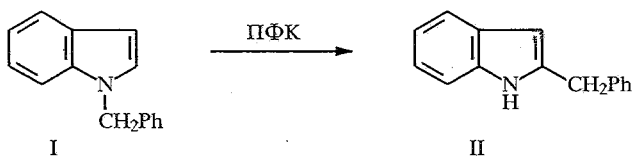


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

1,2-МИГРАЦИЯ БЕНЗИЛЬНОЙ ГРУППЫ В ИНДОЛАХ

В кислых средах 3-алкил- и 3-арилиндолы изомеризуются в соответствующие 2-замещенные индолы [1, 2]. Движущей силой этих перегруппировок считается [2] увеличение основности 2-замещенного индола и, следовательно, стабильности его катиона по сравнению с 3-замещенным индолом. С этих позиций должна быть возможна и 1,2-миграция указанных заместителей в кислой среде, так как, например, 2-алкилиндол более основен, чем 1-алкилиндол. И мы, действительно, столкнулись с такой перегруппировкой.

При попытке синтеза 2-алкил-1-бензилиндолов перегруппировкой соответствующих 3-алкил-1-бензилиндолов при нагревании в полифосфорной кислоте (ПФК) по методу [2] было обнаружено образование смесей изомерных индолов. Кроме ожидаемого 2-алкил-1-бензилиндола реакционная смесь содержала и 3-алкил-2-бензилиндол. Оба изомера получались в результате конкурирующих 3,2- и 1,2-миграций заместителей. Чтобы наблюдать 1,2-миграцию в чистом виде и выяснить ее препаративные возможности, мы провели изомеризацию 1-бензилиндола (I). При его нагревании в ПФК был получен 2-бензилиндол (II) с выходом 74%.



Так, смесь 200 мг 1-бензилиндола I, полученного взаимодействием индола с бензилхлоридом в условиях межфазного катализа по методу [3], и 4 мл ПФК нагревают 20 ч при 140 °С. Охлажденную реакционную смесь обрабатывают ледяной водой и экстрагируют эфиром. Эфирный слой отделяют, промывают раствором NaHCO_3 , затем водой, сушат MgSO_4 , растворитель упаривают. Остаток кристаллизуют из смеси гексан—бензол, 5 : 1. Получают 148 мг (74%) индола II. $T_{\text{пл}}$ (диморфизм) 73...75 °С сразу после кристаллизации из раствора или расплава и 85...86 °С — через сутки после кристаллизации (по данным [4], $T_{\text{пл}}$ 75 и 85 °С). R_f 0,28 (Silufol, гексан—эфир, 10 : 1). Спектр ПМР (250 МГц, CDCl_3): 7,72 (1H, ш. с, NH), 7,54; 7,26 и 7,08 (1H, м; 6H, м и 2H, м соответственно, протоны бензольного ядра), 6,28 (1H, ш. с, 3-H), 4,08 м. д. (2H, с, CH_2). Масс-спектр, m/z (%): 207 (100, M^+), 206 (61), 204 (13), 130 (84), 129 (25), 103 (12), 77 (20), 63 (15), 51 (28), 50 (13).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galons H., Girardeau J.-F., Combet Farnoux C., Miocque M. // J. Heterocycl. Chem. — 1981. — Vol. 18. — P. 561.
2. Будылин В. А., Кост А. Н., Матвеева Е. Д. // ХГС. — 1972. — № 1. — С. 55.
3. Суворов Н. Н., Смушкевич Ю. И., Вележева В. С., Рожков В. С., Симаков С. В. // ХГС. — 1976. — № 2. — С. 191.
4. Hutton J., Waters W. A. // J. Chem. Soc. — 1965. — P. 4253.

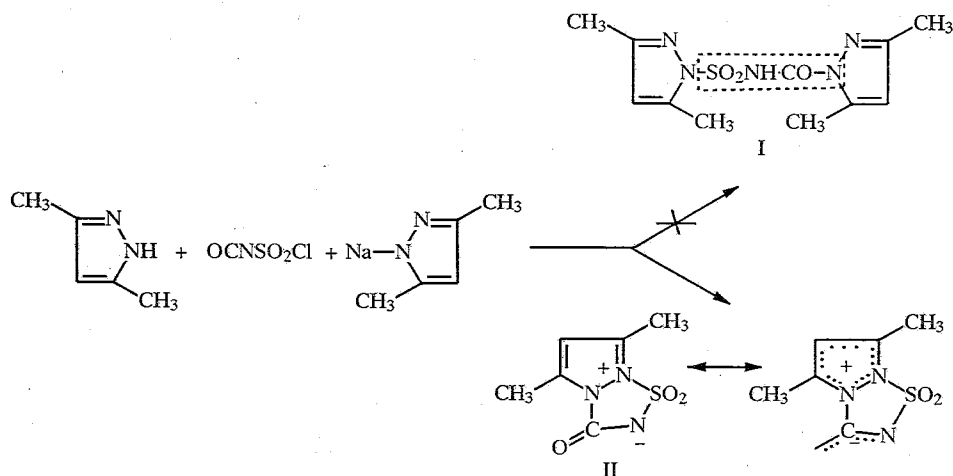
Г. П. Токмаков, И. И. Грандберг

Московская сельскохозяйственная академия
им. К.А.Тимирязева, Москва 127550

Поступило в редакцию 10.01.94

НОВЫЙ ТИП МЕЗОИОННОГО БИЦИКЛИЧЕСКОГО ГЕТЕРОЦИКЛА НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛА

При попытке получения соединения I взаимодействием натриевой соли 3,5-диметилпиразола с хлорсульфонилоцианатом с целью выхода к сульфонилмочевине, содержащей пиразольные циклы, мы обнаружили, что вне зависимости от соотношения реагентов процесс идет только с образованием мезоинного гетероцикла II нового типа [1].



Соединение II — мезоинный 3,5-диметилпиразолий[1,2-*b*]1,2,3,5-тетриазол-1,1-диоксид-4-кетоаминид-5 представляет собой чрезвычайно гигроскопичный, быстро гидролизующийся порошок, немного растворимый в абсолютном бензоле, хорошо — в абсолютном ацетонитриле, нерастворимый в эфире, гексане. С учетом того, что элементный анализ на C, H, N, S дает удовлетворительные результаты по всем элементам и что изоцианатная группа в реакции с NH группой значительно активнее хлорсульфонильной [2], какие-либо структуры для II, кроме приведенной выше, представляются маловероятными. Спектр ПМР однозначно определяет, что метильные группы пиразола стали неэквивалентными, а в ИК спектре появились новые