола V подтверждено данными ПМР, ИК спектра и результатами элементного анализа.

ИК спектры снимали на спектрофотометре Specord 75-IR в тонком слое. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Varian EM-390 (90 МГц, 20% раствор в  $\text{CCl}_4$ , внутренний стандарт ТМС). ГЖХ анализ осуществляли на газовом хроматографе Varian 3400 (детектор ионизационно-пламенный, капиллярная колонка  $15000 \times 0,53$  мм, покрытие 1,5 мкм DB-5, газ-носитель азот).

Все операции проводили в атмосфере азота. ТГФ очищали механически диспергированным  $\text{KOH}$  (50 г/л) и перегонкой над  $\text{LiAlH}_4$  в присутствии бензофенона. Бутиллитий (1,6 М раствор в гексане) и остальные использованные в работе реагенты и растворители — товарные продукты.

3-Метил-2,4-ди(метилтио)-1,3-имидазол (V). К охлажденному до  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  раствору 22 г (0,22 моль) диизопропиламина в 130 мл ТГФ добавляют раствор  $\text{BuLi}$  (0,21 моль) в 130 мл гексана. Полученную смесь охлаждают до  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$  и быстро добавляют раствор 7,3 г (0,10 моль) метилизотиоцианата в 20 мл ТГФ. Реакционную массу перемешивают при  $-105 \dots -100 \text{ }^\circ\text{C}$  15 мин, затем охлаждение прекращают и, когда температура массы достигает  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ , нагревают до  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  и добавляют при охлаждении раствор 30 г (0,54 моль)  $\text{KOH}$  в 50 мл воды. Полученную смесь перемешивают 1 ч при  $20 \dots 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , добавляют к ней 30 г (0,24 моль) ДМСО, выдерживают 30 мин при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  и обрабатывают водой. Органический слой отделяют, водный экстрагируют пентаном и эфиром. Объединенный экстракт высушивают поташом, удаляют на роторном испарителе растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают 7,9 г (90,8%) имидазола V, 100% чистоты (ГЖХ).  $T_{\text{кип}}$   $145 \dots 150 \text{ }^\circ\text{C}$  (15 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1,5870. ИК спектр: 560, 635, 680, 700, 820, 935, 970, 1030, 1080, 1130, 1150 пл., 1250, 1300, 1360, 1390, 1440, 1500 пл., 1600, 2850, 2910, 2980, 3100  $\text{cm}^{-1}$ . Спектр ПМР: 7,00 (1H, с,  $\text{CH}=\text{S}$ ); 3,50 (3H, с,  $\text{NMe}$ ); 2,57 (3H, с,  $\text{SMe}$ ); 2,20 м. д. (3H, с,  $\text{SMe}$ ). Найдено, %: C 41,52; H 6,00; N 15,65; S 36,83.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 41,38; H 5,75; N 16,09; S 36,78.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brandsma L., Nedolya N. A., Verkrujse H. D., Trofimov B. A. // Synthesis. — 1997. — N 4. — P. 423.

Л. Брандсма, Н. А. Недоля, Х. Д. Веркруйссе,  
Б. А. Трофимов

Отделение препаративной органической химии  
Утрехтского университета,  
Падулаан, 8, 3584 СХ Утрехт, Нидерланды

Поступило в редакцию 30.07.97

Иркутский институт органической химии

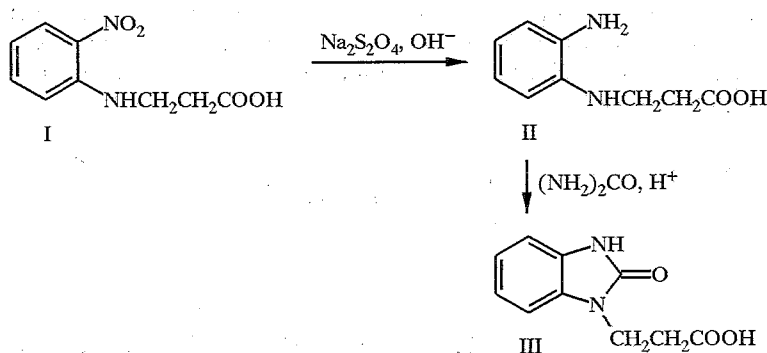
СО РАН, Иркутск 664033

E-mail: admin@irioch.irk.ru

ХГС. — 1997. — № 9. — С. 1275

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 3-(1-БЕНЗИМИДАЗОНИЛ)ПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Нами предложен способ синтеза 3-(1-бензимидазолонил)пропановой кислоты на основе конденсации N-(2-аминофенил)-β-аланина с мочевиной. Реакцию ведут в уксусной кислоте с последующей обработкой смеси соляной кислотой. N-(2-Аминофенил)-β-аланин (II) не может быть синтезирован непосредственно из o-фенилендиамина и акриловой кислоты, так как наряду с реакцией присоединения происходит гетероциклизация промежуточной аминокислоты II в тетрагидро-1,5-бензодиазепинон [1]. N-(2-Аминофенил)-β-аланин (II) нами получен гидрированием N-(2-нитрофенил)-β-аланина (I) дитионитом натрия в водно-щелочной среде.



Соединение III также образуется при плавлении β-аланина II с карбамидом, однако выход при этом не превышает 35%.

Строение синтезированных соединений подтверждают данные элементного анализа, ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, масс-спектров.

N-(2-Аминофенил)-β-аланин (II). Нагревают 14,7 г (0,07 моль) N-(2-нитрофенил)-β-аланина (I), 8 г (0,2 моль) гидроксида натрия и 100 мл воды до кипения. В кипящий раствор небольшими порциями добавляют дитионит натрия до исчезновения красной окраски (примерно 40...45 г). Редукция практически заканчивается через 20 мин. Раствор нейтрализуют до pH 7, охлаждают, выделившиеся кристаллы после 10 ч стояния при 4 °С фильтруют, промывают водой.