

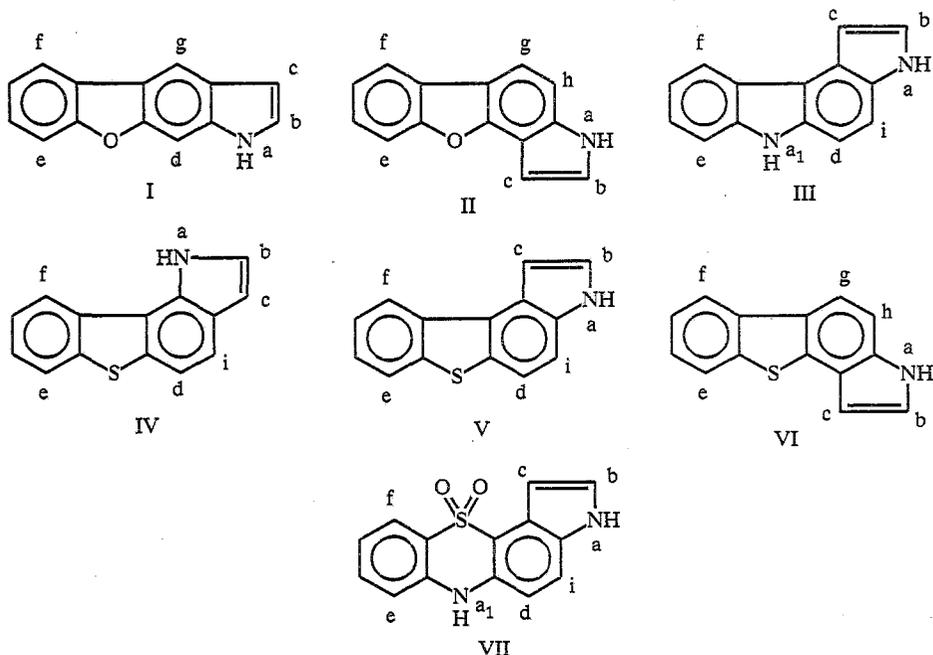
Л. Н. Курковская, Т. Е. Хоштария

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ПМР АЦЕТИЛИРОВАНИЯ
ИНДОЛОБЕНЗО[*b*]ФУРАНОВ, ИНДОЛОБЕНЗО[*b*]ТИОФЕНОВ,
ПИРРОЛОКАРБАЗОЛА И ПИРРОЛОФЕНОТИАЗИНДИОКСИДА
В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ—КРАФТСА**

Изучена реакционная способность новых гетероциклических систем индо-ло [5,6-*d*]-, индоло[5,4-*d*]бензо[*b*]фуранов, 3Н-пирроло[2,3-*c*]карбазола, индо-ло [7,6-*d*]-, индоло [4,5-*d*]-, индоло [5,4-*d*]бензо[*b*]тиофенов и 3Н-пирроло [2,3-*c*]-фенотиазин-11,11-диоксида в реакции ацетилирования по Фриделю—Крафтсу. Установлено, что в кислых средах указанные гетероциклы в основном подобно индолу образуют продукты димеризации, но в ряде случаев наблюдаются и некото-рые аномалии. Указанные закономерности установлены на основании детального изучения спектров ПМР продуктов реакции.

С целью изучения реакционной способности синтезированных нами ранее гетероциклических систем [1—5], наряду с уже рассмотренными методами ацетилирования [6—9], представлялось интересным изучить поведение некоторых из них в еще одной, довольно широко распространен-ной реакции — ацетилирования по Фриделю—Крафтсу [10—13].

В качестве модельных соединений были использованы гетероциклы приведенного ниже строения (положения, несущие атомы водорода, отмечены буквами, которые используются при обсуждении спектров ПМР):



В большинстве случаев в качестве ацилирующих агентов применяются галогенангидриды кислот, а в качестве катализатора — хлористый алюминий. Образующийся активный комплекс $[R-C^+=O][AlCl_4^-]$ взаимодействует по схеме электрофильного замещения с ароматическим соединением по атому, имеющему избыток электронной плотности.

Ацетилирование этих гетероциклов (I—VII) сопоставляется с превращениями индола, дибензофурана, карбазола, дибензотиофена и фенотиазина, как структурно родственных соединений. В этой связи кратко рассмотрим поведение индола и упомянутых трициклических систем в условиях реакции Фриделя—Крафтса.

Общеизвестно, что незамещенный индол в присутствии кислот Льюиса осмоляется, а 1,3-диацетилиндола не реагирует с хлористым ацетилом в присутствии хлористого алюминия [12]. Ацетилирование 1-ацетил-2,3-диметилиндола приводит к образованию 6-ацетилпроизводного [13], т. е. замещение идет в бензольное ядро. Известно также, что в достаточно кислой среде индол образует димеры и тримеры в зависимости от кислотности среды [14, 15]. Замещенный в одном из ядер дибензотиофен (так же, как и дибензофуран) при взаимодействии с хлористым ацетилом в присутствии хлористого алюминия ацетируется в уже замещенное бензольное ядро [16], что существенно отличается от поведения карбазола в аналогичных условиях. В случае замещенного в одном из ядер карбазола ацетилированию подвергается незамещенное бензольное ядро [17, 18]. Более детально ацилирование карбазола по Фриделю—Крафтсу изучено В. П. Лопатинским с сотрудниками [19].

Мы наблюдали полную аналогию поведения в условиях реакции Фриделя—Крафтса индолобензо[*b*]фуранов (I, II) и индолобензо[*b*]тиофенов (IV—VI), в отличие от пирролокарбазола III.

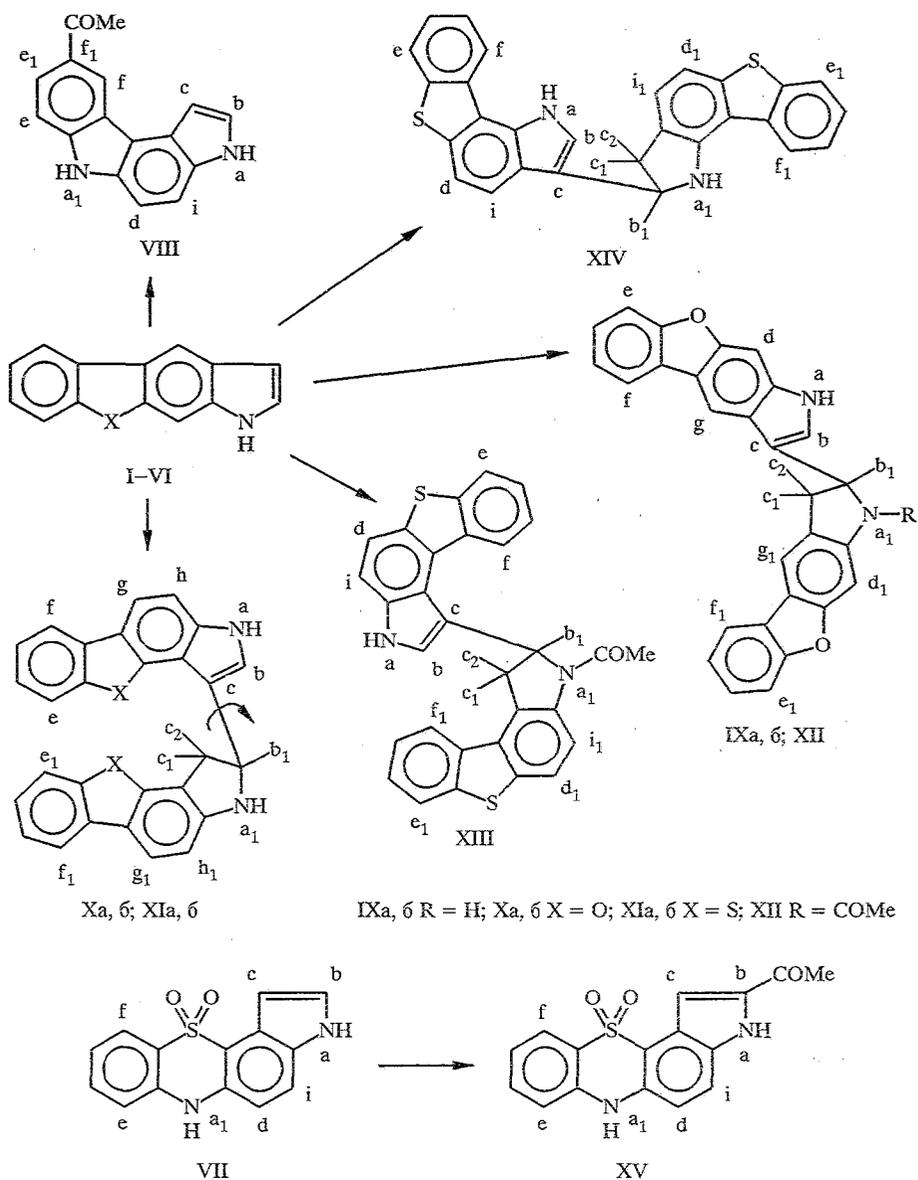
Отдельные представители синтезированных нами тетрациклических пирролсодержащих конденсированных систем индолобензо[*b*]фуранов, пирролокарбазолов, индолобензо[*b*]тиофенов и пирролофенотиазиндиоксидов, в отличие от дибензофурана, карбазола, дибензотиофена и фенотиазина, а также и индола, ведут себя по-разному в реакции Фриделя—Крафтса. Так, 3Н-пирроло[2,3-*c*]карбазол (III) в отличие от индола и карбазола довольно легко ацетируется при 0...5 °С в условиях реакции Фриделя—Крафтса, образуя продукт монозамещения VIII, в котором ацетильная группа находится в незамещенном бензольном ядре. Между тем индолобензо[*b*]фураны I, II и индоло[*b*]тиофены IV—VI образуют продукты димеризации исходных тетрациклических систем с незначительной примесью продуктов ацетилирования по атому азота индолиновой части молекулы димера. Очевидно, незамещенные гетероциклы I, II, IV—VI, подобно индолу [14, 15], легко протонируются в условиях реакции, в результате чего и имеет место образование соответствующего димера.

Необходимо отметить, что димеризация гетероцикла линейного строения I проходит значительно легче, чем в случае ангулярных изомеров II, IV—VI. По-видимому, здесь сказывается большая реакционная способность (легкость протонирования) первого из них, что подтверждено кинетическими исследованиями реакции азосочетания [20] и данными спектров ПМР (разные химические сдвиги β -положения в линейных и ангулярных изомерах) [1—5]. К тому же изомер линейного строения стерически более доступен, чем его ангулярный аналог.

3Н-Пирроло[2,3-*c*]фенотиазин-11,11-диоксид (VII), как и фенотиазин [21], легко вступает в реакцию Фриделя—Крафтса. Указанную реакцию проводили в условиях, описанных для формально сходного с ним (по наличию двух групп NH) 3Н-пирроло[2,3-*c*]карбазола (III). Однако, если в случае пирролокарбазола III ацетильная группа вступает в незамещенное бензольное кольцо, в 3Н-пирроло[2,3-*c*]фенотиазин-11,11-диоксиде (VII) ацетилированию подвергается α -положение пиррольного кольца.

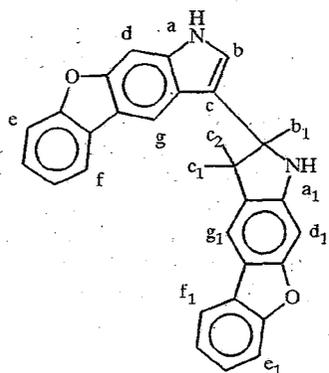
Осуществленные превращения могут быть представлены схемой 1:

Схема 1

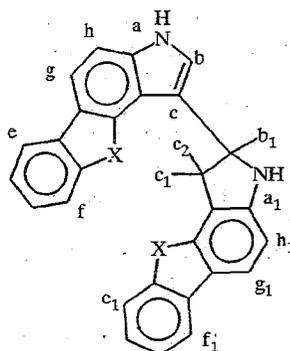


Следует отметить, что соединения IX, X, XI, по данным спектроскопии ПМР (табл. 1), образуются в виде смеси двух стереоизомеров. В зависимости от способа их получения, наряду с продуктами строения IXa, Xa, XIa образуются продукты IXб, Xб, XIб указанного ниже строения; причем количественное соотношение димеров IXa и IXб, Xa и Xб, XIa и XIб составляет 60 : 40, 50 : 50 и 50 : 50 соответственно.

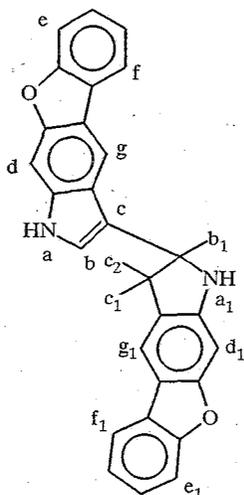
Экспериментально установлено, что изменение продолжительности реакции при прочих равных условиях значительно сказывается на соотношении геометрических форм образующихся димеров в случае гетероциклов линейного строения (IXa, б) и не влияет на соотношение димеров в случае гетероциклов угловарного строения (Xa, б и XIa, б). Так, при увеличении продолжительности реакции до 2,5...3 ч, в случае взаимодействия имеет место полное превращение стереоизомера IXб в изомер IXa (при ацилировании индоло [5,6-d]бензо[b]фурана (I) хлористым ацетилем в присутствии безводного хлористого алюминия). При этом однозначно доказывается образование незначительного количества продукта



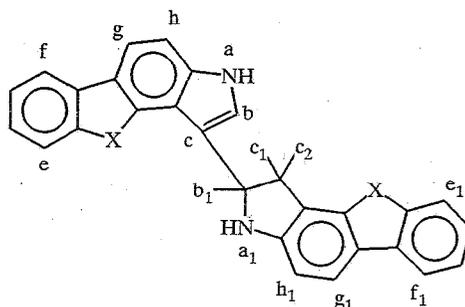
IXa



Xa X = O; XIa X = S



IXb



Xb X = O; XIb X = S

ацетилирования XII, в котором ацетильная группа находится при атоме азота гидрированной части молекулы. Увеличение продолжительности реакции в случае гетероциклов ангулярного строения (II и VI) не привело к сколько-нибудь существенному изменению вышеуказанных соотношений образующихся геометрических форм димеров Xa и Xб, XIa и XIб.

Строение синтезированных соединений доказано с использованием данных спектров ПМР, а в случае N-ацилпроизводных димеров XII, XIII подтверждено и данными масс-спектрометрии. УФ и ИК спектры не противоречат предлагаемым структурам.

Отсутствие в спектре ПМР соединения IXa сигнала протона «с» и смещение сигнала протона «b» (синглет) в более сильное поле по сравнению с исходным индоло[5,6-d]бензо[b]фураном (I) указывает на присутствие электронодонорной группы в положении 3 гетероцикла I. Смещение химического сдвига протона «b» в более сильное поле можно объяснить и пространственным строением димера IXa, предполагающим диамагнитный сдвиг от ароматических колец гидрированной части молекулы димера.

В спектре ПМР соединения IXб также отсутствует сигнал протона «с» и также имеет место смещение сигнала протона «b», только в отличие от соединения IXa сигнал этот еще более сдвинут в сторону сильных полей по сравнению с исходным индоло[5,6-d]бензо[b]фураном I. Разница в химических сдвигах одного и того же протона «b» в обоих изомерах IXa и IXб составляет $\Delta\delta = 0,5$ м. д.

Как было отмечено выше, сигнал протона «b» для соединения IXa представляет собой синглет, т. е. напряженность структуры приводит к выходу протона группы NH из плоскости молекулы (J_{ab} резко падает), тогда как в спектре ПМР соединения IXб эта константа спин-спиновой

взаимодействия (~ 2 Гц) наблюдается. Вследствие этого структура индольного фрагмента соединения IXб, по-видимому, более плоская и, следовательно, более напряженная по сравнению со структурой соединения IXа. Именно этим можно объяснить меньший выход соединения IXб. Вероятно, по той же причине увеличение продолжительности реакции благоприятствует переходу соединения IXб в стерически более выгодное IXа. На присутствие в молекуле соединения IX гидрированного пиррольного кольца указывает наличие сигналов протонов «с₁» и «с₂» (3,3 и 3,6 м. д. соответственно, с геминальной $J_{с1с2} = 15,0$ Гц) и протона «b₁» (5,4 м. д., с $J_{b1c1} = J_{b1c2} \approx 8,4$ Гц).

При ацетилировании индоло [5,4-*d*]бензо[*b*]фурана (II) и его структурного аналога — индоло [5,4-*d*]бензо[*b*]тиофена (VI) по Фриделю—Крафтсу также имеет место образование двух геометрических изомеров — димеров Xа и Xб (X = O) и XIа и XIб (X = S). В отличие от соединения IX, стереоизомеры каждого из указанных димеров образуются в соизмеримых количествах.

Пространственное расположение ангулярных димеров X и XI также говорит о сильном диамагнитном вкладе в химический сдвиг протона «b» кольцевых токов ароматических колец гидрированной части молекулы. В результате этого сигнал указанного протона в димерах X и XI находится в более сильных полях по сравнению с сигналом протона «b» в исходных гетероциклах II и VI (табл. 1). Отсутствие КССВ с протоном «b», вероятно, обусловлено одинаково сильной напряженностью структур Xа и Xб, а также XIа и XIб из-за взаимного влияния ангулярно конденсированных колец. Барьер вращения (см. схему 1) вокруг связи C₍₃₎—C₍₂₁₎ указанных изомеров Xа, б, XIа, б очень высок (разность сдвигов α -протонов «b» двух изомеров не меняется вплоть до температуры 120 °С). Очевидно, по этой же причине изменение продолжительности реакции не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на соотношение образующихся геометрических изомеров соединений X и XI в противоположность стереоизомерам IXа и IXб.

В спектре ПМР соединений X и XI отсутствует сигнал протонов «с», а в области сильных полей появляется сигнал протонов «с₁ и «с₂» (3,5 и 4,0, 3,5...4,0 м. д. соответственно, с $J_{с1с2} = 15,5$ Гц) и сигнал протона «b₁» (5,8 и 5,6 м. д. соответственно, с $J_{b1c1} = J_{b1c2} = 9,0$ Гц). Это указывает на замещение атома водорода в положении 3 индоло [5,4-*d*]бензо[*b*]фурана (II) и индоло [5,4-*d*]бензо[*b*]тиофена (VI) на аналогичные исходным гетероциклам II и VI тетрациклические системы, но с гидрированным пиррольным кольцом. Сигналы ароматических протонов для негидрированной части молекулы соединений IX, XI, XII близки к химическим сдвигам ароматических протонов циклов соединений I, II, VI (табл. 1).

Наблюдающиеся в спектре ПМР соединений IX, X, XI сигналы протонов «а» и «а₁» (10,7 и 5,9, 10,5 и 5,2, 11,3 и 6,3 м. д. соответственно) указывают на присутствие незамещенных NH групп. На наличие незамещенных NH групп в соединениях IX, X, XI указывают также и полосы поглощения при 3385 и 3430, 3380 и 3420, 3350 и 3415 см⁻¹, наблюдающиеся в ИК спектрах указанных димеров.

Сравнение УФ спектров димеров IX, X, XI с УФ спектрами индоло [5,6-*d*] (I), индоло [5,4-*d*]бензо[*b*]фуранов (II) и индоло [5,4-*d*]бензо[*b*]тиофена (VI), дибензофурана, дибензотиофена и индола показывает, что по количеству максимумов поглощения спектры указанных димеров внешне больше напоминают спектры исходных гетероциклов I, II, VI (табл. 2). Разница лишь в величине интенсивности поглощения. Определить молекулярную массу соединения IX, как и остальных незамещенных димеров X, XI, XIV, методом масс-спектрометрии не представлялось возможным. Во всех случаях регистрировались молекулярные ионы исходных индоло [5,6-*d*] (I), индоло [5,4-*d*]бензо[*b*]фуранов (II), индоло [7,6-*d*] (IV) и индоло [5,4-*d*]бензо[*b*]тиофенов (VI), возможно, вследствие деструкции димеров. Аналогичное явление наблюдалось и в случае димеров индола и его 2-метилзамещенного, которые при нагревании довольно легко распадаются на исходные индол или 2-метилиндол [4]. Определить молекулярную массу указанных димеров другими известными методами не представлялось возможным.

Таблица 1

Химические сдвиги (δ , м. д.) в спектрах соединений I—XVI
в ДМСО-D₆

Соединение	δ , м. д.										
	a	a ₁	b	b ₁	c	c ₁	c ₂	d	d ₁	e	e ₁
I*	10,3	—	7,36	—	6,59	—	—	7,55	—	7,50	—
II	11,4	—	~7,40	—	6,73	—	—	—	—	7,64	—
III*	10,0	10,2	7,39	—	7,00	—	—	7,23	—	7,42	—
IV	11,5	—	7,44	—	6,65	—	—	7,73	—	8,00	—
V*	10,6	—	7,54	—	7,22	—	—	7,62	—	7,94	—
VI*	10,6	—	~7,40	—	6,65	—	—	—	—	7,90	—
VII*	10,6	9,7	7,44	—	7,02	—	—	7,04	—	* ²	—
VIII* ⁴	10,5	11,5	7,08	—	7,45	—	—	7,29	—	7,53	7,95
IXa	10,7	5,9	6,73	~5,4	—	~3,3	~3,60	7,50	* ²	7,50	7,40
IXb* ³	—	—	6,25	—	—	—	—	—	—	—	—
Xa	10,5	5,2	6,80	~5,8	—	3,5	4,00	—	—	7,70	7,60
Xb* ³	—	—	6,70	—	—	—	—	—	—	—	—
XIa	11,3	6,3	6,91	~5,6	—	3,50	4,00	—	—	7,66	7,43
XIb* ³	—	—	6,76	—	—	—	—	—	—	—	—
XII* ⁴	11,0	—	7,10	6,10	—	3,30	3,97	7,50	8,38	* ²	* ²
XIII* ⁴	11,4	—	7,04	6,15	—	3,76	4,33	7,60	* ²	8,00	7,85
XIV	11,4	5,6	6,59	5,55	—	3,24	3,66	7,80	~7,5	7,98	7,85
XV* ⁴	11,9	10,4	—	—	7,95	—	—	7,27	—	7,27	—
XVI* ⁴	11,7	—	8,24	—	—	—	—	7,63	—	~7,50	—

Продолжение таблицы 1

Соединение	δ , м. д.							
	f	f ₁	g	g ₁	h	h ₁	i	i ₁
I*	8,01	—	8,15	—	—	—	—	—
II	7,98	—	7,72	—	7,31	—	—	—
III*	8,19	—	—	—	—	—	7,44	—
IV	8,73	—	—	—	—	—	7,55	—
V*	8,52	—	—	—	—	—	7,62	—
VI*	8,16	—	7,95	—	7,54	—	—	—
VII*	7,96	—	—	—	—	—	7,66	—
VIII* ⁴	8,79	—	—	—	—	—	7,52	—
IX* ³ _{a,b}	8,01	7,90	8,19	7,70	—	—	—	—
X* ³ _{a,b}	8,00	7,90	7,76	7,70	7,42	* ²	—	—
XI* ³ _{a,b}	7,98	7,79	7,99	7,91	7,49	* ²	—	—
XII* ⁴	8,70	8,27	~7,90	~7,90	—	—	—	—
XIII* ⁴	8,50	8,20	—	—	—	—	7,50	8,33
XIV	8,70	8,30	—	—	—	—	7,50	* ²
XV* ⁴	7,87	—	—	—	—	—	7,49	—
XVI* ⁴	8,02	—	8,79	—	—	—	—	—

* Спектр записан в ацетоне-D₆.*² Попадает в область сдвигов ароматических протонов 7,3...7,5 м. д.*³ Сдвиги сигналов обеих форм изомеров «а», «b», за исключением b-протона, близки между собой.*⁴ Для соединений VIII, XII, XIII, XV и XVI сдвиги протонов метильной группы равны: 2,16, 2,71, 2,21, 2,51, 2,15 м. д. соответственно.

Константы спин-спинового взаимодействия (J , Гц) в спектрах соединений I—XV (в ДМСО- D_6)

Соединение	КССВ, J , Гц
I	$J_{ac} = 2,0, J_{ab} = 2,2, J_{bc} = 3,1, {}^5J_{dc} \approx J_{dg} = 0,8$
II	$J_{ac} = 2,2, J_{bc} = 3,3, J_{ch} = 0,4, J_{gh} = 8,7$
III	$J_{ab} = 2,2, J_{ac} = 1,8, J_{bc} = 3,3, J_{ci} = 0,8, J_{di} = 8,9$
IV	$J_{ab} = 1,8, J_{ac} = 1,5, J_{bc} = 2,7, J_{di} = 8,2$
V	$J_{ac} = 1,9, J_{ab} = 2,2, J_{bc} = 3,0, J_{ci} = 0,5, J_{di} = 8,4$
VI	$J_{ab} = 2,4, J_{ac} = 2,1, J_{bc} = 3,0, J_{ch} = 0,8, J_{gh} = 8,7$
VII	$J_{ab} = 2,5, J_{ac} = 2,0, J_{bc} = 3,0, J_{di} = 8,7, {}^5J_{ci} = 0,9$
VIII	$J_{ac} = 2,2, J_{ab} = 2,5, J_{bc} = 3,3, J_{ci} = 0,5, J_{ci} = 0,5, J_{ee1} = 8,5, J_{ef} = 1,0, J_{e1f} = 1,6, J_{di} = 8,7$
IXa	$J_{b1c1} \approx J_{b1c2} = 8,4, J_{c1c2} = 15,0$
IXб	$J_{ab} = 2$
Xa	$J_{b1c1} \approx J_{b1c2} = 9,0, J_{c1c2} = 15,5$
XIa	$J_{b1c1} \approx J_{b1c2} = 9,0, J_{c1c2} = 15,5$
XII	J_{b1c2} (цисоид.) = 1, J_{b1c1} (трансид.) = 9,1
XIII	J_{b1c2} (цисоид.) = 2,0, J_{b1c1} (трансид.) = 9,0, $J_{c1c2} = 15,0$
XIV	$J_{b1c1} \approx J_{b1c2} = 8,7, J_{c1c2} = 15,3$
XV	$J_{ac} = 1,7, J_{di} = 8,8$

Структура соединения IX наряду со спектральными исследованиями была подтверждена встречным синтезом. В частности, при омылении N-ацилпроизводного димера XII, структура которого не вызывает сомнений, нами был выделен продукт, идентичный по свойствам димеру IX. Температура плавления проб смешения соединения IX, полученного различными путями, не дает депрессии.

В ПМР спектре соединения XII отсутствие сигнала протона «a1» и появление в области сильных полей характерного для группы CH_3 синглета при 2,2 м. д. говорит о присутствии ацетильной группы в молекуле димера XII. На присутствие ацетильной группы, причем у атома азота гидрированного пиррольного кольца димера XII, указывает также смещение сигнала протона «d1» в слабые поля (на ~0,9 м. д.) по сравнению с таковым в исходном цикле I (7,6 м. д.) вследствие анизотропного влияния карбонильной группы. Наличие в молекуле димера XII ацетильной группы приводит к уплощению молекулы или делает систему стерически более напряженной. Об этом свидетельствует изменение углов в гидрированной пиррольной части (см. изменение КССВ, табл. 1) и смещение сигнала протона «b» в слабые поля.

На наличие NH и C=O групп в соединении XII указывает одновременное присутствие полос поглощения в ИК спектре при 1640 см^{-1} (валентные колебания группы C=O) и при 3330 см^{-1} (валентные колебания группы NH).

Сравнение УФ спектра соединения XII со спектром поглощения незамещенного цикла I показывает, что, как и в случае синтезированного нами ранее N-ацилпроизводного индоло[5,6-d]бензо[b]фурана [10], УФ спектр N-ацилпроизводного димера XII отличается от УФ спектра исходного цикла I некоторым увеличением интенсивности и гипсохромным (особенно в коротковолновой части) сдвигом полос поглощения. Указанные изменения в спектре обусловлены созданием новой системы сопряжения, которую образует электрооакцепторная ацетильная группа у атома азота гидрированной части молекулы димера XII (рис. 1).

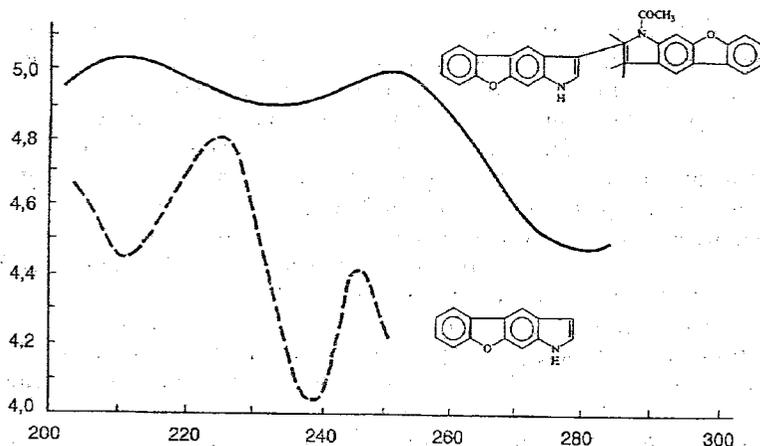
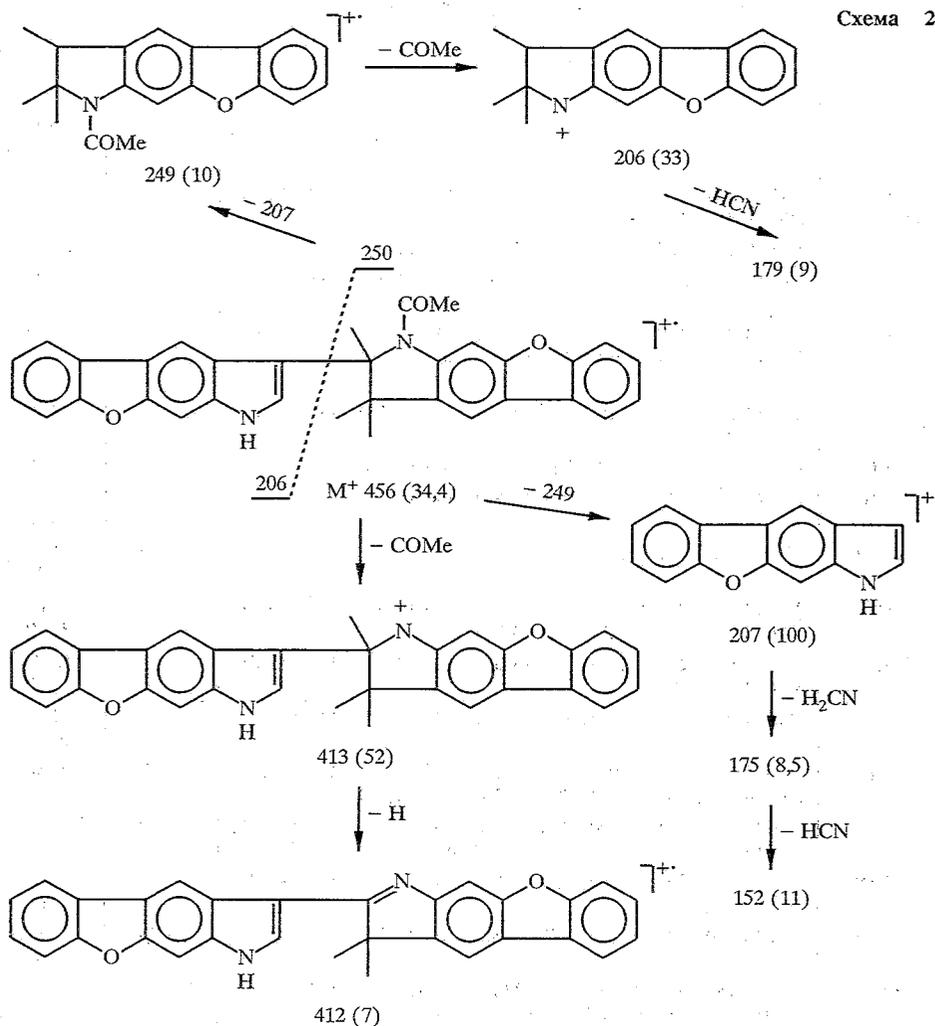


Рис. 1. УФ спектры поглощения соединений I и XII в этаноле

Строение димера XII было подтверждено с помощью масс-спектрометрии. Молекулярный ион соответствует рассчитанной молекулярной массе, а характер дальнейшей фрагментации молекулярного иона не противоречит предлагаемой структуре (схема 2).



Ввиду однотипности характера фрагментации молекулярных ионов соединений XII и XIII приводится фрагментация лишь соединения XII.

В спектре ПМР ацетилпирролокарбазола VIII (табл. 1) на замещение ацетильной группой атома водорода именно в положении «f1» бензольного ядра указывает наличие второго спектра типа АВ протонов «с» и «e1» с характерной *орто*-константой спин-спинового взаимодействия $J_{ee1} = 8,5$ Гц и отсутствие сигнала протона «f1». Смещение сигнала протона «f» (на 0,6 м. д.) в слабое поле по сравнению с сигналом соответствующего протона в незамещенном гетероцикле III ($\delta_f = 8,2$ м. д.) объясняется *орто*-расположением акцепторной группы относительно протона «f».

В ИК спектре соединения VIII полоса поглощения в области 1700 см^{-1} относится к валентным колебаниям группы C=O.

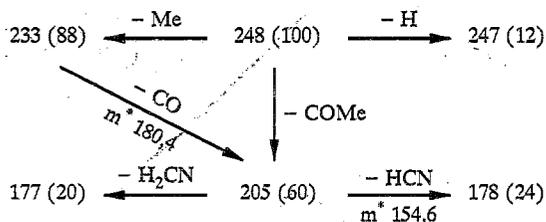
УФ спектр соединения VIII в отличие от спектра поглощения незамещенного гетероцикла III характеризуется двумя полосами поглощения: максимальной интенсивностью при 307 нм и умеренной интенсивности при 212 нм (табл. 2).

В масс-спектре соединения VIII максимальным является пик молекулярного иона $[M^+]$ 248. Дальнейшая фрагментация и некоторые процессы распада, подтвержденные метастабильными переходами, не противоречат предложенной структуре:

Таблица 2

УФ и ИК спектры соединений I—XVI

Соединение	УФ спектры, λ_{max} , нм (lg ϵ)	ИК спектр, см^{-1}	
		CO	NH
I	208 (4,50), 243 (4,70), 252 (4,80), 268 (4,15), 282 (4,08), 308 (4,41), 320 (4,43)	—	3410
II	250 (5,03), 297 (4,43), 301 (4,36), 315 (4,19)	—	3380
III	234 (4,47), 262 (4,22), 271 (4,10), 317 (4,30), 353 (3,75)	—	3400, 3430
IV	206 (4,29), 215 (4,29), 225 (4,34), 236 (4,39), 246 (4,50), 251 (4,56), 254 (3,99), 293 (3,97), 305 (4,09), 327 (3,83), 340 (3,79)	—	3490
V	213 (4,23), 248 (4,66), 255 (4,63), 286 (4,14), 303 (4,23), 321 (3,75)	—	3440
VI	217 (4,39), 252 (4,77), 285 (4,24), 303 (3,36)	—	3350
VII	213 (4,31), 270 (4,25), 304 (3,87), 340 (3,82)	—	3310, 3420
VIII	212 (4,54), 307 (4,71)	1700	3390, 3400
IX	202 (4,95), 211 (4,97), 226 (4,99), 245 (4,92), 253 (5,02), 274 (4,54), 282 (4,48), 325 (4,82)	—	3385, 3430
X	221 (4,68), 251 (4,75), 271 (4,34), 296 (4,34), 308 (4,33), 318 (4,31)	—	3380, 3420
XI	203 (5,24), 242 (5,32), 255 (5,39), 295 (4,98), 327 (4,69)	—	3350, 3415
XII	202 (5,00), 210 (5,02), 226 (4,98), 243 (4,93), 252 (5,00), 268 (4,62), 283 (4,52), 303 (4,78), 315 (4,98), 323 (4,90)	1640	3330
XIII	211 (5,10), 241 (5,38), 252 (5,32), 267 (5,15), 285 (4,96), 301 (4,73), 315 (4,86), 331 (4,76), 343 (4,73)	1650	3320
XIV	202 (5,07), 237 (5,09), 253 (5,05), 286 (4,48), 311 (4,42)	—	3355, 3460
XV	213 (4,29), 270 (4,27), 339 (3,83), 353 (3,72)	1726	3330, 3400
XVI	208,5 (5,17), 220 (5,26), 229 (5,28), 248 (5,41), 287 (4,91), 317 (5,17), 328 (5,16)	1640	3200



В спектре ПМР 2-ацетил-3Н-пирроло [2,3-*c*]фенотиазин-11,11-диоксида (XV) уширение соответствующих взаимодействующих сигналов и наличие малой константы спин-спинового взаимодействия ($^5J_{\text{Cl}}$) говорит о незанятости положения «с». Электроноакцепторные и анизотропные свойства заместителя вызывают соответствующие слабопольные смещения сигналов близлежащих групп (табл. 1).

В реакции Фриделя—Крафтса индоло [7,6-*d*]- (IV) и индоло [4,5-*d*]бензо [*b*]тиофены (V) ведут себя аналогично описанным выше индоло [5,6-*d*]- (I), индоло [5,4-*d*]бензо [*b*]фуранам (II) и индоло [5,4-*d*]бензо [*b*]тиофенам (VI). В обоих случаях образуются продукты димеризации (XIV, XIII соответственно) с незначительной примесью ацетилзамещенных димеров, причем ацетильная группа (в соединении XIII) также расположена у атома азота гидрированного пиррольного кольца.

К сожалению, ввиду сложности разделения образующихся продуктов и незначительности выходов, не во всех случаях удалось выделить продукты реакции в достаточных даже для аналитических целей количествах. Так, для соединения XIV нам удалось с незначительным выходом выделить только незамещенный димер; ацетилпроизводное регистрировали хроматографически. В случае же соединения XIII, наоборот, удалось выделить N-ацетильное производное, а незамещенный димер наблюдался хроматографически.

Естественно, ограничиваясь только отдельными спектральными данными, нельзя достоверно судить о поведении того или иного гетероцикла в рассматриваемой нами реакции. Тем не менее, интересующие нас характерные изменения протонов ацетильной группы, по данным спектра ПМР (а в ряде случаев УФ и ИК спектров), позволили нам сделать обобщающие выводы относительно строения продуктов реакции серусодержащих гетероциклов XIII, XIV в сравнении с кислородсодержащими гетероциклами IX, X, XII.

Так, например, отсутствие в спектре ПМР димера XIV сигнала протона «с» и появление в области сильных полей сигналов протонов «с₁» и «с₂» (при 3,7 и 3,2 м. д. соответственно, с $J_{\text{Clc}_2} = 15,3$ Гц) подобно спектрам соединений IX и X позволяет судить о замещении атома водорода в β -положении пиррольного кольца в соответствующих димерах гетероциклов IV и V, причем заместителем является аналогичный исходному гетероциклу тетрациклический фрагмент с гидрированным пиррольным кольцом. Наличие в спектре ПМР соединения XIV сигналов протонов «а» и «а₁» (при 11,4 и 5,6 м. д. соответственно) указывает на присутствие незамещенных NH групп в молекуле указанного димера.

Наличие в спектре ИК соединения XIV двух полос поглощения при 3355 и 3460 см^{-1} , характерных для валентных колебаний группы NH, также подтверждает выводы, сделанные на основании спектров ПМР.

Электронный спектр соединения XIV отличается от спектра незамещенного гетероцикла IV лишь некоторым повышением интенсивности полос (рис. 2).

Соединение XIII подобно соединению XII представляет N-ацилзамещенный димер, причем ацильная группа также находится у атома азота гидрированного пиррольного кольца, на что указывает отсутствие в спектре

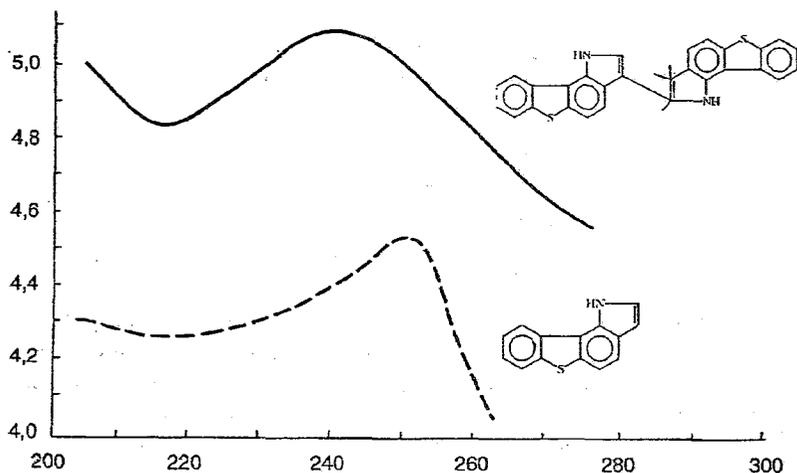


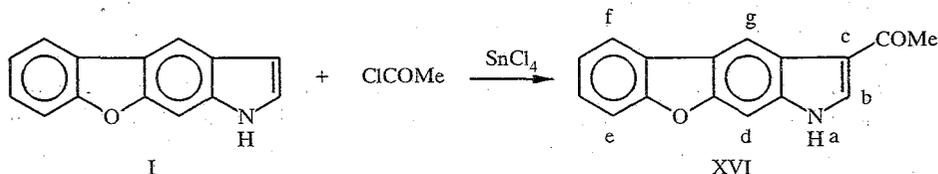
Рис. 2. УФ спектры поглощения соединений IV и XIV в этаноле

ПМР соединения XIII сигнала протона «a₁», появление в области сильных полей характерного для группы СН₃ синглета при 2,2 м. д., и значительное смещение сигнала протона «i» в слабые поля, обусловленное анизотропным влиянием карбонильной группы (табл. 1).

Наблюдающийся в УФ спектре соединения XIII наряду с гипсохромным сдвигом значительный гиперхромный эффект позволяет судить о создании новой системы сопряжения, обусловленной присутствием электроноакцепторной ацетильной группы в молекуле димера XIII, причем это влияние в данной системе выражено значительно сильнее, нежели в кислородсодержащем аналоге XII.

Наряду с вышеизложенным представлялось интересным изучить поведение указанных гетероциклов в реакции ацетилирования по Фриделю—Крафтсу при замене AlCl₃ на SnCl₄. В качестве исследуемого объекта был использован индоло [5,6-*d*]бензо [*b*]фуран I.

Синтез осуществлен по схеме:



Выбор гетероцикла именно линейного строения объясняется его большей, по сравнению с ангулярным изомером, реакционной способностью и большей склонностью к димеризации, как это было показано в случае с AlCl₃.

В ходе эксперимента было установлено, что использование в качестве катализатора более слабой кислоты Льюиса исключает образование димера. Получается ацетилпроизводное тетрациклической системы, в котором группа СОСН₃ находится у β-углеродного атома пиррольного кольца.

На замещение ацетильной группой атома водорода в β-положении пиррольного кольца указывает отсутствие в спектре ПМР соединения XVI сигнала протона «с» и появление в области сильных полей характерного для группы СН₃ синглета при 2,2 м. д. На присутствие ацетильной группы, причем именно у β-углеродного атома, указывает также смещение сигналов протонов «b» и «g» в слабые поля (на 0,8 и 0,6 м. д. соответственно) по сравнению с таковыми в исходном цикле I (7,4 и 8,2 м. д. соответственно).

На наличие групп NH и C=O в соединении XVI указывает одновременное присутствие полос поглощения в ИК спектре при 1640 (C=O) и 3200 см^{-1} (NH).

На основании экспериментального материала можно сделать некоторые обобщающие выводы.

1. Индолобензо[*b*]фураны и индолобензо[*b*]тиофены, подобно индолу в кислых средах при взаимодействии с хлористым ацетилом в присутствии безводного хлористого алюминия в условиях реакции Фриделя—Крафтса, в основном, образуют продукты димеризации.

2. Незамещенные димеры во всех рассматриваемых случаях образуются в виде смеси двух геометрических изомеров, причем процентное соотношение последних зависит от типа аннелирования пиррольного кольца относительно центрального гетероцикла и продолжительности реакции в случае димеров линейного строения.

3. N-Ацетилпроизводные, по-видимому, под влиянием пространственных факторов образуются только в виде одной геометрической формы.

4. В отличие от индолобензо[*b*]фуранов и индолобензо[*b*]тиофенов, 3Н-пирроло[2,3-*c*]карбазол (III) и 3Н-пирроло[2,3-*c*]фенотиазин-11,11-диоксид (VII) при взаимодействии с хлористым ацетилом в присутствии безводного хлористого алюминия ацетируются: в случае пирролокарбазола — в незамещенное бензольное кольцо, в случае пирролофенотиазиндиоксида — в α -положение пиррольного кольца гетероцикла VII.

5. Замена хлористого алюминия на SnCl_4 в условиях реакции Фриделя—Крафтса при взаимодействии индоло[5,6-*d*]бензо[*b*]фурана (I) с хлористым ацетилом приводит к замещению ацетильной группой атома водорода в β -положении пиррольного кольца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения в ультрафиолетовой области измерены в этаноле на приборе Spereord UV-vis. Измерения проводили в кюветах с толщиной слоя 1 см, приведены значения λ_{max} в нм и $\lg \epsilon$. ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 с призмами из NaCl и LiF (в вазелиновом масле). Спектры ПМР записаны в дейтерорастворителях на спектрометре WP-200 SY (200 МГц). Химические сдвиги измерены относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта с точностью до 0,01 м. д., КССВ — с точностью 0,1 Гц. Масс-спектр снят на приборе МХ-1303 с непосредственным вводом образца в ионный источник, ток эмиссии катода — 1,5 мкА, ионизирующее напряжение — 50 эВ. Очистку продуктов реакции и разделение изомеров проводили методами тонкослойной и колоночной хроматографии на силикагеле (100/400) в системе эфир—гексан, 1 : 4.

2'-(Индоло[5,6-*d*]бензо[*b*]фуран-3-ил)-2',3'-дигидроиндоло[5',6'*d*]бензо[*b*]фуран (IXa,б). Метод А. К 0,2 г (0,0015 моль) AlCl_3 в 2,5 мл хлористого метилена добавляют медленно по каплям при 0°C 0,12 мл (0,0015 моль) свежеперегнанного ацетилхлорида. Комплекс перемешивают 0,5 ч и при 0°C добавляют 0,1 г (0,0005 моль) индоло[5,6-*c*]бензо[*b*]фурана I, растворенного в 5 мл хлористого метилена. Перемешивают при 0°C 1 ч. Затем реакционную смесь разлагают водой, прибавляют незначительное количество HCl и экстрагируют этилацетатом. Экстракт тщательно промывают водой до нейтральной реакции и сушат. Продукт реакции очищают на колонке, заполненной силикагелем. Выделенный продукт, по данным спектра ПМР (табл. 1), представляет смесь двух изомерных форм IXa и IXб в соотношении 60 : 40. Выход смеси 15%. $T_{\text{пл}}$ изомера IXa 199...201°C. $T_{\text{пл}}$ изомера IXб 203...205°C. Найдено, %: С 81,0, Н 4,1, N 6,5. $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 81,2, Н 4,3, N 6,8.

Метод Б. К 0,2 г (0,0015 моль) AlCl_3 в 2,5 мл хлористого метилена добавляют медленно по каплям при 0°C 0,12 мл (0,0015 моль) свежеперегнанного ацетилхлорида. Комплекс перемешивают 0,5 ч и при 0°C добавляют 0,1 г (0,0005 моль) соединения I, растворенного в 5 мл хлористого метилена. Перемешивают при 0°C 1 ч, а затем при комнатной температуре еще 2 ч. Реакционную смесь обрабатывают аналогично метода А. После очистки на колонке с силикагелем выделено два

продукта: IXa и XII. Выход соединения XII 3%, $T_{пл}$ 195...197 °С. Найдено, %: С 78,9, Н 4,2, N 6,3. $C_{30}H_{20}N_2O_3$. Вычислено, %: С 78,9, Н 4,4, N 6,1.

9-Ацетил-3Н-пирроло[2,3-с]карбазол (VIII) получают по методу А из 3Н-пирроло[2,3-с]карбазола (III) аналогично соединению VIII. Выход 63%. $T_{пл}$ 290...291 °С. Найдено, %: С 77,2, Н 5,1, N 11,1. $C_{16}H_{12}N_2O$. Вычислено, %: С 77,4, Н 4,8, N 11,3.

2'-(Индоло[5,4-*d*]бензо[*b*]фуран-3-ил)-2',3'-дигидроиндоло[5',4'*d*]бензо[*b*]фуран (Ха,б) получают методом А из индоло[5,4-*d*]бензо[*b*]фурана II аналогично синтезу соединения IX. Выход смеси 17%. Соотношение изомеров Ха и Хб — 50 : 50. $T_{пл}$ изомера Ха 236...238 °С. $T_{пл}$ изомера Хб 241...243 °С. Найдено, %: С 81,3, Н 4,5, N 6,6. $C_{28}H_{18}N_2O_2$. Вычислено, %: С 81,2, Н 4,3, N 6,8. Изменение условий реакции (метод Б) не сказывается на соотношении изомеров Ха и Хб.

2'-(Индоло[5,4-*d*]бензо[*b*]тиофен-3-ил)-2',3'-дигидроиндоло[5',4'*d*]бензо[*b*]тиофен (XIa,б) получают методом А из индоло[5,4-*d*]бензо[*b*]тиофена (VI) аналогично соединению IX. Выход смеси 25%. Соотношение изомеров XIa и XIб — 50 : 50. $T_{пл}$ изомера XIa 231...233 °С. $T_{пл}$ изомера XIб 242...244 °С. Найдено, %: С 75,5, Н 4,3, N 6,5, S 14,1. $C_{28}H_{18}N_2S_2$. Вычислено, %: С 75,3, Н 4,0, N 6,3, S 14,3. Изменение условий реакции (метод Б) не сказывается на соотношении изомеров XIa и XIб.

2'-(Индоло[4,5-*d*]бензо[*b*]тиофен-3-ил)-1'-ацетил-2',3'-дигидроиндоло[4,5-*d*]бензо[*b*]тиофен (XIII) получают методом Б из индоло[4,5-*d*]бензо[*b*]тиофена (V) аналогично соединению IX. Выход 20%. $T_{пл}$ 326...328 °С. Найдено, %: С 74,0, Н 4,1, N 5,8, S 13,3. $C_{30}H_{20}N_2OS_2$. Вычислено, %: С 73,8, Н 4,1, N 5,7, S 13,1.

2'-(Индоло[7,6-*d*]бензо[*b*]тиофен-3-ил)-2',3'-дигидроиндоло[7,6-*d*]бензо[*b*]тиофен (XIV) получают методом Б из индоло[7,6-*d*]бензо[*b*]тиофена (IV) аналогично соединению IX. Выход смеси 25%. $T_{пл}$ 205...207 °С. Найдено, %: С 75,3, Н 4,2, N 6,1, S 14,0. $C_{28}H_{18}N_2S_2$. Вычислено, %: С 75,3, Н 4,0, N 6,3, S 14,3.

2-Ацетил-3Н-пирроло[2,3-с]фенотиазин-11,11-диоксид (XV) получают методом Б из 3Н-пирроло[2,3-с]фенотиазин-11,11-диоксида (VII) аналогично соединению IX. Выход 19%. $T_{пл}$ 274...276 °С. Найдено, %: С 61,6, Н 3,8, N 8,8, S 10,1. $C_{16}H_{12}N_2O_3S$. Вычислено, %: С 61,5, Н 3,8, N 8,9, S 10,3.

2-Ацетилиндоло[5,6-*d*]бензо[*b*]фуран (XVI). К 0,8 г (0,003 моль) $SnCl_4$ в 5 мл хлористого метилена добавляют медленно по каплям при 0°С 0,024 мл (0,003 моль) ацетилхлорида. Комплекс перемешивают 0,5 ч и при 0°С, добавляют 0,2 г (0,001 моль) индоло[5,6-*d*]бензо[*b*]фурана I, растворенного в хлористом метилене. Перемешивание продолжают при указанной температуре 1 ч. Реакционную смесь разлагают водой, добавляют 0,1 мл HCl и экстрагируют этилацетатом. Продукт XVI очищают на колонке, заполненной силикагелем. Выход 42%. $T_{пл}$ 312...314 °С. Найдено, %: С 77,3, Н 4,7, N 5,7. $C_{16}H_{11}NO_2$. Вычислено, %: С 77,1, Н 4,4, N 5,6.

Данные ПМР, УФ и ИК спектров приведены в табл. 1 и 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хоштария Т. Е., Кахабришвили М. Л., Курковская Л. Н., Суворов Н. Н. // ХГС. — 1984. — № 10. — С. 1366.
2. Хоштария Т. Е., Курковская Л. Н., Кулешова Л. Н., Суворов Н. Н. // ХГС. — 1985. — № 12. — С. 236.
3. Хоштария Т. Е., Кахабришвили М. Л., Сихарулидзе М. И., Курковская Л. Н., Суворов Н. Н. // ХГС. — 1985. — № 5. — С. 631.
4. Хоштария Т. Е., Палавандишвили Г. А., Курковская Л. Н., Суворов Н. Н. // ХГС. — 1981. — № 12. — С. 1637.
5. Хоштария Т. Е., Кинцурашвили Л. А., Курковская Л. Н., Суворов Н. Н. // ХГС. — 1980. — № 2. — С. 203.
6. Хоштария Т. Е., Кинцурашвили Л. А., Курковская Л. Н., Суворов Н. Н. // Сообщ. АН ГССР. — 1984. — Т. 115. — С. 321.
7. Хоштария Т. Е., Кинцурашвили Л. А., Курковская Л. Н., Суворов Н. Н. // Сообщ. АН ГССР. — 1984. — Т. 116. — С. 341.
8. Хоштария Т. Е., Палавандишвили Г. А., Сихарулидзе М. И., Курковская Л. Н., Суворов Н. Н. // ХГС. — 1984. — № 10. — С. 1335.
9. Хоштария Т. Е., Кахабришвили М. Л., Сихарулидзе М. И., Курковская Л. Н., Суворов Н. Н. // ХГС. — 1985. — № 3. — С. 355.
10. Gore P. H. // Acylation and related reaction. — New York; London; Intersci. Publ., 1964. — P. 1. (Friedel-Crafts and related reactions, vol. 3).

11. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии. — М.: Химия. — 1976. — С. 428.
12. Мосина Г. С. Дис. ... канд. хим. наук. — М., 1970. — 128 с.
13. Caudion W. I., Hook W. H., Plant S. G. P. // J. Chem. Soc. — 1947. — P. 1631.
14. Hodson H. F., Smith G. F. // J. Chem. Soc. — 1957. — P. 3544.
15. Smith G. F. — N. Y.: Acad. Press., 1963. — Vol. 2. — P. 287.
16. Gilman H. // J. Chem. Soc. — 1939. — P. 3149.
17. Plant S. G. P. // J. Chem. Soc. — 1935. — P. 741.
18. Plant S. G. P. // J. Chem. Soc. — 1934. — P. 1142.
19. Лопатинский В. П., Сироткина Е. Е. // Изв. Томск. политехн. института им. С. М. Кирова. — Свердловск: Metallurgizdat, 1964. — Т. 126. — С. 62.
20. Генкина Н. К., Курковская Л. Н., Хоштария Т. Е., Суворов Н. Н. // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — С. 256.

Грузинский технический университет,
Тбилиси 380075

Поступило в редакцию 12.06.95

Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева,
Москва 125047
