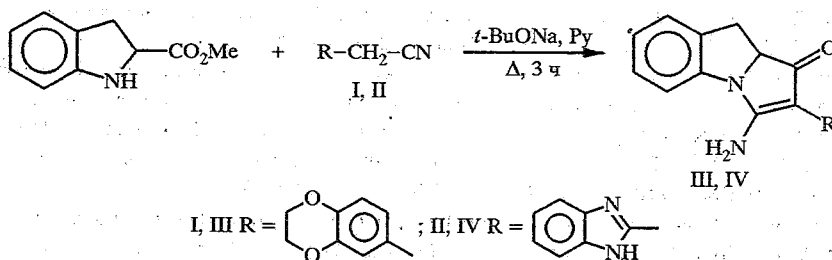


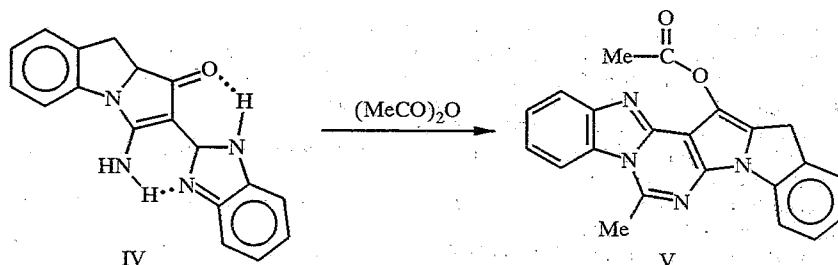
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПИРРОЛО[1,2-*a*]ИНДОЛОВ*

Мы нашли, что ацилирование метиловым эфиром 2,3-дигидроиндол-2-карбоновой кислоты гетарилацетонитрилов (I и II) в пиридине в присутствии избытка *трет*-бутилата натрия сопровождается внутримолекулярным присоединением группы NH дигидроиндола по тройной связи нитрильной группы с образованием 3-амино-2-*R*-9,9*a*-дигидро-1*H*-пирроло[1,2-*a*]индол-1-онов (III и IV).



Ацилирование соединения IV избытком уксусного ангидрида идет как по аминогруппе, так и по оксигруппе таутомерной енольной формы, однако не останавливается на этой стадии, а сопровождается дегидратацией, что приводит к образованию новой гетероциклической системы индоло[1'',2'':1',5']пирроло[3',2':5,6]пиримидо[3,4-*a*]бензимидазола (V).



3-Амино-2-(бензодиоксан-6-ил)-9,9*a*-дигидро-1*H*-пирроло[1,2-*a*]индол-1-он (III, C₁₉H₁₆N₂O₃). *T*_{пл} 258 °С (из диоксана), *R*_f 0,45 (Silufol UV-254, хлороформ—метанол, 9 : 1). ИК спектр (KBr): 3300, 3420 (NH₂), 1605 см⁻¹ (C=O). Спектр ПМР (100 МГц, ДМСО-*D*₆): 3,17 (2*H*, д. д, CH₂), 4,22 (4*H*, с, OCH₂CH₂O), 4,60 (1*H*, д. д, CH), 6,85...7,73 м. д. (7*H*, м, аром. протоны + 2*H*, с, NH₂ (7,43 м. д.)). Выход 66%.

3-Амино-2-(бензимидазол-2-ил)-9,9*a*-дигидро-1*H*-пирроло[1,2-*a*]индол-1-он (IV, C₁₇H₁₄N₄O). *T*_{пл} 271 °С (из 1-пропанола), *R*_f 0,52 (Silufol UV-254, хлороформ—метанол, 9 : 1). ИК спектр (KBr): 3330 (NH₂), 1590 см⁻¹ (C=O). Спектр ПМР (100 МГц, ДМСО-*D*₆): 3,30 (2*H*, д.

* Эта работа была поддержана грантом АРУ 063016 Международной Соросовской программы поддержки образования в области точных наук в Украине.

д, CH_2), 4,92 (1H, д. д, CH), 7,00...7,85 (8H, м, аром. протоны), 8,64 (1H, с, $\text{H}-\text{N}-\text{H}\dots\text{N}$), 9,15 (1H, с, $\text{H}-\text{N}-\text{H}\dots\text{N}$), 11,83 м. д. (1H, с, $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$). Выход 71%.

15Н-14-ацетокси-7-метилиндола[1'',2'':1',5']пирроло[3',2':5,6]пиримидо[3,4-а]бензимидазол (V, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$). $T_{\text{пл}}$ 291 °С (из уксусного ангидрида), R_f 0,43 (Silufol UV-254, хлороформ—метанол, 9:1). ИК спектр (KBr): 1760 ($\text{C}=\text{O}$), 1230 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Спектр ПМР (100 МГц, $\text{DMSO}-d_6$): 2,45 (3H, с, CH_3-CO_2-), 3,19 (3H, с, CH_3), 4,08 (2H, с, CH_2), 7,1...8,25 м. д. (8H, м, аром. протоны). Выход 76%.

Данные элементного анализа полученных веществ соответствуют расчетным.

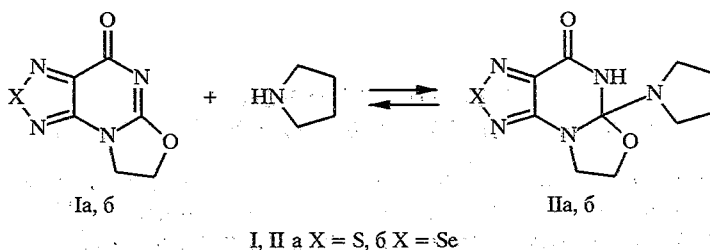
Ю. М. Воловенко, Т. В. Шокол, А. В. Твердохлебов,
Ф. С. Бабичев

Киевский университет им. Тараса
Шевченко, Киев 252601

Поступило в редакцию 24.05.96

σ-КОМПЛЕКСЫ ПИРРОЛИДИНА С ГЕТЕРОАНАЛОГАМИ ПУРИНА

Нами установлено, что 7,8-дигидро-1,2,5-тиадиазоло[3,4-*d*]оксазо-ло[2,3-*b*]-7Н-пиримидин-4-он (Ia) [1] и полученный аналогичным способом селенсодержащий аналог (Iб) образуют ковалентные σ-комплексы с вторичными циклическими аминами (пирролидином, морфолином, пиперидином). Комплексы с пирролидином (IIa,б) выделены с количественным выходом и стабильны в кристаллическом состоянии.



Данные спектроскопии ПМР указывают на обратимый характер реакции: в растворе комплекса II в CDCl_3 через семеро суток зафиксирован свободный пирролидин и около 23% исходного субстрата I.

Сравнение спектров ПМР и ЯМР ^{13}C исходного субстрата Ia ($\text{DMSO}-d_6$): 4,47 (2H, т, $J = 8$ Гц, CH_2), 4,95 (2H, т, $J = 8$ Гц, CH_2), 44,1 и 63,42 (CH_2CH_2), 141,1 (C_5), 152,8 (C_2), 162,8 (C_4), 163,5 (C_6) и его σ-комплекса IIa: 1,95 (4H, м, 2 CH_2), 3,68 (4H, м, 2 CH_2), 3,73 (2H, т, $J = 5$ Гц, CH_2), 25,2 и 50,9 (CH_2)₄, 51,6 и 57,4 (CH_2CH_2), 142,5 (C_5), 156,7 (C_2), 158,0 (C_6), 160,3 (C_4), позволяет сделать вывод о том, что присоединение нуклеофила кроме эффектов, связанных с переносом заряда на π-электронодефицитный гетероцикл, сопровождается значительным перераспределением структурных деформаций сопряженной трициклической системы. Изменения в спектрах ЯМР ^{13}C при нуклеофильных ассоциативных процессах с участием моно- и бициклических структур имеют более простой характер [2, 3].