

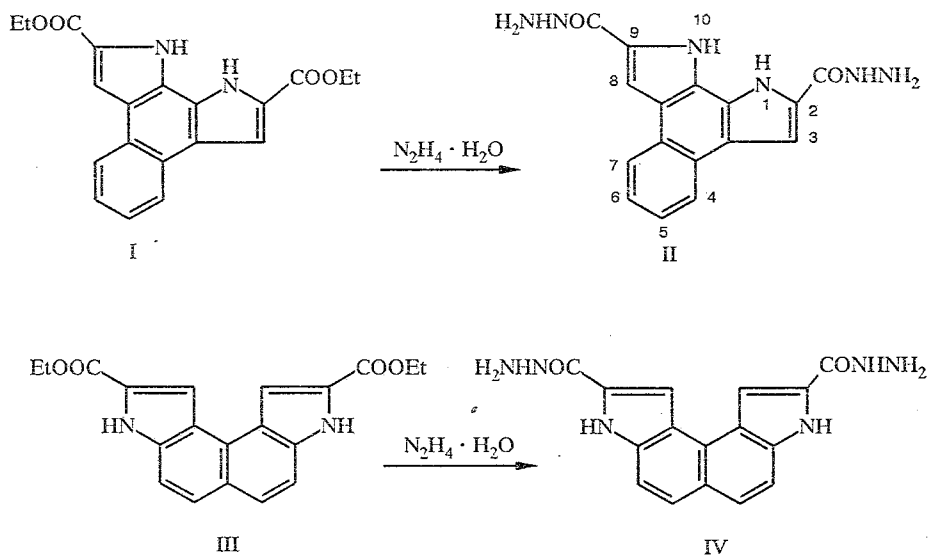
Ш. А. Самсония, М. В. Трапаидзе, Н. А. Купрашвили,
Н. Ш. Самсония, Н. Н. Суворов

БИСИНДОЛЫ

34*. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИГИДРАЗИДОВ В РЯДУ БЕНЗО[*e*]ПИРРОЛО[3,8-*g*]ИНДОЛА И ИНДОЛО[4,5-*e*]ИНДОЛА

Получены 2,9-ди(карбогидразид)-1Н,10Н-бензо[*e*]пирроло[3,2-*g*]индол и 2,9-ди(карбогидразид)-3Н,8Н-индоло[4,5-*e*]индол. Проведена реакция нитрирования дигидразидов. Полученные ацилазиды не претерпевают перегруппировку Курциуса.

В настоящей работе описывается синтез дигидразидов полученных нами ранее дикислот 1Н,10Н-бензо[*e*]пирроло[3,2-*g*]индола [2] и 3Н,8Н-индоло[4,5-*e*]индола [3]. 2,9-Ди(карбогидразид)-1Н,10Н-бензо[*e*]пирроло[3,2-*g*]индол (II) и 2,9-ди(карбогидразид)-3Н,8Н-индоло[4,5-*e*]индол (IV) были получены из 2,9-диэтоксикарбонил-1Н,10Н-бензо[*e*]пирроло[3,2-*g*]индола (I) и 2,9-диэтоксикарбонил-3Н,8Н-индоло[4,5-*e*]индола (III) при кипячении в 2-пропаноле с гидразингидратом.



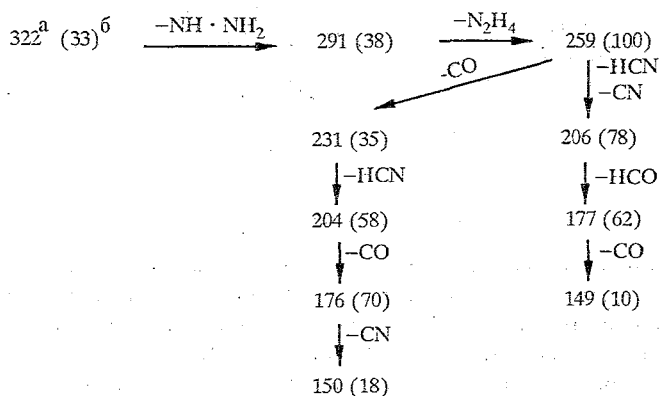
В спектрах ПМР соединений II и IV сигналы протонов индольной группы NH проявляются при 11,65 и 11,78 м. д. соответственно. В спектре соединения II сигналы в виде дублета дублетов при 8,10 и 7,45 м. д. принадлежат протонам 4-Н, 7-Н и 5-Н, 6-Н (соответственно $J_{4,5} = 6,21$, $J_{4,6} = 3,29$ Гц), а в спектре соединения IV протоны нафталинового ядра проявляются в виде дублетов при 7,52 (4-Н, 7-Н) и 7,69 м. д. (5-Н, 6-Н), $J_{4,5} = 8,77$ Гц. Протоны гидразидной группы проявляются в виде широких сигналов при 9,55 (NH) (соединение II), 9,49 (соединение IV) и 4,41 (NH₂) (соединение II), 4,45 м. д. (соединение IV).

* Сообщение 33 см. [1].

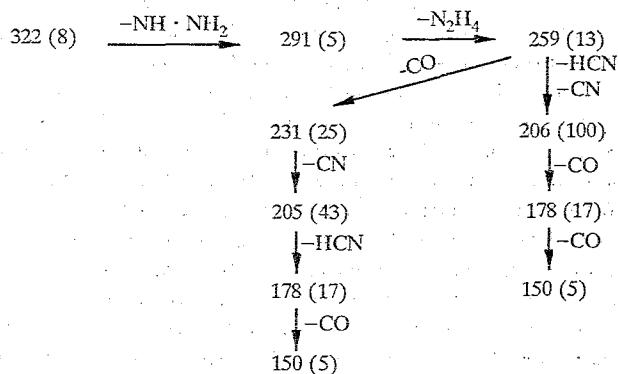
В масс-спектрах соединений II и IV на ранних стадиях фрагментации наблюдается простой разрыв у карбонильной группы и отрыв частицы NHNH_2 , затем происходит элиминирование молекулы гидразина. Образовавшийся осколочный ион с m/z 259 дает пик максимальной интенсивности в спектре соединения II, а в спектре соединения IV максимальным является пик иона с m/z 206, образование которого возможно при одновременном отрыве частиц HCN и CN от иона с m/z 259.

Предполагаемые схемы распада можно представить следующим образом:

Соединение II



Соединение IV

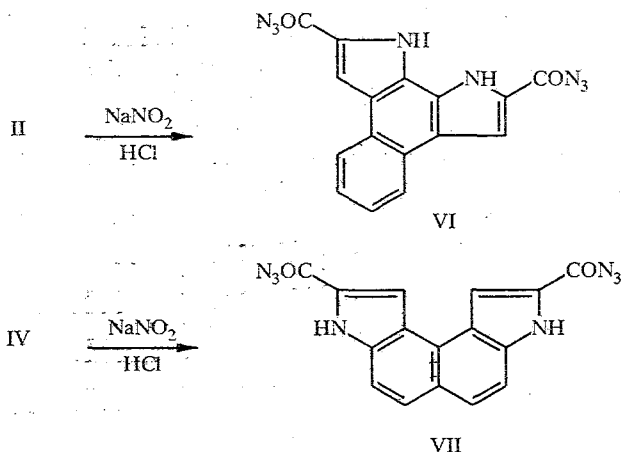


Здесь и далее: а — m/z , б — интенсивность в % к максимальному пику.

Проведена реакция нитрозирования дигидразидов II и IV в разных условиях. В известных для гидразида 3-индолкарбоновой кислоты [4] условиях нитрозирования дигидразида II в уксусной кислоте происходит ацетилирование гидразинной группы NH_2 и образуется 2,9-ди(N-ацетилкарбогидразид)-1H,10H-бензо[e]пирроло[3,2-g]индол (V), который из-за плохой растворимости дальше не нитрозируется.

Поэтому с целью получения азидов нитрозирование соединений II и IV проводили с применением конц. HCl . Синтезированы 2,9-ди(азидазид)-1H,10H-бензо[e]пирроло[3,2-g]индол (VI) и 2,9-ди(азидазид)-3H,8H-индола[4,5-e]индол (VII).

При проведении перегруппировки Курциуса диазидазидов VI и VII в различных растворителях в атмосфере инертных газов были выделены неидентифицируемые вещества.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

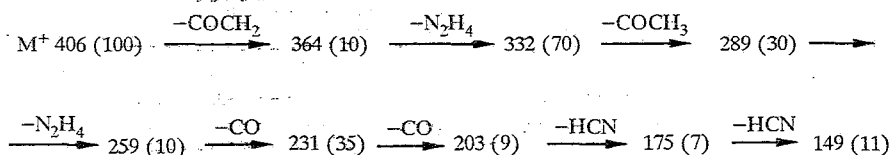
Контроль за ходом реакции и чистотой соединений проводили на Silufol UV-254. В качестве сорбента применяли силикагель с размерами частиц 100...250 мкм. ИК спектры регистрировали на приборе UR-20 (в вазелиновом масле), УФ спектры — на спектрофотометре Spccord (в этаноле), спектры ПМР сняты на спектрометрах CFT-20 (Varian) (80 МГц) и WP-20 SI (200 МГц), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры сняты на хромато-масс-спектрометре R-10-10B MERMAG'S при энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

Данные элементного анализа на С, II, N соответствуют вычисленным.

2,9-Ди(карбогидразид)-1Н,10Н-бензо[е]пирроло[3,2-*g*]индол (II, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2$). Суспензию 0,2 г (0,6 ммоль) 2,9-диэтоксикарбонил-1Н,10Н-бензо[е]пирроло[3,2-*g*]индола (I) в 20 мл пропанола-2 нагревают и добавляют 10 мл гидразингидрата, кипятят 3 ч, охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают пропанолом-2, эфиром и сушат. Получают 0,17 г (85%) кристаллического вещества кремового цвета. $T_{\text{пл}}$ 403 °С (с разл.) R_f 0,66 (этанол—аммиак, 10 : 1). ИК спектр: 3430 (NH_2), 3250...3280 (NH гидразина), 3330 (NH индола), 1610, 1670 ($\text{C}=\text{O}$, амидная полоса I), 1510, 1580 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$, амидная полоса II), УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ): 227 (3,16), 238 (3,25), 255 (3,21), 270 (3,32), 282 (3,31), 345 (3,25), 355 нм (3,24). Спектр ПМР (в ДМСО- D_6): 11,66 (2H, ш. с, 1- и 10-H), 9,55 (2H, ш. с, NH гидразидн.), 8,10 (2H, д. д, 4- и 7-H), 7,68 (2H, с, 3- и 8-H), 7,45 (2H, д. д, 5- и 6-H), 4,41 м. д. (4H, ш. с, NH_2), $J_{4,5} = 6,21$, $J_{4,6} = 3,29$ Гц. M^+ 322.

2,9-Ди(карбогидразид)-3Н,8Н-индоло[4,5-*e*]индол (IV, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2$) получают аналогично соединению II из 1 г (3 ммоль) 2,9-диэтоксикарбонил-3Н,8Н-индоло[4,5-*e*]индола (III) и 20 мл гидразингидрата в 50 мл пропанола-2. Фильтруют в горячем состоянии, промывают пропанолом-2, эфиром и сушат. Выход 0,9 г (85%). $T_{\text{пл}}$ 330 °С (с разл.). ИК спектр: 3100...3300 ($\text{N}-\text{H}$ индолян. и гидразид.), 3430 (NH_2), 1610, 1640 ($\text{C}=\text{O}$, амидная полоса I), 1530, 1570 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$, амидная полоса II). Спектр ПМР (в ДМСО- D_6): 11,78 (2H, ш. с, 3- и 8-H), 9,49 (2H, ш. с, NH гидразидн.), 8,00 (2H, с, 1- и 10-H), 7,69 (2H, д, 5- и 6-H), 7,52 (2H, д, 4- и 7-H), 4,45 м. д. (4H, ш. с, NH_2), $J_{4,5} = 6,77$ Гц. M^+ 322.

2,9-Ди(ацетилкарбогидразид)-1Н,10Н-бензо[е]пирроло[3,2-*g*]индол (V, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4$) получают кипячением 0,1 г (0,3 ммоль) соединения II в уксусной кислоте в течение 2 ч. Осадок отфильтровывают, промывают водой до pH 7 и сушат. Выход 0,1 г (77%). $T_{\text{пл}}$ 365 °С (с разл.). R_f 0,67 (этанол). ИК спектр: 3335, 3265 ($\text{N}-\text{H}$), 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 1540 cm^{-1} (амидная полоса II). УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ): 207 (4,03), 238 (4,04), 270 (4,06), 282 (4,09), 357 (4,09), 397 нм (4,02). Спектр ПМР (в ДМСО- D_6): 11,7 (2H, ш. с, 1- и 10H), 10,13 (2H, ш. с, $\text{NH}\alpha$), 9,76 (2H, ш. с, $\text{NH}\beta$), 8,13 (2H, д. д, 4- и 7-H), 7,49 (2H, д. д, 5- и 6-H), 1,96 м. д. (6H, с, CH_3), $J_{4,5} = 5,84$, $J_{4,6} = 2,93$ Гц. M^+ 406. Схема распада:



2,9-Ди(ацилазид)-1Н,10Н-бензо[е]пирроло[3,2-*g*]индол (VI, C₁₆H₈N₈O₂). Медленно приливают к 0,2 г (0,6 ммоль) соединения II смесь 20 мл конц. HCl и 5 мл воды, перемешивают 15 мин, охлаждают до 0...-5 °С, добавляют по каплям раствор 0,2 г (3 ммоль) NaNO₂ в 2 мл воды и интенсивно перемешивают 1 ч. Осадок быстро отфильтровывают, промывают водой до pH 7 и сушат в вакууме. Получают 0,16 г (82%) соединения VI, которое хроматографируют на колонке, элюируя бензолом. Соединение VI представляет собой кристаллы желтого цвета. T_{пл} 146...147 °С (со взрывом). R_f 0,60 (бензол—ацетон, 7 : 1). ИК спектр: 3310, 3290 пл. (N—H), 2140 (—C≡N), 1660, 1700 см⁻¹ (C=O). Спектр ПМР (в CDCl₃): 10,83 (2H, ш. с, 1- и 10-Н), 8,05 (2H, уш. с, 4- и 7-Н), 7,65 (2H, уш. с, 5- и 6-Н), 7,48 м. д. (2H, уш. с, 3- и 8-Н).

2,9-Ди(ацилазид)-3Н,8Н-индоло[4,5-*e*]индол (VII, C₁₆H₈N₈O₂). Получают аналогично соединению VI из 0,1 г (0,3 ммоль) соединения IV и смеси 10 мл конц. HCl и 1 мл H₂O, добавляя 0,1 г (1,5 ммоль) NaNO₂ в 1 мл H₂O. Выход 0,1 г (60%). T_{пл} 180 °С (со взрывом). ИК спектр: 3300 (NH), 1600, 1650 (C=O), 2130 см⁻¹ (—C≡N).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсония Ш. А., Овсянникова Н. Н., Суворов Н. Н. // ХГС. — 1994. — № 1. — С. 40.
2. Самсония Ш. А., Трапидзе М. В., Купрашвили Н. А., Колесников А. М., Суворов Н. Н. // ХГС. — 1985. — № 9. — С. 1222.
3. Самсония Ш. А., Трапидзе М. В., Долидзе С. В., Эсакия Н. А., Суворов Н. Н., Колесников А. М., Михайленко Ф. А. // ХГС. — 1984. — № 3. — С. 352.
4. Суворов Н. Н., Вележева В. С., Ярош А. Н., Ерофеев Ю. В., Козик Т. Н. // ХГС. — 1975. — № 8. — С. 1099.

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахишвили, Тбилиси 380028

Поступило в редакцию 06.06.94