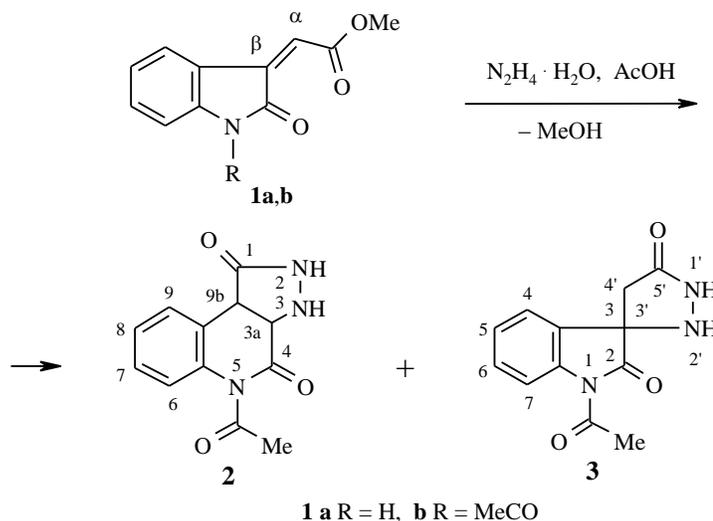


НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ ЭФИРОВ (2-ОКСО-1,2-ДИГИДРО-3Н-ИНДОЛ-3-ИЛИДЕН)УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ГИДРАЗИНОМ

Ключевые слова: 5-ацетил-3,3a,5,9b-тетрагидро-1Н-пиразоло[3,4-с]хинолин-1,4(2Н)-дион, 1-ацетил-5'Н-спиро[индол-3,3'-пиразолидин]-2,5'(1Н)-дион, эфиры (2-оксо-1,2-дигидро-3Н-индол-3-илиден)уксусной кислоты, реакция с гидразином.

Реакция 3-(2-оксо-2-(алкил)(гет)арилэтилиден)-1,3-дигидро-2Н-индол-2-онов с гидразином или фенилгидразином в мягких условиях приводит к образованию 2',4'-дигидроспиро[индол-3,3'-пиразол]-2(1Н)-онов [1–4]. При этом аминогруппа гидразина присоединяется по β-положению 3-экзоциклической этиленовой связи субстрата. Недавно при исследовании взаимодействия эфиров (2-оксо-1,2-дигидро-3Н-индол-3-илиден)уксусной кислоты с фенилгидразином неожиданно были выделены продукты хемо-селективного присоединения нуклеофила в α-положение кратной связи – вицинальные гидразинопроизводные – эфиры (2-оксо-2,3-дигидро-1Н-индол-3-ил)-2-фенилгидразиноксусной кислоты [5]. Мы впервые установили, что действие гидразингидрата на метиловые эфиры (2-оксо-1,2-дигидро-3Н-индол-3-илиден)уксусной кислоты **1a,b** при кипячении смеси в уксусной кислоте приводит, в основном, к образованию продукта присоединения в α-положение 3-экзоэтиленовой связи (с последующей рециклизацией) – 5-ацетил-3,3a,5,9b-тетрагидро-1Н-пиразоло[3,4-с]хинолин-1,4(2Н)-диона (**2**) и лишь с незначительным выходом (6–12%) к 1-ацетил-5'Н-спиро[индол-3,3'-пиразолидин]-2,5'(1Н)-диону (**3**) – продукту β-присоединения.



Взаимодействие метиловых эфиров (2Z)-(2-оксо-1,2-дигидро-3Н-индол-3-илиден)-уксусной кислоты с гидразингидратом. Смесь 1.01 г (0.005 моль) метилового эфира (2Z)-(2-оксо-1,2-дигидро-3Н-индол-3-илиден)уксусной кислоты **1a** или 1.23 г (0.005 моль) N-ацетильного производного **1b** и 0.3 мл 70% водного раствора гидразина в 50 мл уксусной кислоты кипятят 2.5–3 ч. Растворитель упаривают, остаток перекристаллизовывают из 2-пропанола (выделяют спиросоединение **3**) и уксусной кислоты (получают соединение **2**).

5-Ацетил-3,3a,5,9b-тетрагидро-1Н-пиразоло[3,4-с]хинолин-1,4(2Н)-дион (2). Выход 0.72 г (59%) (из исходного соединения **1a**) и 0.87 г (71%) (из соединения **1b**). Т. пл. 275–276 °С (разл., из AcOH). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, DMSO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 2.13 (3H, с, CH₃ в MeCO); 4.41 (1H, д, J = 18.5, H-3a); 5.57 (1H, д, H-9b); 6.90 (1H, д, H-9); 7.02 (1H, т, H-7); 7.23 (1H, т, H-8); 7.25 (1H, д, H-6); 10.60 (1H, уш. с, H-2); 11.30 (1H, уш. с, H-3). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 245 [M]⁺ (9), 204 (8), 203 [M-CH₂CO]⁺ (72), 147 (9), 146 [M-CH₃CO-N₂-CO]⁺ (100) или фрагмент тетрагидрохинолона [C₉H₈NO]⁺, 145 [C₉H₇NO]⁺ (92), 144 (17), 128 (20), 117 (32), 104 (5), 90 (16), 89 (15), 77 [C₆H₅]⁺ (8), 63 (7), 51 (5), 43 [CH₃CO]⁺ (49). Найдено, %: С 58.77; Н 4.52; N 17.13. C₁₂H₁₁N₃O₃. Вычислено, %: С 59.02; Н 4.36; N 16.87.

1-Ацетил-5'Н-спиро[индол-3,3'-пиразолидин]-2,5'(1Н)-дион (3). Выход 0.07 г (6%) (из исходного соединения **1a**) и 0.15 г (12%) (из соединения **1b**). Т. пл. 188–189 °С (с разл., из 2-пропанола). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, DMSO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 2.15 (3H, с, CH₃ в MeCO); 3.96, 4.27 (2H, 2д, J = 15.8, 2H-4'); 6.87 (1H, д, H-4); 6.98 (1H, т, H-6); 7.18 (1H, т, H-5); 7.22 (1H, д, H-7); 9.32 (1H, уш. с, H-1'); 10.31 (1H, уш. с, H-2'). Найдено, %: С 58.77; Н 4.52; N 17.13. C₁₂H₁₁N₃O₃. Вычислено, %: С 58.51; Н 4.68; N 17.37.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. И. Жунгиету, Г. А. Драгалина, Г. Н. Дорофеевко, *ХГС*, 40 (1973).
2. K. M. Hassan, Z. H. Khalil, *J. Prakt. Chem.*, **321**, 870 (1979).
3. M. S. Al-Thebeiti, *Heteroatom Chem.*, **5**, 571 (1994).
4. K. Mogilaiah, R. B. Rao, *Indian J. Chem.*, **37B**, 139 (1998).
5. Е. Н. Козьминых, А. Н. Березин, К. Ш. Ломидзе, В. О. Козьминых, *Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов*, ред. В. Г. Карцев, IBS Press, Москва, **3**, 535 (2004).

**В. О. Козьминых, К. Ш. Ломидзе^а, В. И. Гончаров^б,
А. В. Аксенов^в, Е. Н. Козьминых^а, А. Н. Березин^а**

*Северо-Кавказский государственный
технический университет, Ставрополь 355038,
Россия
e-mail: kvoncstu@yahoo.com; kvo@pi.ccl.ru*

Поступило в редакцию 31.01.2005

^а*Пермский государственный педагогический
университет, Пермь 614990, Россия
e-mail: kozminykh@pspu.ac.ru*

^б*Ставропольская государственная медицинская
академия, Ставрополь 355014, Россия*

^в*Ставропольский государственный
университет, Ставрополь 355009, Россия
e-mail: aksenov@s-service.ru*

ХГС. – 2005. – № 5. – С. 792
