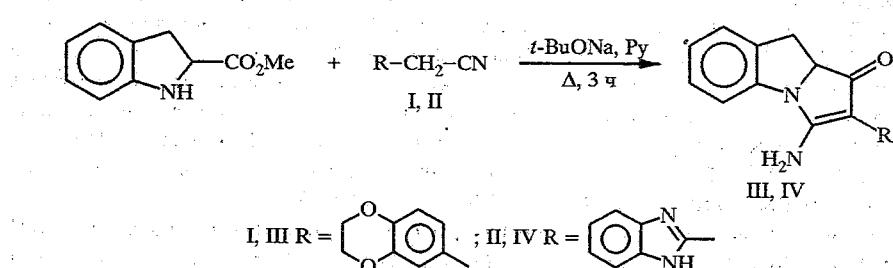


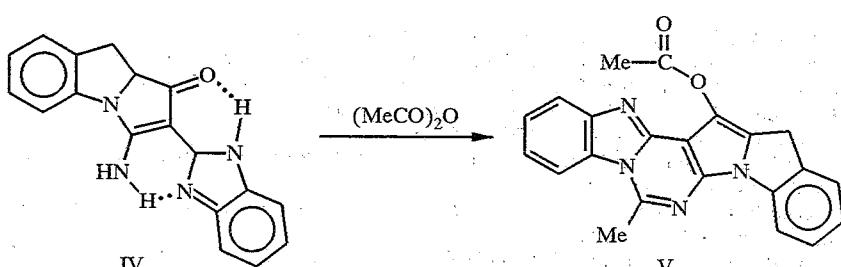
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

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 *tert*-бутилата натрия сопровождается внутримолекулярным присоединением группы NH дигидроиндола по тройной связи нитрильной группы с образованием 3-амино-2-R-9,9*a*-дигидро-1Н-пирроло[1,2-*a*]индол-1-онов (III и IV).



Ацилирование соединения IV избытком уксусного ангидрида идет как по аминогруппе, так и по оксигруппе тautомерной 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]пирамидо[3,4-*a*]бензимидазола (V).



**3-Амино-2-(бензодиоксан-6-ил)-9,9*a*-дигидро-1Н-пирроло[1,2-*a*]индол-1-он** (III, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).  $T_{\text{пл}}$  258 °C (из диоксана),  $R_f$  0,45 (Silufol UV-254, хлороформ—метанол, 9 : 1). ИК спектр (KBr): 3300, 3420 (NH<sub>2</sub>), 1605 cm<sup>-1</sup> (C=O). Спектр ПМР (100 МГц, DMSO-D<sub>6</sub>): 3,17 (2H, д. д., CH<sub>2</sub>), 4,22 (4H, с, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4,60 (1H, д. д., CH), 6,85..7,73 м. д. (7H, м, аром. протоны + 2H, с, NH<sub>2</sub> (7,43 м. д.)). Выход 66%.

**3-Амино-2-(бензимидазол-2-ил)-9,9*a*-дигидро-1Н-пирроло[1,2-*a*]индол-1-он** (IV, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O).  $T_{\text{пл}}$  271 °C (из 1-пропанола),  $R_f$  0,52 (Silufol UV-254, хлороформ—метанол, 9 : 1). ИК спектр (KBr): 3330 (NH<sub>2</sub>), 1590 cm<sup>-1</sup> (C=O). Спектр ПМР (100 МГц, DMSO-D<sub>6</sub>): 3,30 (2H, д.

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

д,  $\text{CH}_2$ ), 4,92 (1Н, д. д,  $\text{CH}$ ), 7,00...7,85 (8Н, м, аром. протоны), 8,64 (1Н, с,  $\text{H}-\text{N}-\text{H}..\text{N}$ ), 9,15 (1Н, с,  $\text{H}-\text{N}-\text{H}..\text{N}$ ), 11,83 м. д. (1Н, с,  $\text{N}-\text{H}..\text{O}$ ). Выход 71%.

**15Н-14-ацетокси-7-метилиндоло[1",2":1',5']пирроло[3',2':5,6]пиримидо[3,4-*a*]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 ( $\text{C=O}$ ), 1230  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ). Спектр ПМР (100 МГц,  $\text{DMSO-D}_6$ ): 2,45 (3Н, с,  $\text{CH}_3-\text{CO}_2-$ ), 3,19 (3Н, с,  $\text{CH}_3$ ), 4,08 (2Н, с,  $\text{CH}_2$ ), 7,1...8,25 м. д. (8Н, м, аром. протоны). Выход 76%.

Данные элементного анализа полученных веществ соответствуют расчетным.

Ю. М. Воловенко, Т. В. Шокол, А. В. Твердохлебов,

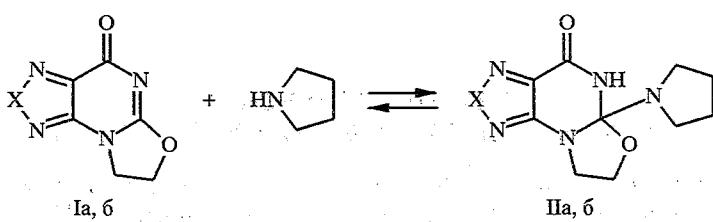
Ф. С. Бабичев

Киевский университет им. Тараса  
Шевченко, Киев 252601

Поступило в редакцию 24.05.96

## $\sigma$ -КОМПЛЕКСЫ ПИРРОЛИДИНА С ГЕТЕРОАНАЛОГАМИ ПУРИНА

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



Данные спектроскопии ПМР указывают на обратимый характер реакции: в растворе комплекса II в  $\text{CDCl}_3$  через семеро суток зафиксирован свободный пирролидин и около 23% исходного субстрата I.

Сравнение спектров ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$  исходного субстрата Ia (ДМСО- $\text{D}_6$ ): 4,47 (2Н, т,  $J = 8$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 4,95 (2Н, т,  $J = 8$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 44,1 и 63,42 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 141,1 (C<sub>5</sub>), 152,8 (C<sub>2</sub>), 162,8 (C<sub>4</sub>), 163,5 (C<sub>6</sub>) и его  $\sigma$ -комплекса IIa: 1,95 (4Н, м, 2 $\text{CH}_2$ ), 3,68 (4Н, м, 2 $\text{CH}_2$ ), 3,73 (2Н, т,  $J = 5$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 25,2 и 50,9 ( $\text{CH}_2$ )<sub>4</sub>, 51,6 и 57,4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 142,5 (C<sub>5</sub>), 156,7 (C<sub>2</sub>), 158,0 (C<sub>6</sub>), 160,3 (C<sub>4</sub>), позволяет сделать вывод о том, что присоединение нуклеофила кроме эффектов, связанных с переносом заряда на  $\pi$ -электронодефицитный гетероцикл, сопровождается значительным перераспределением структурных деформаций сопряженной трициклической системы. Изменения в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  при нуклеофильных ассоциативных процессах с участием моно- и бициклических структур имеют более простой характер [2, 3].