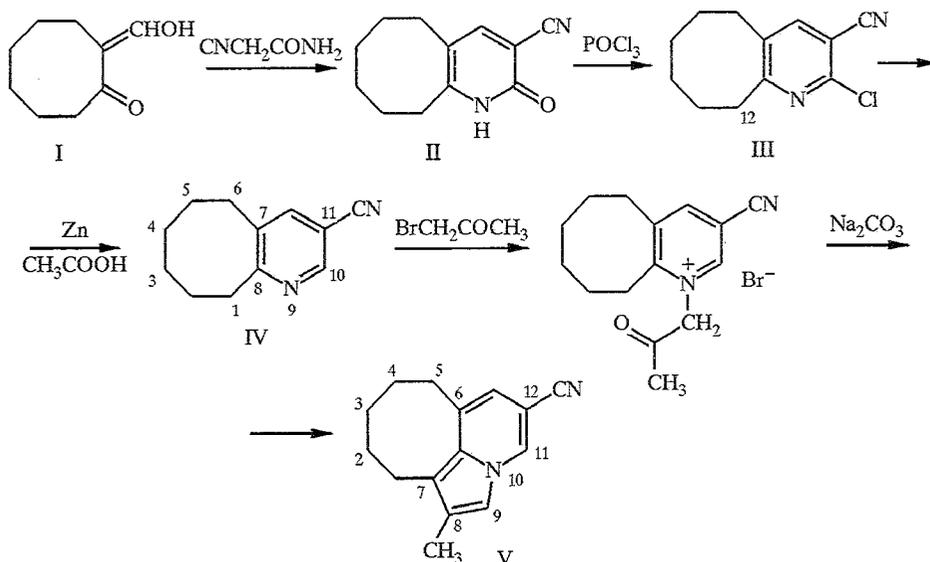


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ИНДОЛИЗИНОФАН — НОВЫЙ ТИП ГЕТЕРОФАНОВ

Получен первый представитель индолизинофанов V, у которого полиметиленовая цепь связывает пиридиновое и пиррольное ядра молекулы. Исходный пиридинофан IV получен конденсацией α -оксиметиленициклооктанона (I) с цианацетамидом, последующим хлорированием образующегося пиридина II и дехлорированием 2-хлорпроизводного III в пиридинофан IV. Затем по реакции Чичибабина пиридин IV превращен в 8-метил-12-циано-[5](1,8)-индолизинофан (V) согласно схеме:



Индолизинофан V является представителем нового типа гетерофанов.

11-Циано-[6](2,3)-пиридинофан-10-он (II) получен нагреванием смеси 5,18 г (33,6 ммоль) α -оксиметиленициклооктанона I, 45 мл водного этанола, 2,84 г (46,3 ммоль) цианацетамида и 1 мл пиперидина при температуре 60 °С в течение 5 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодным метанолом. Получают 4,92 г (71%) соединения II. $T_{пл}$ 219...221 °С (из этанола). Спектр ПМР (DMCO-D₆): 1,34...1,63 (8H, м, CH₂); 2,56...2,73 (4H, м, CH₂); 8,10 (1H, с, 12-H); 12,23 м. д. (1H, с, NH).

10-Хлор-11-циано-[6](2,3)-пиридинофан (III). Смесь 1,47 г (7,3 ммоль) соединения II, 0,74 г (3,7 ммоль) PCl₅ и 5,5 мл POCl₃ нагревают 5 ч при 100 °С, выливают на лед, отфильтровывают выпавший осадок. Получают 1,19 г (74%) соединения III. $T_{пл}$ 91...92 °С (из гексана). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,40...1,83 (8H, м, CH₂); 2,77...2,83 (2H, м, CH₂); 2,96...3,02 (2H, м, CH₂); 7,69 м. д. (1H, с, 12-H).

11-Циано-[6](2,3)-пиридинофан (IV). Раствор 1,63 г (7,4 ммоль) соединения III в смеси 12 мл уксусной кислоты и 18 мл водного этанола (2 : 1) нагревают до кипения. Затем частями добавляют 1,94 г (2,96 ммоль) цинковой пыли и кипятят еще 1,5 ч. Получают 1,17 г (85%) соединения IV в виде бесцветного масла. Спектр ПМР (CDCl₃): 1,38...1,40 (8H, м, CH₂); 1,75...1,83 (4H, м, CH₂); 7,68...7,69 (1H, д, $J = 2,0$ Гц, 12-H); 8,66...8,67 м. д. (1H, д, 10-H). Масс-спектр, m/z : 186 [M⁺].

8-Метил-12-циано-[5](1,8)-индолизинофан (V). Смесь 0,60 г (3,3 ммоль) соединения IV и 0,90 г (6,6 ммоль) бромацетона в минимальном объеме ацетона кипятят 6 ч. Растворитель упаривают, остаток разбавляют 5 мл этанола, добавляют Na₂CO₃ и кипятят 1 ч. Получают 0,48 г (65%) соединения V. T_{пл} 134...135 °С (гексан). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,36...1,85 (8H, м, CH₂); 2,20...2,21 (3H, д, J=0,6 Гц, CH₃); 2,99...3,06 (4H, м, CH₂); 6,26...6,27 (1H, м, 11-H); 7,12...7,13 (1H, м, 7-H); 8,06...8,07 м. д. (1H, д, J=1,4 Гц, 9-H). ИК спектр: 2230 (CN), 2850...2940 (-CH₂-), 3010 см⁻¹ (CH).

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, код 96-03-33389.

Г. П. Шкиль, Л. В. Лебединская, Р. С. Сагитуллин

Омский государственный университет,
Омск 644077, Россия
e-mail: shkil@univer.omsk.su

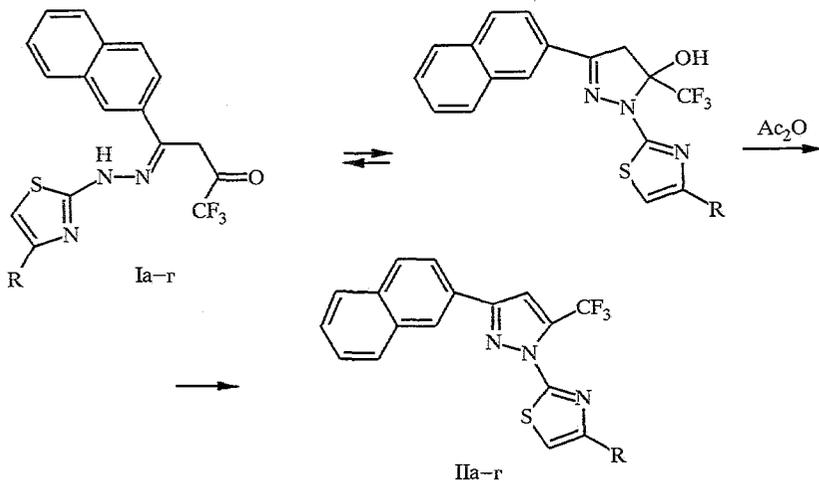
Поступило в редакцию 25.12.98

НОВЫЙ УДОБНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2-(3-(β-НАФТИЛ)-5-ТРИФТОРМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ТИАЗОЛОВ

При взаимодействии 2-гидразоно- и 2-гидразидопроизводных тиазола с уксусным ангидридом образуются продукты ацилирования по циклическому или экзоциклическому атомам азота [1]. Мы обнаружили, что в уксусном ангидриде 2-(1-нафтил-2-трифторацетилэтилиденгидразоны) тиазола Ia—г превращаются в 2-(3-(β-нафтил)-5-трифторметилпиразол-1-ил)тиазолы IIa—г.

При взаимодействии 2-гидразино-4-R-тиазолов с 4,4,4-трифторо-1-(β-нафтил)-1,3-бутандионом и этил-4,4,4-трифторацетоацетатом в этаноле выделены лишь соединения Ia—г, а не ароматические бициклы IIa—г, что наблюдалось в аналогичных условиях в работе [2].

Строение соединений IIa—г было подтверждено методами спектроскопии ИК, ЯМР ¹H, ¹⁹F, ¹³C, масс-спектрометрии и элементным анализом.



I, II a R = Ph, б R = CH₃, в R = *p*-C₆H₄-Cl, г R = COOC₂H₅