

Я. Улдрикис, Э. Бисениекс, Г. Дубурс

ПРОИЗВОДНЫЕ ОКТАГИДРОПИРРОЛО[4,3,2-*m,n*]АКРИДИНА5\*. АЛКИЛИРОВАНИЕ 1-МЕТИЛ- И 1-АРИЛ-4,4,8,8-ТЕТРАМЕТИЛ-2,3,4,5,7,8,9,10-ОКТАГИДРОПИРРОЛО[4,3,2-*m,n*]АКРИДИН-10-ОНОВ

4,4,8,8-Тетраметил-2,3,4,5,7,8,9,10-октагидропирроло[4,3,2-*m,n*]акридин-10-оны при последовательной обработке гидридом натрия и алкилгалогенидом алкилируются по атому азота пиррольного цикла; при обработке метилиодидом нейтральных молекул алкилирование происходит по атому азота пиридинового цикла. У незамещенных в положении 2 производных пирроло[4,3,2-*m,n*]акридина наблюдается легкое отщепление протона от группы NH пиррольного цикла с образованием биполярной структуры.

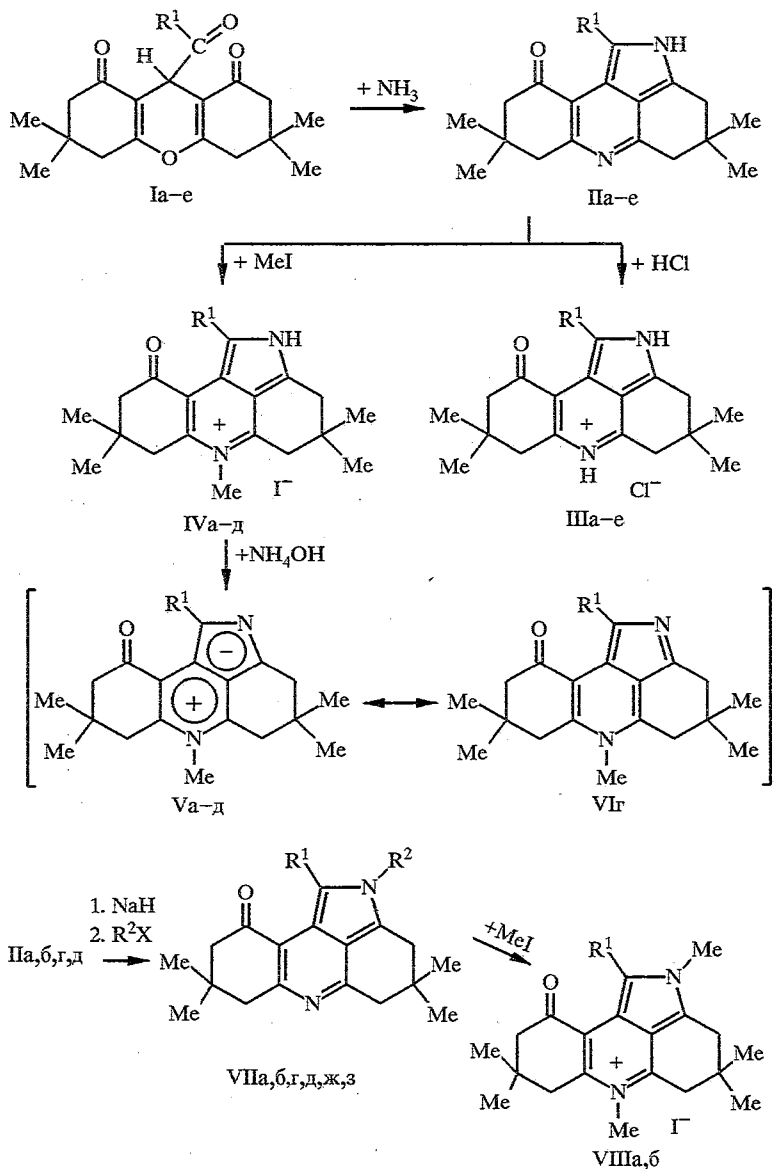
Ранее были изучены синтез 1-арил-4,4,8,8-тетраметил-2,3,4,5,7,8,9,10-октагидропирроло[4,3,2-*m,n*]акридин-10-онов [1], их способность тушить химически генерированный синглетный кислород [2, 3] и исследована их антиоксидантная и антирадикальная активность, а также мембранотропные свойства [3]. Цель настоящей работы — изучение алкилирования производных пирролоакридина.

Пирроло[4,3,2-*m,n*]акридины II вследствие основности атома азота пиридинового цикла легко образуют гидрохлориды III [1]. При обработке пирролоакридинов II метилиодидом получены ярко окрашенные иодиды пирроло[4,3,2-*m,n*]акридина IV (табл. 1). Данную реакцию предпочтительно проводить в избытке метилиодида, без дополнительного растворителя. С пропилиодидом реакция проходит плохо.

Диссоциация связи NH у производных пирролоакридина II происходит в сравнительно жестких условиях (для соединений IIб, IIв и IIг величины  $pK_a$  соответственно 13,2, 16,5 и 11,3). В то же время взаимодействие иодидов пирролоакридина IV с водным раствором аммиака приводит к отрыву протона и образованию биполярных ионов V, о чем свидетельствует резкое углубление окраски, характерное для анионов соединений II [1]. Полученные бетаины V по своей структуре родственны известному темно-фиолетовому алкалоиду криптолепину (5-метил-5Н-индоло[3,2-*b*]хинолину) [4], т. е. соединения V можно рассматривать как производные 6Н-индоло[4,3*a*,3-*b,c*]хинолина. В кристаллическом виде темно-фиолетовые (Va,б,в) или фиолетово-красные (Vг,д) соединения устойчивы, но в разбавленном этанольном растворе имеют УФ спектр, близкий к спектру иодидов IV, т. е. происходит сольватация соединений V с обратимым изменением их электронной структуры. Добавление к этому раствору аммиака вызывает сильный батохромный сдвиг в УФ спектре, следовательно, возврат к структуре V (табл. 2). На близость структур IV и V указывает, например, и тот факт, что иодид IVв образует одновременно два вида кристаллов — красные и фиолетовые, которые имеют, однако, идентичные результаты элементного анализа и одинаковые УФ спектры в этаноле.

Цвет соединений V позволяет предполагать наличие в них биполярной структуры бетаинов. Однако хорошая растворимость этих соединений в хлороформе, а также то обстоятельство, что химические сдвиги протонов

\* Сообщение 2 см. [1], сообщения 3 и 4 см. [2, 3].



Ia—Va, VIIIa R<sup>1</sup> = Me; Ib—Vb, VIIIb R<sup>1</sup> = Ph; Ic—Vc R<sup>1</sup> = *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
 Ir—IVr, VIr R<sup>1</sup> = *p*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; Id—Vd R<sup>1</sup> = *m*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; Ie—IIIe R<sup>1</sup> = *p*-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
 VIIa R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me; VIIb R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = Me; VIIr R<sup>1</sup> = *p*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = Me;  
 VIIд R<sup>1</sup> = *m*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = Me; VIIж R<sup>1</sup> = *p*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;  
 VIIз R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; X = Cl, Br, I

групп 5-CH<sub>2</sub> и 7-CH<sub>2</sub> в спектрах ПМР смещены в сторону более слабых полей только в случае гидрохлоридов пирролоакридинов III и иодидов пирролоакридиния IV и VIII, но не в спектрах бетаинов V (табл. 3), вероятно, указывают на внутримолекулярный перенос заряда. С этим согласуются также безуспешные попытки алкилирования бетаинов V метилиодидом. Желаемые целевые продукты алкилирования VIIIa,b получены встречным синтезом. Как отмечалось выше, в твердом виде бетаины V устойчивы и содержат кристаллизационную воду, которую трудно удалить полностью. В растворах наблюдается медленное изменение окраски, указывающее на химическое превращение. Это резко ограничивает возможность их перекристаллизации.

Характеристика производных пирроло[4,3,2-*m,l*]акридина II—VIII

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т <sub>пл.</sub> , °С	Выход, %
		С	Н	N		
IIд*	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	<u>65,20</u>	<u>6,48</u>	<u>9,33</u>	259...261 (разл.)	65
		65,59	6,65	9,56		
IIе	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O · 2H <sub>2</sub> O	<u>71,61</u>	<u>6,95</u>	<u>10,00</u>	179...180	53
		71,58	6,97	10,02		
IIIа	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O · HCl · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	<u>66,55</u>	<u>8,31</u>	<u>7,25</u>	>250 (разл.)	85
		66,56	8,25	7,39		
IIIв* <sup>2</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · HCl · 1/2H <sub>2</sub> O	<u>69,58</u>	<u>7,07</u>	<u>6,33</u>	>250 (разл.)	70
		69,19	6,98	6,45		
IVа	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> IN <sub>2</sub> O	<u>54,78</u>	<u>6,32</u>	<u>6,16</u>	>250 (разл.)	74
		54,80	6,21	6,39		
IVб	C <sub>25</sub> H <sub>29</sub> IN <sub>2</sub> O · 1/2H <sub>2</sub> O	<u>58,99</u>	<u>5,81</u>	<u>5,50</u>	>250 (разл.)	62
		58,94	5,94	5,50		
IVв	C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>58,90</u>	<u>5,95</u>	<u>5,17</u>	284...286 (разл.)	68
		58,87	5,89	5,28		
IVг	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> IN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O	<u>54,34</u>	<u>5,24</u>	<u>7,39</u>	>285 (разл.)	70
		54,16	5,27	7,58		
IVд* <sup>2</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> IN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O	<u>54,44</u>	<u>5,13</u>	<u>7,56</u>	273...275 (разл.)	52
		54,16	5,27	7,58		
Va* <sup>2</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O · H <sub>2</sub> O	<u>73,34</u>	<u>8,17</u>	<u>8,49</u>	* <sup>3</sup>	71
		73,36	8,31	8,55		
Vб* <sup>2</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O · 1/2H <sub>2</sub> O	<u>78,62</u>	<u>7,49</u>	<u>7,27</u>	* <sup>3</sup>	80
		78,71	7,66	7,34		
Vв	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	<u>74,17</u>	<u>7,39</u>	<u>6,58</u>	* <sup>3</sup>	63
		74,26	7,67	6,66		
Vг	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O	<u>70,81</u>	<u>6,49</u>	<u>9,95</u>	* <sup>3</sup>	78
		70,40	6,62	9,95		
Vд* <sup>2</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	<u>69,37</u>	<u>6,45</u>	<u>9,64</u>	* <sup>3</sup>	51
		68,95	6,71	9,65		
VIIа	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O · 2H <sub>2</sub> O	<u>69,50</u>	<u>8,68</u>	<u>7,95</u>	133...135	87
		69,33	8,73	8,09		
VIIб* <sup>2</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O	<u>80,64</u>	<u>7,69</u>	<u>7,42</u>	224...226	84
		80,61	7,58	7,52		
VIIг	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O	<u>70,32</u>	<u>6,86</u>	<u>9,35</u>	209...211	68
		70,40	6,62	9,85		
VIIд	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O	<u>70,48</u>	<u>6,65</u>	<u>9,79</u>	235...237	47
		70,40	6,62	9,85		
VIIж	C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O	<u>71,44</u>	<u>6,94</u>	<u>9,19</u>	221...223	79
		71,34	7,10	9,24		
VIIз	C <sub>29</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O · 1/2H <sub>2</sub> O	<u>79,81</u>	<u>8,43</u>	<u>6,22</u>	145...147	76
		79,59	8,52	6,40		
VIIIа	C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> IN <sub>2</sub> O · 1/2H <sub>2</sub> O	<u>54,76</u>	<u>6,68</u>	<u>5,76</u>	248...249	88
		54,67	6,55	6,07		
VIIIб	C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> IN <sub>2</sub> O · 1/2H <sub>2</sub> O	<u>59,54</u>	<u>6,04</u>	<u>5,17</u>	155...157	45
		59,66	6,16	5,23		

\* Выхушивание при 120 °С доводит содержание воды до ~0,5 моль (по данным элементного анализа).

\*<sup>2</sup> Образец высушен при 120 °С.

\*<sup>3</sup> Не имеет четкой температуры плавления.

УФ и ИК спектры производных пирроло[4,3,2-*m,n*]акридина II—VIII

Соединение	Цвет кристаллов	УФ спектр		ИК спектр, см <sup>-1</sup> (C=O)*2
		среда*	$\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ )	
1	2	3	4	5
IIд	Желтый	Этанол	210 (4,40), 226 (4,41), 318 (4,02), 430 (3,66)	1655* <sup>3</sup>
		Этанол + HCl	207 (4,44), 265 (4,55), 316 (3,93), 444 (3,44)	
IIе	Желтый	Этанол	202 (4,43), 236 (4,43), пл. 264 (4,15), пл. 284 (3,80), 352 (4,23), 428 (3,68)	1655* <sup>3</sup>
		Этанол + HCl	204 (4,58), 234 (4,43), 265 (4,43), 328 (4,26), 440 (3,50)	
IIIа	Красный	Этанол	202 (4,19), 238 (4,43), пл. 260 (4,10), 312 (3,44), 450 (3,60)	1682
IIIв	Красный	Этанол	202 (4,48), 264 (4,53), пл. 310 (3,82), 458 (3,41)	1685
IVа	Красный	Этанол	204 (4,36), 220 (4,41), 238 (4,37), 266 (4,04), 322 (3,46), 460 (3,41)	1693
		Этанол + NH <sub>4</sub> OH	206 (4,82), 221 (4,47), пл. 244 (4,27), пл. 280 (3,83), 346 (3,48), 490 (3,12)	
IVб	Красный	Этанол	204 (4,57), 215 (4,57), 264 (4,56), 324 (3,81), 456 (3,45)	1679
		Этанол + NH <sub>4</sub> OH	207 (5,01), пл. 220 (4,54), 282 (4,34), 354 (3,90), 500 (3,14)	
IVв	Красно-фиолетовый	Этанол	204 (4,67), 216 (4,61), 267 (4,58), 326 (3,85), 464 (3,38)	1680
		Этанол + NH <sub>4</sub> OH	207 (5,02), 220 (4,63), 280 (4,42), 358 (3,93), 508 (3,24)	
IVг	Оранжевый	Этанол	206 (4,61), 218 (4,59), 255 (4,38), 386 (4,02), перегиб 438 (3,91)	1690
		Этанол + NH <sub>4</sub> OH	208 (5,13), пл. 222 (4,58), 258 (4,32), пл. 290 (4,14), 430 (4,18)	
IVд	Оранжевый	Этанол	210 (4,53), 264 (4,51), 318 (3,86), 440 (3,36)	1670
		Этанол + NH <sub>4</sub> OH	205 (4,77), 282 (4,34), 352 (3,92), плато 410...530 (3,18)	
Vб* <sup>4</sup>	Темно-фиолетовый	Этанол	204 (4,45), пл. 228 (4,25), 266 (4,41), 332 (3,76), пл. 360 (3,48), 460 (3,26)	1678
		Этанол + NH <sub>4</sub> OH	206 (4,99), пл. 233 (4,37), 282 (4,32), 354 (3,87), 504 (3,09)	
VIа	Оранжевый	Этанол	202 (4,21), 243 (4,48), 440 (3,65)	1655* <sup>3</sup>
		Этанол + HCl	202 (4,26), 238 (4,39), 266 (4,11), 311 (3,41), 454 (3,48)	
VIб	Желтый	Этанол	202 (4,25), 237 (4,19), 263 (4,08), 426 (3,49)	1657* <sup>3</sup>
		Этанол + HCl	202 (4,36), 235 (4,13), 261 (4,25), 310 (3,41), 438 (3,35)	
VIIг	Светло-оранжевый	Этанол	202 (4,44), 248 (4,47), 412 (4,01)	1677
		Этанол + HCl	202 (4,50), 240 (4,39), 266 (4,36), 355 (3,78), пл. 400...430 (3,59)	
VIIIд	Желтый	Этанол	205 (4,41), 237 (4,38), 266 (4,36), пл. 310 (3,65), 418 (3,65)	1675
		Этанол + HCl	204 (4,48), 234 (4,33), 265 (4,49), пл. 306 (3,68), 432 (3,50)	

1	2	3	4	5
VIIж	Светло-оранжевый	Этанол	202 (4,42), 246 (4,42), пл. 286 (3,97), 412 (3,91)	1675
		Этанол + HCl	202 (4,46), 239 (4,36), 267 (4,35), 350 (3,67), пл. 400...440 (3,54)	
VIIз	Желтый	Этанол	203 (4,39), 238 (4,31), пл. 260 (4,16), 418 (3,55)	1670
		Этанол + HCl	202 (4,42), 236 (4,21), 262 (4,30), пл. 308 (3,49), 436 (3,42)	
VIIIа	Красный	Этанол	204 (4,42), 219 (4,46), 240 (4,38), 274 (4,16), 322 (3,44), 456 (3,48)	1675
VIIIб	Светло-коричневый	Этанол	202 (4,61), пл. 214 (4,53), 265 (4,38), 318 (3,53), 442 (3,44)	1683

\* Часть спектров снята в этаноле, содержащем ~0,15 моль/л HCl (соответствуют спектрам гидрохлоридов) или NH<sub>4</sub>OH.

\*<sup>2</sup>  $\nu_{\text{NH}}$  соединений IIд и IIе 3420; гидрохлорида IIIа 3380 (NH) и 2800...2600 (полоса N<sup>+</sup>—H); гидрохлорида IIIв 3340 (NH), 2750...2500 и 1850...1800 (полосы N<sup>+</sup>—H). У иодидов пирролоакридиния IV  $\nu_{\text{NH}}$  выявляются слабо (IVа 3420, IVв 3400, IVд 3340) или не выявляются (IVб,г).

\*<sup>3</sup> В хлороформе.

\*<sup>4</sup> Кристаллы бетаинов Va—в темно-фиолетовые, Vг—д — фиолетово-красные, их УФ спектры в спирте близки спектрам иодидов IV.

Интересный материал дают УФ спектры хлоридов III и иодидов пирролоакридиния IV. В обоих случаях цвет соединений углубляется при повышении электронодонорной способности заместителя R<sup>1</sup>. У всех изученных соединений II алкилирование в положение б (иодиды IV) или образование хлоридов (соли III) приводит к батохромному сдвигу в УФ спектре. Исключением являются лишь *n*-нитрофенилзамещенные соединения IIIг [1] и IVг, в УФ спектрах которых наблюдается гипсохромный сдвиг. Менее интенсивное плечо у длинноволнового максимума в случае соли IIIг указывает лишь на частичный гидролиз ее в растворе, а у иодида IVг — на некоторое равновесие с бетаином Vг. Поскольку копланарность [5] и, следовательно, конъюгация 1-арилзаместителя с системой пирролоакридина исключается, то имеет место только индуктивное влияние R<sup>1</sup>. Причиной качественного отличия, наблюдаемого в УФ спектре пирролоакридинов при R<sup>1</sup> = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, вероятно, является сдвиг электронной плотности в системе 2Н-пирроло[4,3,2-*m,n*]акридина с переходом его в 6Н-пирроло[4,3,2-*m,n*]акридин. По-видимому, в соединениях IIIг и IVг положительный заряд перемещается на пиррольное кольцо, а в случае бетаина Vг следует говорить о полностью выровненной структуре VIг.

Алкилирование соединений II по пиррольному атому азота происходит при взаимодействии алкилгалогенида с натриевой солью пирролоакридина II, получаемой с помощью гидрида натрия в безводном растворителе. С метилиодидом образование соединений VII происходит очень легко, труднее с алкилбромидами и алкилхлоридами. Более жесткие условия требуются также при удлинении алкильной цепи. Не прошла реакция с 2-иодпропаном.

Соединения VII по структуре близки к описанному в литературе 1,2,3-триметил-2Н-пирроло[3,4-*c*]хинолину [6]. В обоих случаях при образовании солей наблюдается батохромный сдвиг в УФ спектрах, кроме *n*-нитрофенилзамещенных VIIг,ж, в спектрах которых имеются гипсохромно сдвинутые длинноволновые максимумы с широким плечом в области более длинных волн, следовательно, менее интенсивным батохромно сдвинутым максимумом.

Спектры ПМР производных пирроло[4,3,2-*m,n*]акридина II—VIII

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д., КССВ ( <i>J</i> ), Гц						
	8-CH <sub>3</sub> и 4-CH <sub>3</sub> (два с, 2x6H)	9-CH <sub>3</sub> (с, 2H)	7-CH <sub>2</sub> и 5-CH <sub>2</sub> (два с, 2x2H)	3-CH <sub>2</sub> (с, 2H)	6-R <sup>6</sup>	2-R <sup>2</sup>	1-R <sup>1</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8
IIд*	1,12, 1,17	2,47	2,83 (с, 4H)	3,03	—	10,60 (1H, ш. с, H)	7,40...8,15 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )
IIе*	1,11, 1,16	2,50	2,83, 2,87	3,06	—	10,03 (1H, ш. с, H)	7,25 (2H, д, <i>J</i> = 8,0, 2',6'-H); 7,51 (2H, д, <i>J</i> = 8,0, 3',6'-H)
IIIа	1,11, 1,14	2,55* <sup>2</sup>	3,03, 3,08	2,95	15,28 (1H, ш. с, H)	13,58 (1H, ш. с, H)	2,78 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
IIIв	1,11, 1,18	2,50* <sup>2</sup>	3,10, 3,17	2,97	14,58 (1H, ш. с, H)	13,72 (1H, ш. с, H)	3,83 (3H, с, CH <sub>3</sub> O); 6,94 (2H, д, <i>J</i> = 7,5, 3',5'-H); 7,22 (2H, д, <i>J</i> = 7,5, 2',6'-H)
IVа*	1,15, 1,22	2,60	3,08, 3,16	2,90	4,01 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	13,03 (1H, ш. с, H)	2,87 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
IVб	1,13, 1,22	2,48* <sup>2</sup>	3,14, 3,30* <sup>2</sup>	2,97	3,94 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	11,68 (1H, ш. с, H)	7,10...7,41 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
IVв	1,05, 1,12	2,40* <sup>2</sup>	3,05, 3,20* <sup>2</sup>	2,90	3,83 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	11,77 (1H, ш. с, H)	3,70 (3H, с, CH <sub>3</sub> O); 6,84 (2H, д, <i>J</i> = 8,0, 2',6'-H); 7,07 (2H, д, <i>J</i> = 8,0, 3',5'-H)
IVг	1,13, 1,22	2,55* <sup>2</sup>	3,15, 3,20	3,07	3,98 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	11,50 (1H, ш. с, H)	7,49 (2H, д, <i>J</i> = 9,0, 2',6'-H); 8,22 (2H, д, <i>J</i> = 9,0, 3',5'-H)
IVд	1,14, 1,24	2,50* <sup>2</sup>	3,19, 3,30* <sup>2</sup>	3,05	3,98 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	11,50 (1H, ш. с, H)	7,60...8,30 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )
Vа*	1,18, 1,19	2,51	2,84 (с, 4H)	2,75	3,68 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	—	2,89 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
Vб*	1,15 (с, 12H)	2,42	2,82 (с, 4H)	2,76	3,63 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	—	7,05...7,40 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )

1	2	3	4	5	6	7	8
Vв*	1,16 (с, 12H)	2,44	2,85 (с, 4H)	2,78	3,68 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	—	3,80 (3H, с, CH <sub>3</sub> O); 6,84 (2H, д, J = 9,0, 3',5'-H); 7,28 (2H, д, J = 9,0, 2',6'-H)
Vг*	1,20 (с, 12H)	2,52	2,91 (с, 4H)	2,82	3,75 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	—	7,45 (2H, д, J = 9,0, 2',6'-H); 8,15 (2H, д, J = 9,0, 3',5'-H)
Vд*	1,20 (с, 12H)	2,47	2,88, 2,90	2,81	3,73 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	—	7,31...8,15 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )
Vиа*	1,15, 1,16	2,51	2,75, 2,80	3,02	—	3,69 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	2,91 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
Vиб*	1,07, 1,19	2,33	2,81 (с, 4H)	2,98	—	3,52 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	7,20...7,60 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
Vиг*	1,04, 1,16	2,34	2,93, 2,97	2,80	—	3,65 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	7,46 (2H, д, J = 9,0, 2',6'-H); 8,20 (2H, д, J = 9,0, 3',5'-H)
Vид*	1,07, 1,21	2,53	2,84, 2,85	3,01	—	3,58 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	7,45...8,33 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )
Vиж*	1,10, 1,22	2,36	2,83, 2,85	3,01	—	0,75 (3H, т, J = 7,0, γ-CH <sub>3</sub> ); 1,40...1,80 (2H, м, β-CH <sub>2</sub> ); 3,91 (2H, т, J = 7,5, α-CH <sub>2</sub> )	7,38 (2H, д, J = 9,0, 2',6'-H); 8,25 (2H, д, J = 9,0, 3',5'-H)
Vиз*	1,06, 1,19	2,36	2,81, 2,84	3,00	—	0,73 (6H, д, J = 5,6, δ-CH <sub>3</sub> ); 1,30...1,50 (2H, м, β-CH <sub>2</sub> ); 3,20...3,70 (1H, м, γ-CH); 3,80...4,04 (2H, м, α-CH <sub>2</sub> )	7,15...7,45 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
Vиа*	1,22, 1,30	2,58	3,12, 3,40	2,98	4,10 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	3,82 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	2,82 (3H, с, CH <sub>3</sub> )
Vиб*	1,14, 1,34	2,39	3,09, 3,48	3,02	4,12 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	3,57 (3H, с, CH <sub>3</sub> )	7,10...7,43 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )

\* В CDCl<sub>3</sub>.

2 Сигнал частично перекрывается сигналом растворителя.

При обработке метилиодидом 2-алкилзамещенных пирролоакридинов VII происходит их алкилирование в положение 6. Полученные иодиды пирролоакридиния VIIa,б окрашены более глубоко, чем исходные соединения VII, и их УФ спектры не меняются при добавлении кислоты или щелочи.

Спектры ПМР (табл. 3) подтверждают структуру синтезированных производных пирролоакридина.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре Perkin-Elmer 580B в вазелиновом масле или хлороформе, УФ спектры — на спектрометре Hitachi-557, спектры ПМР — на спектрометре Bruker WH-90 в ДМСО-D<sub>6</sub> или CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт ТМС.

Ксантенионы I, октагидропирролоакридины II и их гидрохлориды III синтезированы по методикам, описанным в работе [1]. Синтез и характеристика ранее синтезированных производных пирролоакридина приведены в литературе: соединения IIa в работе [5], соединений IIб—г и IIд,е в работе [1]. Гидрохлориды IIд,е в настоящей работе представлены только их УФ спектрами (табл. 2).

1-(3-Нитрофенил)-4,4,8,8-тетраметил-2,3,4,5,7,8,9,10-октагидропирроло[4,3,2-*m,n*]акридин-10-он (IIд). При нагревании в автоклаве при 140 °С в течение 5 ч 10,59 г (0,025 моль) 9-(3-нитробензоил)-3,3,6,6-тетраметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроксантен-1,8-диона IIд в смеси с 50 мл этанола и 30 мл (0,44 моль) 25% водного раствора аммиака получают 7,14 г желтого кристаллического соединения IIд, которое перекристаллизовывают из этанола.

1-(4-Цианофенил)-4,4,8,8-тетраметил-2,3,4,5,7,8,9,10-октагидропирроло[4,3,2-*m,n*]акридин-10-он (IIе) синтезируют аналогичным методом из октагидроксантениона Iе.

Гидрохлорид 1,4,4,8,8-пентаметил-2,3,4,5,7,8,9,10-октагидропирроло [4,3,2-*m,n*]акридин-10-она (IIIа) получают добавлением 0,25 мл (2,5 ммоль) конц. HCl к раствору 0,82 г (2,4 ммоль) пирролоакридина IIa в 50 мл горячего этанола. После охлаждения получают 0,77 г красного кристаллического гидрохлорида IIIa, который перекристаллизовывают из этанола.

Гидрохлорид 1-(4-метоксифенил)-4,4,8,8-тетраметил-2,3,4,5,7,8,9,10-октагидропирроло[4,3,2-*m,n*]акридин-10-она (IIIб) получают аналогично, вдвое уменьшая количество этанола и добавляя при выделении эфир.

Иодиды 1-метил- и 1-арил-4,4,6,8,8-пентаметил-10-оксо-2,3,4,5,7,8,9,10-октагидропирроло[4,3,2-*m,n*]акридиния (IVa—д). Растворяют в 20 мл (0,32 моль) метилиодида 3,0 ммоль соответствующего пирролоакридина (IIa—д) и кипятят 2 ч. В случае труднорастворимых соединений IIг,д добавляют 8 мл этанола и нагревают 5 ч. Реакционную смесь упаривают в вакууме, сухой остаток перекристаллизовывают из этанола. В случае соединений IVa и IVг к раствору добавляют эфир.

1-Метил- и 1-арил-4,4,6,8,8-пентаметил-10-оксо-2,3,4,5,7,8,9,10-октагидроакридино[1,9*a*,9-*b,c*]пирролаты (Va—д). Смешивают 2,0 ммоль соответствующего пирроло [4,3,2-*m,n*]акридиния IVa—д с 30 мл дихлорметана и 10 мл (0,15 моль) 25% водного раствора аммиака, перемешивают 5 мин и отделяют водный слой. Фиолетовый раствор соответствующего соединения Va—д в дихлорметане повторно обрабатывают раствором аммиака, затем промывают водой, высушивают над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривают в вакууме. Сухой остаток очищают, растворяя в дихлорметане и добавляя гексан.

2-Алкилпроизводные 1-метил- и 1-арил-4,4,8,8-тетраметил-2,3,4,5,7,8,9,10-октагидропирроло[4,3,2-*m,n*]акридин-10-онов (VIIa,б,г,д,ж,з). К раствору 5 ммоль соответствующего пирроло [4,3,2-*m,n*]акридина IIa,б,г,д в 30 мл безводного гексаметилтриамида фосфорной кислоты при комнатной температуре добавляют гидрид натрия в количестве, обеспечивающем количественное образование аниона (от 6 ммоль в случае высушенного соединения IIб до 16 ммоль в реакции с сольватированным соединением IIa). Происходит бурное выделение водорода и образуется сильноокрашенный раствор (от темно-красного до синего, в зависимости от заместителя R<sup>1</sup>). После завершения реакции (около 15 мин) добавляют алкилгалогенид в 10% избытке в расчете на гидрид натрия. С метилиодидом реакция завершается за 15 мин при комнатной температуре. С пропил-иодидом реакционную смесь нагревают 5 мин, а с изоамилбромидом 15 мин при 50 °С. Далее реакционную смесь смешивают с 200 мл 5% раствора NH<sub>4</sub>Cl, через 1 ч отделяют выпавший осадок соответствующего соединения VIIa,б,г,д,ж,з и перекристаллизовывают его из смеси этанола с водой.



Иодид 1,2,4,4,6,8,8-гептаметил-10-оксо-2,3,4,5,7,8,9,10-октагидропирроло[4,3,2-*m,n*]акридиния (VIIIa). Раствор 1,0 г (2,92 ммоль) соединения VIIIa в 20 мл (0,32 моль) метилиодида кипятят 3 ч, упаривают избыток метилиодида и растворяют остаток в этаноле. После добавления эфира получают 0,95 г красного кристаллического соединения VIIIa.

Иодид 2,4,4,6,8,8-гексаметил-1-фенил-10-оксо-2,3,4,5,7,8,9,10-октагидропирроло[4,3,2-*m,n*]акридиния (VIIIb). Раствор 3,05 г (8,19 ммоль) соединения VIIIb в смеси 30 мл (0,48 моль) метилиодида и 10 мл этанола кипятят 9 ч. Реакционную смесь упаривают в вакууме. Сухой остаток растворяют в 20 мл дихлорметана и к раствору добавляют 30 мл бензола. Выделяют 1,9 г оранжевого кристаллического соединения VIIIb.

Выход и характеристика полученных соединений приведены в табл. 1, в табл. 2 обобщены данные УФ и ИК спектров этих соединений, а в табл. 3 приведены спектры ПМР.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бисениекс Э. А., Макарова Н. В., Улдрикус Я. Р., Дубур Г. Я. // ХГС. — 1988. — № 4. — С. 507.
2. Бривибя К. К., Макарова Н. В., Тирзит Г. Д., Бисениекс Э. А., Дубур Г. Я. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1989. — № 1. — С. 90.
3. Тирзите Д. Я., Кируле И. Э., Бытсва И. М., Тирзит Г. Д., Бисениекс Э. А., Дубур Г. Я. // Хим.-фарм. журн. — 1989. — Т. 23, № 3. — С. 290.
4. Dwuma-Badu D., Ayim J. S. K., Fiagbe N. I. Y., Knapp J. E., Schiff P. L., Slatkin D. J. // J. Pharm. Sci. — 1978. — Vol. 67. — P. 433.
5. Бисениекс Э. А., Бундуле М. Ф., Улдрикус Я. Р., Дубур Г. Я., Мишнев А. Ф., Блейделс Я. Я. // ХГС. — 1987. — № 1. — С. 107.
6. Fritz H., Schlenk S. // Liebigs Ann. Chem. — 1972. — Bd 762. — S. 121.

Латвийский институт органического  
синтеза, Рига LV-1006  
e-mail: egilbis@osi.lanet.lv

Поступило в редакцию 12.12.97