

KİMYA

ИЗАТИНХЛОРИД КАК СТРУКТУРНЫЙ АНАЛОГ –
α- ГАЛОГЕНКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В РЕАКЦИЯХ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИА.М.МАГЕРРАМОВ*, А.А.НИЯЗОВА**,
А.Б.АСКЕРОВ**, В.М.ФАРЗАЛИЕВ**, М.А.АЛЛАХВЕРДИЕВ*

*Бакинский Государственный Университет

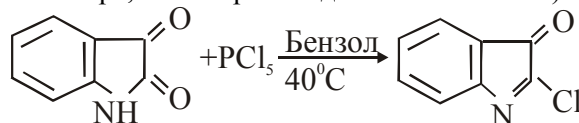
**Институт химии присадок НАН Азербайджана

В результате реакций изатинхлорида с различными нуклеофильными реагентами нами разработаны методы синтеза сложных гетероциклических систем, содержащих разные гетероатомы (N, O, S) в цикле.

Одним из приоритетных направлений работ в области химии индола является направленный синтез по введению в индольное кольцо новых функциональных групп, а в дальнейшем использование способности этих групп вступать в различные реакции. Одним из таких производных индола служит изатинхлорид или 2-хлориндолин-3-он. Реакции его изатина с пятихлористым фосфором в бензоле получают при 40÷45⁰С. Следует отметить, что при проведении этой реакции при более высоких температурах (>60⁰С), получающийся изатинхлорид перегруппировывается в 3-хлориндолин-2-он.

Атом хлора в положении 2 в изатинхлориде очень подвижен, несмотря на наличие сопряженной связи С=N. Безусловно, эта подвижность связана с высокой поляризацией связи С³=О.

Следует отметить, что изатинхлорид нестабилен при хранении (хранится 6-7 дней в эксикаторе, затем происходит его осмоление).



Синтезированный изатинхлорид представляет собой структурный аналог α- галогенкарбонильного соединения и высокореакционноспособный синтон с двумя электрофильными центрами. Реакции такого субстрата с различными нуклеофильными реагентами может привести к новым направ-

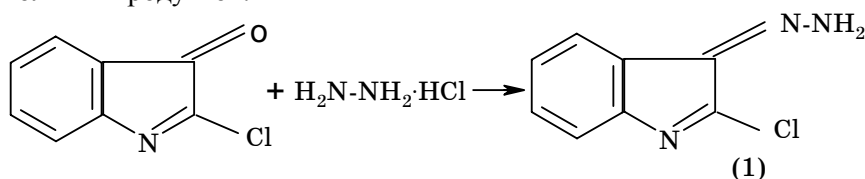
лениям протекания реакций и перспективным гетероциклическим системам, что, несомненно, является одной из актуальностей данной работы.

Как известно, конденсация α - галогенкарбонильных соединений с гидразинами протекает довольно сложно с образованием нескольких продуктов. В основном это связано с тем, что гидразоны α - галогензамещенных карбонильных субстратов являются мало стабильными и в результате 1,4- элиминирования превращаются в диазоолефины [1].

Последние из-за высокой реакционной способности либо изомеризируются в гидразоны α , β - непредельных карбонильных соединений, либо вступают в разнообразные реакции 1,4-присоединения. Кроме того, возможны реакции димеризации азоолефинов по схеме Дильса-Альдера [2-4].

Поэтому изучение реакций изатинхлорида с гидразинами представляется целесообразным как в плане выяснения характера взаимодействия этих реагентов, так и для использования предполагаемых продуктов конденсации в дальнейших синтезах с целью получения новых соединений, содержащих индольный цикл.

С этой целью нами изучены реакции изатинхлорида с гидразингидратом и 2,4-динитрофенилгидразинами. Установлено, что конденсация изатинхлорида с гидразингидратом (1:1) протекает независимо от природы применяемых растворителей (CH_3COOH , CCl_4 , CH_3OH и т.д.) даже при низкой температуре ($-10\div-15^\circ\text{C}$) с образованием смеси гидразона (1) и неидентифицируемых смолистых веществ. Видимо, наличие в молекуле субстрата двух реакционных центров обуславливает протекание нуклеофильного замещения не региоселективно, вследствие чего образуется смесь нескольких продуктов:



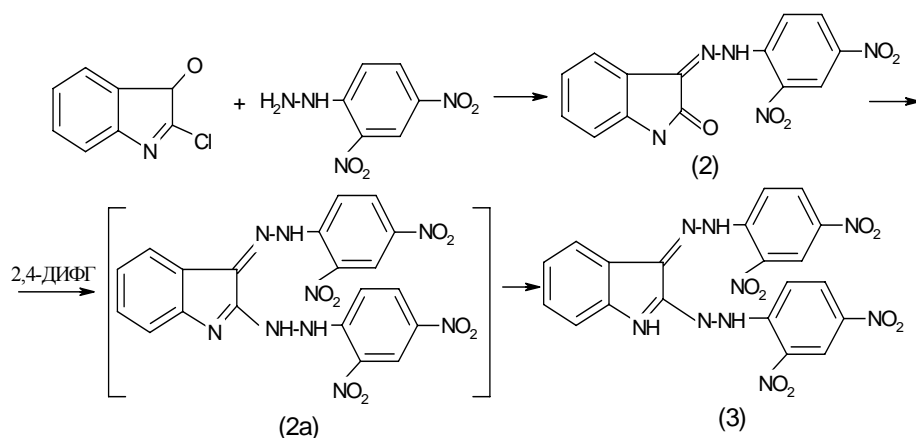
Исследования спектра ЯМР ^1H гидразона (1) показывает, что преобладающим изомером является транс-изомер, стабилизированный внутримолекулярной водородной связью. Следует отметить, что сигналы ароматических протонов транс-изомера достаточно узкие и четкие, в то время как аналогичные сигналы цис-изомера сильно уширены, что приводит к сглаживанию сигналов. Съемка спектров растворов при повышенной температуре привела к существенному сужению сигналов, что позволило осуществить их надежное отнесение.

При использовании в этой реакции менее нуклеофильного 2,4-динитрофенилгидразина (ДИФГ) удается выделить гидразон (2) с выходом 84%. Концентрации легко протекают в этилацетате. После кратковременного нагрева до 60°C для полноты протекания процесса реакцию смесь выдерживают 12 часов при комнатной температуре:

Физико-химические характеристики соединений на базе реакций изатинхлорида с нуклеофильными реагентами

№ со-ед.	Выход, %	Т.пл., °С	Формула	Найдено (вычислено, %)		ЯМР ¹ Н спектр, δ, м.д. (ДМСО-d ₆)	ИК-спектр, ν, см ⁻¹
				N	S		
1*	53	155÷156	C ₈ H ₆ N ₃ Cl	22.65/23.00	-	6,00(2H, уш.с., NH ₂); 6,95(2H, д, C ₅ H+C ₆ H); 7,25(2H, д, C ₄ H+C ₇ H)	1670(C=N) 3150(NH ₂)
2*	84	150÷152	C ₁₄ H ₈ N ₅ O ₄ Cl	20.48/20.26	-	6,9(2H, инд); 7,2(2H, д, инд); 8,00(1H, д, H _{Ar}); 8,4(1H, д, H _{Ar}); 9,00(1H, с, H _{Ar}); 11,6(1H, с, NH)	1580-1600(Инд); 1615(C=N); 3270(NH)
3	61	270÷272	C ₂₀ H ₁₃ N ₉ O ₈	22.14/22.11	-	6,8(2H, д, инд); 7,3(2H, д, инд); 8,4(4H, д, 4H _{Ar}); 8,8(2H, д, 2H _{Ar}); 10,9(1H, д, NH); 12,00(2H, уш.с, 2NH)	1610(C=N); 3240 (NH, инд); 3390(NH)
4*	68	Масло	C ₈ H ₅ N ₂ OCl	15.62/15.51	-	3,5(1H, уш. OH); 6,8 (2H, д, C ₅ H+C ₆ H); 7,12(2H, C ₄ H+C ₇ H)	970(N-O); 1670(C=N); 3340(=N-OH)
6	59	164÷166	C ₈ H ₅ N ₃ O	26.56/26.42	-	6,95(2H, д, C ₅ H+C ₆ H); 7,3(2H, д, C ₄ H+C ₇ H); 10,5(1H, уш.с, OH)	950(N-O); 1640(C=N); 3100(NH)
7*	77	182÷183	C ₁₀ H ₉ N ₂ OCl	13.38/13.43	-	3,17(2H, т, NCH ₂); 3,43(2H, т, OCH ₂); 4,72(1H, т, OH); 7,0(2H, д, C ₅ H+C ₆ H); 7,45(2H, д, C ₄ H+C ₇ H)	1640(C=N) 3280(OH)
8	68	Масло	C ₁₀ H ₈ N ₂ O	16.44/16.28	-	3,25(2H, т, NCH ₂); 3,6(2H, т, OCH ₂); 6,8(2H, д, C ₅ H+C ₆ H); 7,3(2H, д, C ₄ H+C ₇ H)	-
9	83	135÷137	C ₉ H ₆ N ₄ S	27.79/27.72	15.78/15.84	6,5(1H, уш.с, NH); 6,85(2H, д, C ₆ H+C ₇ H); 7,25(2H, д, C ₅ H+C ₈ H); 11,5(1H, уш.с., =NH)	1580-1600(H _{инд}) 1650(C=N); 3200(NH)
10	72	Масло	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	10.81/10.85	12.29/12.40	3,5(1H, д, OH); 6,7(2H, д, инд); 6,9(1H, м, Py, H); 7,25(2H, д, инд); 7,40(2H, д, Py, H); 7,60(1H, д, Py, H); 9,90(1H, д, OH)	-
11	89	175÷176	C ₉ H ₄ N ₂ OS	14.95/14.90	17.35/17.02	6,8(2H, д, C ₅ H+C ₆ H); 7,35(2H, д, C ₄ H+C ₇ H)	1620(C=O); 1650(C=N); 2150(C=N, SCN)
12	75	204÷206	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂ S	13.69/13.60	15.40/15.53	4,80(1H, уш.с, OH); 6,9(2H, д, инд); 7,2(2H, инд); 8,00(1H, с, =NH)	1640(C=N); 500(=NH); 3300(OH)
14	63	масло	C ₁₁ H ₇ N ₅ O ₂ S	25.44/25.64	11.54/11.72	7,1(2H, д, инд); 7,55(2H, д, инд); 8,00(1H, с, =NH); 10,00(1H, уш.с., NH); 10,7(1H, уш.с., NH)	2500(=NH); 1690(C=O); 3100(NH); 3300(OH)

1*: %Cl; 20.06/19.77; 2*: %Cl; 10.33/10.27; 4*: %Cl; 19.72/19.67; 7*: 17.18/17.03



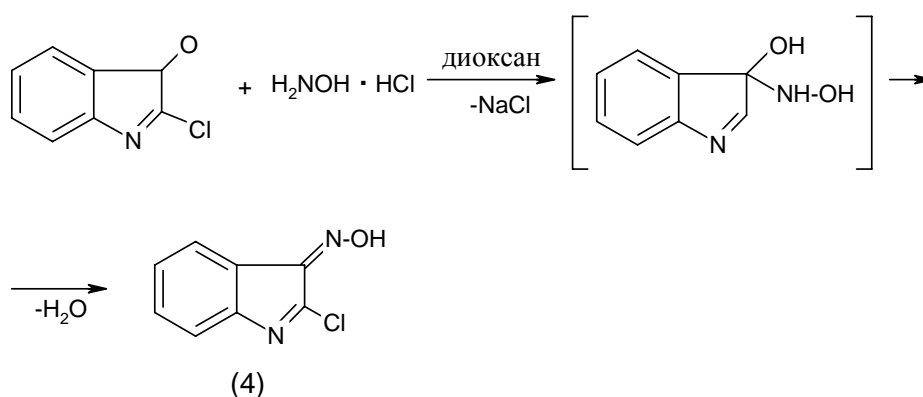
Строение полученного гидразона (2) было установлено ИК и ПМР-спектроскопией, химическими превращениями, а также подтверждено данными элементного анализа.

Гидразон (2) реагирует со второй молекулой 2,4- ДИФГ в растворе уксусной кислоты с образованием индолсодержащего озона (3). Протекание такой реакции происходит благодаря наличию в гидразоне (2) реакционноспособного фрагмента С-Cl, который взаимодействует со второй молекулой гидразина, что приводит к нестабильному соединению (2a). Дальнейшее превращение аддукта (2a) в озон может протекать либо в результате окисления, либо в результате дегидрирования. Проведение реакции в атмосфере сухого азота, вероятно, свидетельствует о дегидрировании интермедиата (2a).

В спектре озона (3) протон групп NH представлены в виде отдельных синглетов в области 10.90 и 12.00 м.д. (смотрите табл.)

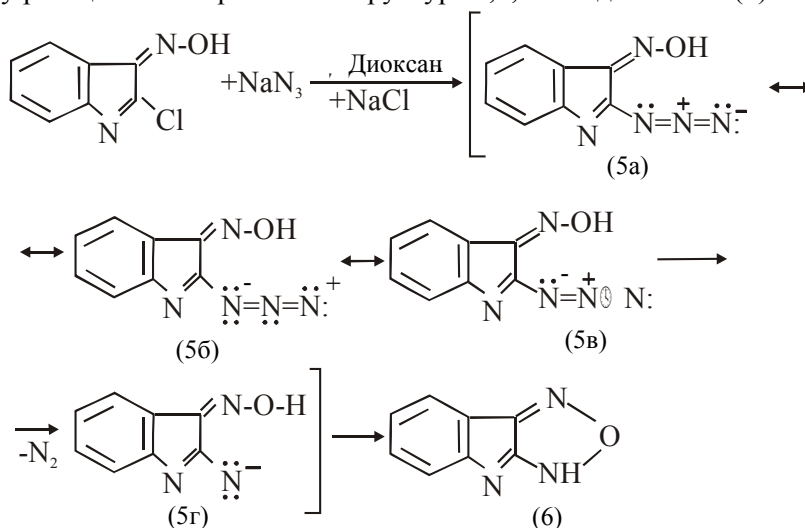
Появление в ИК-спектре валентных колебаний в области 3240см^{-1} (NH инд.) и полос поглощения при 3390см^{-1} (NH) свидетельствуют именно о таком протекании реакции.

Нами установлено, что взаимодействие изатинхлорида с гидроксиламином (солянокислым) легко протекает в диоксане при комнатной температуре. Следует отметить, что скорость реакции зависит от природы растворителя (но не зависит от температуры). Так, при проведении реакции в эфире при комнатной температуре реализуется лишь первая стадия, т.е. образование полуаминала и в незначительной степени вторая стадия – образование кетоксима (4) дегидратацией полуаминала. Такое протекание реакции доказано методом ТСХ.



Как известно, реакция присоединения к галогенсодержащим соединениям азидов является хорошо известным методом получения азотсодержащих гетероциклов.

Реакция кетоксима (4) с азидом натрия протекает в растворе кипящего диоксана. На основании аналитических и спектральных данных продукту реакции была приписана структура 1,2,5-оксадиазолина (6):



В промежуточных соединениях (5a-5c) группа $-N_3$ проявляет отрицательный индукционный эффект. С ароматическим кольцом эта группа может вступать в p, π-или π, π-сопряжение, проявляя соответственно положительный или слабоотрицательный мезомерный эффект. Известно, что при наличии в молекуле азидов гидроксильной группы (OH), степень двойственности N-N₂ понижается и облегчается ее разрыв.

В пользу образования соединения (6) свидетельствуют следующие факты: элементный анализ, подтверждающий наличие трех атомов азота в его составе; колориметрический и фотометрический анализ с солями Fe(III) (анализы показывают отсутствие интенсивно красной окрашива-

ния, характеризующее азидную группу); наличие четкой полосы в ИК – спектре в области 3100см^{-1} (NH-группа) и отсутствие полос поглощения в областях $3300\text{-}3400\text{см}^{-1}$ (ОН группа) и ассиметричных и симметричных валентных колебаний в областях $2090\text{-}2135\text{ см}^{-1}$ и $1270\text{-}1300\text{см}^{-1}$, характеризующих азидную группу.

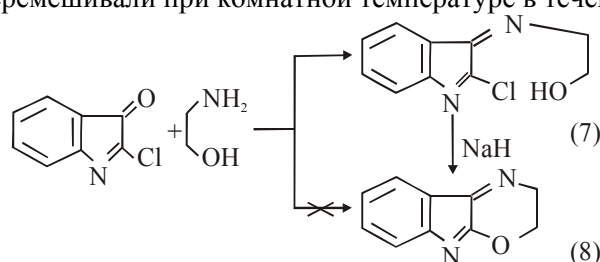
В пользу протекания гетероциклизации свидетельствуют также данные ЯМР ^1H спектре. В ЯМР ^1H –спектре синглет гидроксильной группы в области 3,5 м.д. исчезает и появляется уширенный синглет в области 10.5 м.д., характеризующий NH- группу.

Структура гетероцикла (6) доказана также масспектроскопией. Прецизионное определение масс ионов показывает образование молекулярного иона m/z 159, соответствующего брутто-формулу $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$.

Как известно, при конденсации α -аминоспиртов алифатической и ароматической природы с галогенкарбонильными соединениями первоначально происходит неклеофильное замещение атома галогена и образование N-алкилированных продуктов, которые в результате дегидратации приводят к оксазинам [5].

В исследуемом изатинхлориде, более реакционноспособным центром является кетогруппа в положении 3.

Конденсацию изатинхлорида с аминоэтанолом проводили в растворе хлористого метилена при $(-5)\div(-8^\circ\text{C})$. Для завершения процесса реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов:



Выпавший порошок белого цвета отфильтровывали и промывали хлористым метилом. При установлении структуры продукта реакции методами ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии оказалось, что вместо предполагаемого гетероциклического соединения (8) образуется енамин (7).

В ИК-спектре енамина (7) содержатся полосы поглощения в области 1640см^{-1} , что характеризует $\text{C}=\text{N}$ - связь и уширенная полоса при 3280см^{-1} , соответствующая ОН –группе. В ЯМР ^1H - спектре протоны NCH_2 -фрагмента регистрируются при 3.17 м.д. (триплет), а OCH_2 - группы – при 3.43 м.д. (триплет). Гидроксильная группа проявляется в виде триплета уширенного при 4.72 м.д., что возможно связано с вероятностью образования водородной связи $\text{Cl}\dots\text{H}$.

Гетероциклизацию соединения (7) проводили в растворе диэтилового эфира в присутствии гидрида натрия, 2,3[изатино]-5,6-дигидро-1,4-оксазин (8) образуется в виде масла и его структура доказана методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии.

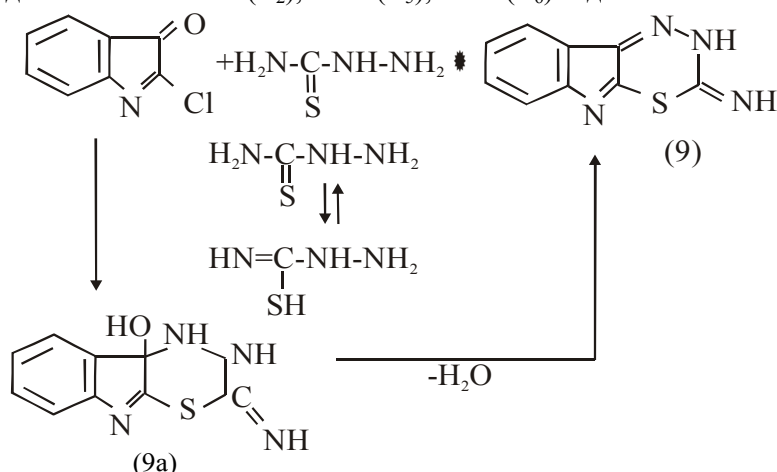
Продуктами реакции α -галогенкарбонильных соединений с тиосемикарбазидом являются 1,3,4-тиадиазины, тиазолы, пиразолы и т.д.

Индольные циклы в аналогичных реакциях неизучены. Поэтому представлялось интересным исследовать реакцию изатинхлорида с тиосемикарбазидом.

Установлено, что изатинхлорид гладко реагирует с тиосемикарбазидом в растворе тетрагидрофурана (ТГФ). На основании спектральных данных продукту реакции была приписана структура циклического 1,3,4-тиадиазина (9).

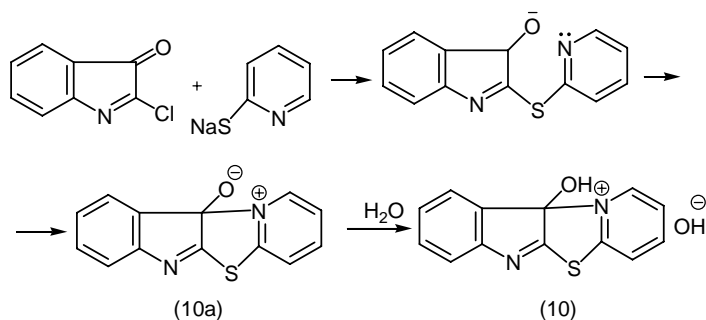
Наличие в ИК-спектре тиадиазина (9) валентных групп C=N и NH в области 1650см^{-1} и 3200см^{-1} и отсутствие полосы поглощения гидроксильной группы при $3300\div 3400\text{см}^{-1}$, а также данные элементного анализа подтверждают образование тиадиазина (9), а не промежуточного полу-гидразинала (9a).

Кроме того, в спектре ЯМР ^{13}C тиадиазина (9) кроме сигналов атомов углерода ароматического кольца, присутствуют следующие сигналы углеродных атомов: $165.5(\text{C}_2)$, $147.2(\text{C}_5)$, $158.0(\text{C}_6)$ м.д.



В реакциях α -галогенкарбонильных соединений и их производных (ацеталей, нитрилов и др.) с 2-меркаптопиридином первоначально происходит S-алкилирование. В дальнейшем эти продукты в зависимости от природы карбонильного фрагмента и условий реакции превращаются в тиазолино [2,3-а] или тиазоло [2,3-а] пиридиновые соли.

К сожалению, провести конденсацию изатинхлорида с 2-меркаптопиридином не приводит к желаемому результату. Это, видимо, связано с низкой нуклеофильностью атома серы тиольной группы. Замена протона тиольной группы на натрий приводит к образованию 3-гидрокситиазола [2,3-а] пиридиновый гидроксид (10). Реакция протекает в растворе диоксана при 60°C . В результате реакции образуется цвиттер-ион (10a), который при гидролизе водой превращается в тиазоло [2,3-а] пиридиновый гидроксид (10):

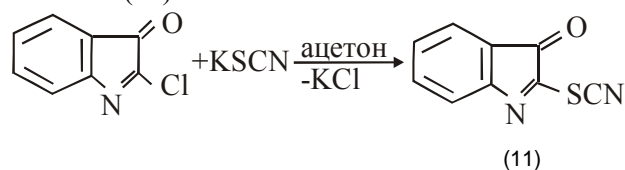


В ЯМР ^1H спектре сигнал ОН группы регистрируется при 9.90 м.д. в виде дублета. Два протона пиридинового кольца проявляются вместе в виде дублета в области 7.40 м.д., а два других отдельных – один в виде мультиплета при 6.90 м.д., а другой – дублетом при 7.60 м.д.

Как известно, реакции α -галогенкарбонильных соединений с тиоцианатами щелочных металлов (в частности, натрия и калия) очень широко изучены. Продуктами этих реакций могут быть различные соединения линейной и гетероциклической структуры.

С другой стороны, в последнее время растет интерес к гетероциклическим и макроциклическим структурам, включающим несколько гетероатомов, функциональных, фармакофных и полярных групп.

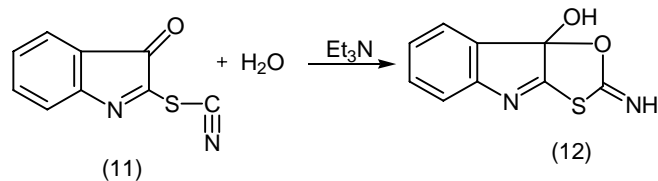
Нам представлялось интересным изучить взаимодействие изатинхлорида с тиоцианатом калия с целью получения такого интересного электрофильного субстрата. Нами показано, что реакция изатинхлорида с KSCN в растворе спирта, эфира не протекает; выходом ранее неизвестного α -тиоцианатоизатина (11):



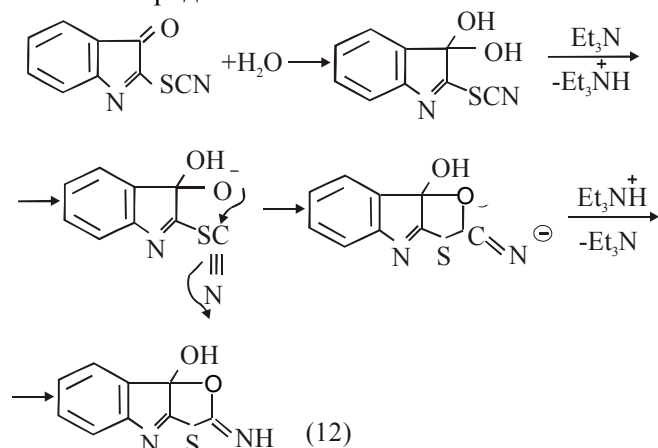
Тиоцианатокетон (11) является белым кристаллическим веществом, его структура доказана с помощью ИК и ЯМР ^1H - спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа. В ИК- спектре полоса валентных колебаний тиоцианатогруппы проявляется в области 2150 см^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), что однозначно подтверждает предложенную структуру (полоса изотиоцианатогруппы $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ регистрируется в области 2270 см^{-1}).

Структура тиоцианатокетона (11), содержащего два электрофильных центра, позволяет допустить образование интересных гетерециклических соединений при его реакциях с нуклеофильными реагентами.

Взаимодействие соединений (11) с водой легко протекает в растворе ацетонитрила в присутствии каталитических количеств триэтиламина:



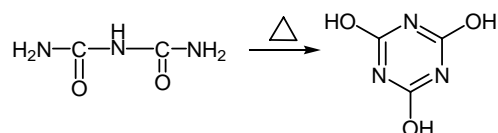
Предположительная схема образования продукта (12) включает стадии присоединение воды по кетонной группе, отщепление протона под действием триэтиламина и внутримолекулярную нуклеофильную реакцию промежуточного кислородного аниона:



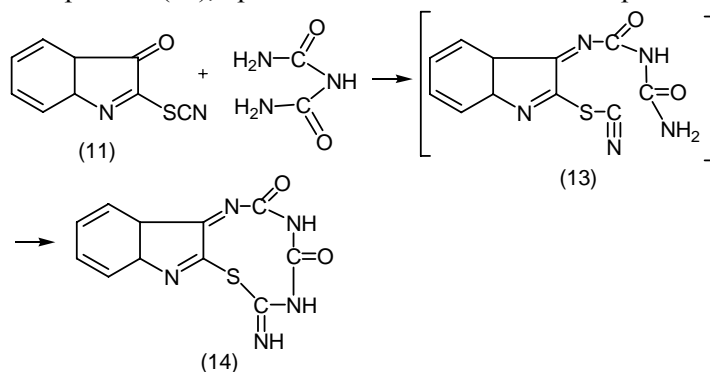
В ИК- спектре гетероцикла (12) сигнал тиоцианатогруппы в области 2150 см^{-1} исчезает. Валентные колебания при 1640 см^{-1} , 2500 см^{-1} и 3300 см^{-1} характеризуют $\text{C}=\text{N}$, $=\text{NH}$, OH фрагменты молекулы (12), которые проявляются в результате реакции. На протекании реакции по кетонной группе указывает отсутствие сигнала $\text{C}^3=\text{O}$ - группы при 1620 см^{-1} .

Следующим этапом наших исследований явилось изучение тиоцианатоизатина (11) в реакции с биуретом. Возможность применение производных биурета охватывает такие области, как медицина и сельское хозяйство. Однако, известны только немногочисленные подходы к синтезу производных биурет, в возможность его для получения других интересных классов соединений, в том числе сложнейших гетероциклических систем, раскрывает широкие перспективы применения этого соединения.

Реакцию соединения (11) с биуретом проводили в растворе ацетонитрила. Реакция заканчивается за 16 часов. С целью уменьшения времени реакции нами была предпринята попытка увеличить температуру реакционной смеси заменой ацетонитрила на диоксан. Но при этом реакционная смесь осмолается, что, вероятно, связано с разложением биурета на аммиак и циануровую кислоту:



В результате реакции тиоцианатокетона (11) с биуретом нам удалось выделить гетероцикл (14), представляющего собой масло оранжевого цвета:



С ЯМР ^1H спектре гетероцикла (14) сигналы протонов NH-группы проявляются в области 10.0 и 10.7 м.д. в виде уширенных пиков, а сигнал =NH-группы в виде синглета при 8.00 м.д. Валентные колебания в области 3100см^{-1} , 2500см^{-1} и 3300см^{-1} в ИК- спектре соответствуют NH, =NH, OH – группам соответственно.

Таким образом, в результате реакций изатинхлорида – структурного аналога α -галенкетоннов с различными нуклеофильными реагентами нами разработаны эффективные методы получения сложных гетероциклических систем, содержащих разные гетероатомы (N, O, S) в цикле. Выявлены новые пути использования изатинхлорида в тонком органическом синтезе, как применение его в качестве стартового материала для синтеза α -тиоцианатокетона, который, в отличие от изатинхлорида, стабилен и хранится длительное время. Синтез такого электрофильного субстрата с двумя высокорекреакционноспособными электрофильными центрами открывают широкие перспективы в плане изыскания и синтеза новых гетероциклов, содержащих в молекуле фрагмент индольного цикла, что, несомненно, является шагом вперед в изучении химии индольных соединений.

Экспериментальная часть

Реакция изатинхлорида с гидразингидратом

К раствору 1.00 г (0,02 моль) гидразингидрата в 35 мл CCl_4 присыпали 3,31 г (0,02 моль) изатинхлорида при $0\div-10^\circ\text{C}$. Реакционная смесь начинает быстро темнеть. Полученный раствор отфильтровывают осадок гидразона (1), упаривают и получают смолу неустановленной структуры. Выход гидразона (1) 1.9 г (59%).

Синтез гидразона (2)

Суспензию 0,1 моль 2,4-динитрофенилгидразона в 100 мл этилацетата нагревали до 60÷70⁰С и при перемешивании добавляли по каплям 0,1 моль раствора изатинхлорида в 40 мл этилацетата. Реакционную смесь охлаждали и выдерживали при комнатной температуре 12 часов. Растворитель удаляли, выпавшие кристаллы гидразона (2) отфильтровывали, промывали эфиром, сушили. Выход: 84%.

2,3-Бисгидразонозамещенный индол (3)

К суспензии 0,02 моль гидразона (2) в СН₃СООН при 20⁰С и при перемешивании в токе сухого азота добавляли по каплям 2,4-ДИФГ (0,02 моль). Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре 12 часов. Выпавшие кристаллы озона (3) отфильтровывали, промывали смесью воды и спирта (50 мл. 1:1) и сушили. Выход: 61%.

Синтез индоленин –2- хлор –3-гидроксилимина (4)

0,46 г натрий растворяют в 10 мл этилового спирта, добавляют к нему 1,39 г (0,02 моль) солянокислого гидроксиламина и перемешивают 1 час. Затем в колбу прикапывают 3,31 г раствор (0,02 моль) изатинхлорида в 50 мл диоксана и перемешивают 4г при t_{комн.} Затем растворитель упаривают в вакууме и выделяют продукт (4) в виде масла. Выход: 2.45 г (68%).

Индоленин [3.4-а] оксадиазолин –1,2,5 (6)

Смесь 3,61 г (0,02 моль) гидроксилимина (4) и 1,30 г (0,02 моль) азида натрия в 30 мл абсолютного диоксана кипятят в течение 8 часов с обратным холодильником. Осадок отфильтровывают, маточный раствор пропускают через колонку, заполненную Al₂O₃. Полученный раствор упаривают в вакууме, к остатку добавляют смесь эфира и гексана (1:1, 20 мл). Выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из этанола. Выход: 1.88 г (59%).

Реакция изатинхлорида с аминоэтанолом

В реакционную колбу помещали 3,31 г (0,02 моль) изатинхлорида, добавляли 60 мл хлористого метилена и охлаждали до -5÷-8⁰С. Затем через капельную воронку прикапывали раствор 1,22 г (0,02 моль) аминоэтанола в 15 мл СН₂Cl₂. После окончания прикапывания реакционную смесь перемешивали 1 час при охлаждении и 3 часа при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали и сушили. Выход: 3,21 г (77%).

2,3-(Изатино)-5,6-дигидро-1,4- оксазин (8)

В реакционную колбу помещали 0,48 г (0,02 моль) гидрида натрия в 100 мл диэтилового эфира и в токе азота при охлаждении (0⁰С) присыпали 4,17 г (0,02 моль) продукта (7). Затем реакционную смесь перемешивали 6 часов при комнатной температуре. Полученный раствор отфильтровывали из фильтра, отсасывали растворитель и получали 1,4-оксазин (8) в виде масла. Выход: 2,34г (68%).

5,6-(Индоленин)-2-имино-3Н-1,3,4-тиадиазин (9).

К суспензии 1,82 г (0,02 моль) тиосемикарбазида в 60 мл ТГФ при перемешивании и при температуре 0⁰ добавляли по каплям 3,31 г (0,02

моль) изатинхлорида в 40 мл ТГФ. Перемешивание продолжали при комнатной температуре в течение 4 часов. Затем растворитель упаривали, выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси ацетонитрила и этанола (2:1). Выход: 3,35 г(83%).

3-Гидрокси-2,3(индоленин)-тиазоло [2,3-а] пиридиный гидроксид (10)

К 0,46 г (0,02 моль) металлического натрия в 15 мл диоксана добавляли раствор 2,22 г(0,02 моль) 2- меркаптопиридина в 10 мл диоксана. После полного растворения натрия в реакционную смесь прикапывали раствор 3,31 г (0,02 моль) изатинхлорида в 30 мл диаксана. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 часов при 60⁰С. Выпавший осадок отфильтровывали, соединение (10) получали в виде масла. Выход: 3,72 г(72%).

2-Тиоциантоиндолинон- 3 (11)

Смесь 3,88 г (0,04 моль) тиоцианата калия и 6,62 г (0,04 моль) изатинхлорида в 80 мл абсолютного ацетона кипятили в течение 8 часов. Выпавший осадок (КС1) отфильтровывали, фильтрат упаривали на 80%, к остатку добавляли 15 мл эфира и оставляли на 2 дня. Выпавшие кристаллы кетона (11) отфильтровывали, промывали эфиром и сушили. Выход: 6,59 г(89%).

5-Гидрокси-2-имино-1,3-оксатиоланило [2.3] индол (12)

К 3,76 г (0,02 моль) кетона (11) в 20 мл ацетонитрила добавляли 0,5 мл воды и несколько капель триэтиламина. Смесь кипятили 30 минут. Растворитель упаривали, выпавшие кристаллы (12) отфильтровывали и сушили в вакууме. Выход: 3,09г (75%).

Реакция 2- тиоцианатоиндолинона- 3с биуретом

Смесь 3,76 г (0,02 моль) кетона (11) и 2,06 г (0,02 моль) биурета в 40 мл ацетонитрила кипятят в течение 16 часов. Полученный коричневый раствор пропускают через колонку с силикагелем, а из полученного раствора, упариванием растворителя получают 3,44 г (63%) масло оранжевого оттенка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Simon H., Moldenhauer W. Zum Verhalten Von α -Hydroxy Phenylhydrazonen in Basischem und Sauren Medium. //Chem. Ber. 1968, B.101. S.2124-2131
2. Brodka S., Simon H., Darstellung Verschieden substituierter 1-Benzolozalkene und Additimsprodukte. //Chem. Ber. 1969, B.102. B.3647-3655
3. Stickler W.C., Hoffman W.C. Ozazonbildung aus 2-Halogenketones. Eine neurige 1.4 –Cycloaddition. //Angew. Chem. 1970, B.82. S.254
4. Schantl I. Zur Reaction von Chloroceton mit Phenylhydrozine. //Monatsch. Chem., 1977, v.108, №3, p.325-330

**İZATİNXLORİD NUKLEOFİL REAGENTLƏRLƏ REAKSİYADA
α-HALOGENKARBONİL BİRLƏŞMƏLƏRİN STRUKTUR ANALOQUDUR**

**A.M.MƏHƏRRƏMOV, A.A.NİYAZOVA, A.B.ƏSKƏROV,
V.M.FƏRZƏLİYEV, M.Ə.ALLAHVERDİYEV**

XÜLASƏ

İzatinxloridin müxtəlif nukleofil reagentləri ilə reaksiyası nəticəsində tərkibində azot, oksigen və kükürd saxlayan mürəkkəb heterotsiklik sistemlərin alınma üsulu işlənilib hazırlanmışdır.

**IZATINCHLORIDE AS STRUCTURE ANALOG OF
α-HALOGENCARBONYL COMPOUNDS IN THE REACTIONS
NUCLEOFILIC REAGENTS**

**A.M.MAHARRAMOV, A.A.NIYAZOVA, A.B.ASKEROV,
V.M.FARZALIYEV, M.A.ALLAHVERDIYEV**

SUMMARY

As the result of the reactions of izatinchloride with various nucleophilic reagents were elaborated the methods of obtaining of complex heterocyclic systems which containing various heteroatoms (N, O, S) in the cycle.