

Присутствие в спектрах ПМР* соединения V сигналов при 10,3 (NH гидразона, с), 11,73 (д, NH пиррола), 7,11 (д, $J_{13} = 2,4$ Гц, 3-Н), 7,02 (д, $J_{56} = 8,4$ Гц, 5-Н) и 7,14 м. д. (д, 6-Н) подтверждает наличие хлора в положении 4.

Индолизацией гидразона V, которая сопровождается сильным осмолением, удалось получить 4-хлорпирролоиндол VII. Так, к раствору 1 г (3 ммоль) гидразона V в 50 мл этанола добавляют несколько капель конц. H_2SO_4 и кипятят 25 ч, упаривают до 20 мл и разбавляют водой, осадок отфильтровывают и хроматографируют на колонке с силикагелем. Из фракции с $R_f 0,48$ (бензол—эфир, 5 : 1) выделяют 0,07 г (8%) белых кристаллов 4-хлор-2,7-диэтоксикарбонил-1Н,6Н-пирроло[3,2-*g*]индола (VII), M^+ 334/336, $T_{пл}$ 270...272 °С. ИК спектр (ваз. масло): 3350, 3290 (NH), 1720, 1690 cm^{-1} (СО сл. эфир). УФ спектр (этанол, λ_{max} (lg ϵ): 208 (4,4), 270 (4,53), 385 нм (3,95).

В спектре ПМР несимметричного пирролоиндола VII наблюдаются два набора сигналов протонов пиррольных колец: 11,86 и 11,65 (NH), 1,39 и 1,34 (CH_3CH_2); 4,40 и 4,35 м. д. (CH_3CH_2). Сигнал протона 5-Н проявляется в виде сигнала при 7,37 м. д.

Схемы фрагментации молекулярных ионов соединений V и VII под действием электронного удара не противоречат предложенным структурам.

Данные элементного анализа соединений V и VII соответствуют расчетным.

* Авторы выражают благодарность зав. кафедрой органической химии и химии ВМС Дюссельдорфского университета им. Генриха Гейне проф. Гюнтеру Вульффу за предоставленную возможность снять спектры ПМР соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Katti H. A., Siddappa S. // Ind. J. Chem. — 1983. — Vol. 22B. — P. 1205.

И. Ш. Чикваидзе, Ш. А. Самсония, Н. Л. Таргамадзе,
Н. Ш. Ломадзе

Тбилисский государственный университет,
Республика Грузия, Тбилиси 380028

Поступило в редакцию 05.07.94

НЕОЖИДАННАЯ МИГРАЦИЯ БЕНЗИЛЬНОЙ ГРУППЫ В N-БЕНЗИЛИНДОЛАХ

При попытке синтеза N-бензильных производных некоторых 2-фенилин-
долов мы обнаружили неожиданную миграцию бензильной группы.

При нагревании гидразонов VII—XII или смеси N-бензилфенилгидрази-
на и метилкетонов I—VI в полифосфорной кислоте кроме ожидаемых
N-бензилпроизводных XIII—XVIII образуются продукты отщепления
(соединения XIX—XXIV) и миграции бензильной группы (соединения
XXV—XXX).

Установлено (хроматографический контроль), что во всех случаях
бензильная группа отщепляется при 50...60 °С, а перегруппировка проходит
при более высокой температуре — 90...110 °С.

