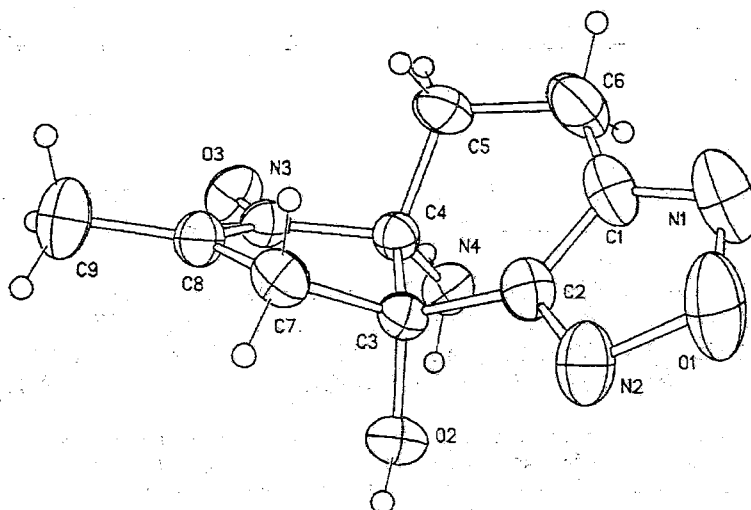


В. А. Самсонов, Л. Б. Володарский, И. Ю. Багрянская,
Ю. В. Гатилов, К. Э. Лакман

ОБРАЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛА И 1-ГИДРОКСИИНДОЛА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 4-ОКСО-5-ГИДРОКСИМИНО-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОБЕНЗОФУРАЗАНА И -ТЕТРАГИДРОБЕНЗОФУРОКСАНА С ЕНАМИНАМИ

При взаимодействии 4-оксо-5-гидроксимино-4,5,6,7-тетрагидробензофуразана и -тетрагидробензофуроксана с енаминами образуются производные N-оксидов тетрагидропирроло[2,3-*e*]бензофуразана. При действии кислот на эти соединения наблюдается образование производных индола и 1-гидроксииндола, аннелированных с фуразановыми и фурооксановыми циклами.

Реакция изонитрозокетонов в присутствии аммиака с кетонами либо с кетиминами известна давно и используется для синтеза 2Н-имидазолов [1, 2]. Изучая свойства описанных нами недавно 4-оксо-5-гидроксимино-4,5,6,7-тетрагидробензофуразана (I) и 4-оксо-5-гидроксимино-4,5,6,7-тетрагидробензофуроксана (II) [3], мы обнаружили, что они легко реагируют с ацетоном в присутствии аммиака при комнатной температуре с образованием бесцветных кристаллических соединений (IIIа и IVа), имеющих строение, отличное от 2Н-имидазола. УФ спектры полученных продуктов близки к УФ спектрам исходных изонитрозокетонов (табл. 1, ср. [3]). В спектрах ПМР соединений IIIа и IVа наблюдаются сигналы протонов метильной группы в виде синглета при 1,89, сигналы при 1,6...3,1 в виде сложного мультиплета, которые можно отнести к протонам циклогексанового кольца, а также сигналы в области 6,70 (для IIIа) и 6,81 м. д. (для IVа) протонов гидроксильных групп, которые исчезают при добавлении CD₃OD. Их спектры ЯМР ¹³C имеют сигналы *sp*²-гибридизованных атомов углерода при 156,5, 152,0, 134,9 для IIIа и 160,0, 112,6, 135,4 м. д. для IVа. Сигналы при 69,9 и 70,8 можно отнести к *sp*³-гибридизованному атому углерода, связанному с гидроксильной группой, а сигналы в области 88,7 м. д. — к *sp*³-гибридизованному атому углерода, связанному с аминогруппой. Сигналы атомов углерода групп CH₂ находятся при 16,3, 30,0, 42,5 м. д. для соединения IIIа и при 16,3, 29,3, 41,8 м. д. для соединения IVа, а метильных групп — при 12,6 и 12,8 м. д. В масс-спектрах продуктов IIIа и IVа имеются пики молекулярных ионов M⁺ 224 и 240 соответственно. На основании этих данных, а также результатов элементного анализа для соединений IIIа и IVа была отвергнута возможная оксиминоенаминовая структура (А). Выбор между возможными циклическими оксазиновой (Б) либо пирролобензофуразановой (В) структурами на основании приведенных выше данных мы не смогли сделать. Поэтому для соединения IIIа было проведено рентгеноструктурное исследование. Строение молекулы показано на рисунке. Фуразановый цикл плоский с точностью ±0,003 Å. Дигидропиррольный цикл имеет форму конверта, отклонения атома С(3) от плоскости двойной связи равны 0,479(5) и 0,481(5) Å соответственно для двух независимых молекул. Конформация шестичленного цикла — промежуточная между полукреслом и софой, отклонения атомов С(4) и С(5) равны 0,266(6), 0,156(6) и -0,492(8), -0,577(7) Å. Длины связей в молекуле близки к ожидаемым [4]. Отметим сокращение связи С(4)—N(4) до 1,415(4), 1,426(4) Å по сравнению с ожидаемым значением 1,469(10) Å [4]. В кристалле молекулы объединены в пары сильными водородными связями O(2)—H...O(3) с параметрами O...Н



Проекция пространственной модели

5a-амино-8a-гидрокси-4,5,5a,8a-тетрагидро-8Н-пирроло[2,3-е]бензофуран-6-оксида (IIIa)

1,66(4), 1,64(4), O...O 2,638(3), 2,615(3) Å, O—H...O 174(3), 170(3) Å. Аминная группа участвует в образовании слабых внутри- и межмолекулярных водородных связей типа N—H...O.

Т а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}$, °C*	УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ)	Выход, %
IIIa	C ₉ H ₁₂ N ₄ O ₃	188...190	228 (3,99)	72
IIIб	C ₁₀ H ₁₄ N ₄ O ₃	168...170	232 (4,01)	32
IIIв	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₃	206...208	226 (4,15); 297 (4,30)	84
IVa	C ₉ H ₁₂ N ₄ O ₄	141...142	233 (3,90); 271 (3,73)	63
IVб	C ₁₀ H ₁₄ N ₄ O ₄	183...185	235 (3,90); 259 (4,02)	23
IVв	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₄	204...206	226 (4,09); 284 (4,37)	59
Va	C ₁₃ H ₁₈ N ₄ O ₄	142...144	225 (3,85); 253 (4,02)	85
Vб	C ₁₄ H ₂₀ N ₄ O ₄	133...135	225 (3,90); 254 (4,02)	33
VIa	C ₁₃ H ₁₈ N ₄ O ₅	140...143	237 (3,88); 273 (4,01)	84
VIб	C ₁₄ H ₂₀ N ₄ O ₅	148...151	233 (3,96); 275 (4,06)	37
VII	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₄	151...153	227 (3,70); 255 (3,88)	95
VIII	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₅	183...185	238 (3,84); 275 (4,07)	80
IXa	C ₉ H ₇ N ₃ O	183...185	302 (3,66); 345 (4,38); 377 (3,73)	36
IXб	C ₁₀ H ₉ N ₃ O	181...183	235 (4,15); 248 (4,19); 315 (3,55); 390 (3,60)	10
IXв	C ₁₄ H ₉ N ₃ O	215...217	232 (4,03); 292 (4,43); 400 (3,70)	35
Xa	C ₉ H ₇ N ₃ O ₂	201...203	258 (4,34); 300 (3,75); 415 (3,92)	32
Xб	C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₂	197...198	252 (4,19); 306 (3,66); 425 (3,88)	8
Xв	C ₁₄ H ₉ N ₃ O ₂	201...204	233 (4,29); 323 (3,72); 382 (3,85); 428 (4,24)	47
XI	C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₂	228...230	242 (4,30); 335 (3,65); 399 (3,78)	32
XII	C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₃	124...126	238 (4,13); 338 (3,58); 384 (3,66)	46
XIII	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₂	201...204	241 (4,08); 336 (3,48); 399 (3,60)	40
XIV	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₃	146...149	268 (4,26); 301 (3,83); 424 (4,06)	59

* Соединения IIIa—в, IVa—в, Va,б, VIa,б, VII и VIII перекристаллизованы из ацетонитрила, соединения IXa—в, Xa—в, XI, XII, XIII и XIV — из спирта.

На основании этих данных соединение IIIa представляет собой 5a-амино-8a-гидрокси-7-метил-4, 5,5a, 8a-тетрагидро-8 Н-пирроло[2,3-е]бензофуразан-6-оксид, а соединение IVa, соответственно, 5a-амино-8a-гидрокси-7-метил-4,5,5a,8-тетрагидро-8 Н-пирроло[2,3-е]бензофуразан-3,6-диоксид.

Полученные данные явились для нас неожиданными, так как предполагалось, что аминогруппа находится в положении 7 цикла (структура В), а не 5a. Можно предположить, что соединение IIIa образуется из первоначально получающегося в реакции соединения В. При взаимодействии соединения В с аммиаком происходит присоединение последнего к нитронной группе и дальнейшее отщепление аммиака с образованием более стабильного соединения, где амино- и оксигруппы участвуют в образовании внутримолекулярной водородной связи.

Т а б л и ц а 2

Спектры ПМР и масс-спектры производных N-оксидов тетрагидропирроло[2,3-е]бензофуразана

Соединение	Спектр ПМР, δ , м. д.		Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$ %)*
	ОН, с	другие протоны	
IIIa	6,70	1,89 (3H, с, CH ₃); 1,70...2,40 (2H, м, CH ₂); 2,70...3,10 (4H, м, 2CH ₂)	224 (30) M ⁺ , 153 (100), 136 (26), 108 (17), 81 (30)
IIIб	6,70	0,90 (3H, д, CH ₃); 1,90 (3H, с, CH ₃); 2,30...2,50 (2H, м, CH ₂); 2,70...3,00 (2H, м, CH ₂); 3,30 (1H, к, CH)	238 (14) M ⁺ , 153 (100), 136 (20), 87 (18), 81 (17)
IIIв	6,80	1,70...2,40 (2H, м, CH ₂); 2,76 (2H, м, CH ₂); 2,90 (2H, м, CH ₂); 3,50 (2H, д, NH ₂); 7,40...7,50 (3H, м, C ₆ H ₅); 8,20...8,40 (2H, м, C ₆ H ₅)	286 (23) M ⁺ , 254 (100), 153 (93), 103 (27)
IVa	6,81	1,89 (3H, с, CH ₃); 1,70...2,40 (2H, м, CH ₂); 2,80...3,30 (4H, м, 2CH ₂)	240 (11) M ⁺ , 153 (47), 125 (19), 82 (30), 73 (43), 57 (60), 54 (18), 52 (16), 42 (100)
IVб	6,81	1,05 (3H, д, CH ₃); 1,90 (3H, с, CH ₃); 1,60...2,00 (2H, м, CH ₂); 2,20...2,40 (2H, м, CH ₂); 3,20 (1H, к, CH)	254 (10) M ⁺ , 169 (20), 152 (100)
IVв	6,92	1,70...2,80 (6H, м, 3CH ₂); 3,55 (2H, д, NH ₂); 7,40...7,60 (3H, м, C ₆ H ₅); 8,30...8,50 (2H, м, C ₆ H ₅)	302 (18) M ⁺ , 270 (41), 169 (20), 152 (100), 103 (30), 77 (30)
Va	6,80	1,44 (3H, с, CH ₃)	294 (11) M ⁺ , 277 (20), 189 (60), 167 (19), 127 (48), 112 (24), 87 (79), 82 (26), 70 (48), 57 (100)
	6,90	2,50...3,60 (14H, м, 7CH ₂)	
Vб	6,82	1,70 (3H, с, CH ₃)	308 (3) M ⁺ , 203 (18), 167 (18), 141 (15), 126 (31), 87 (54), 82 (35), 57(87)
	6,94	0,59 (3H, т, CH ₃)	
VIa	6,88	1,50...1,60 (16H, м, 8CH ₂)	170 (15), 127 (50), 69 (20), 57 (48), 44 (100) ²
	6,96	0,97 (3H, т, CH ₃)	
VIб	6,86	1,50 (3H, с, CH ₃)	324 (3) M ⁺ , 153 (18), 141 (25), 126 (20), 87 (49), 83 (28), 72 (20), 57 (83)
	7,00	2,30...3,60 (14H, м, 7CH ₂)	
VII	6,60	1,62 (3H, с, CH ₃)	334 (2) M ⁺ , 229 (73), 167 (100), 166 (92), 152 (27), 108 (17), 87 (30), 81 (27), 69 (23), 57 (48)
	6,65	0,69 (3H, т, CH ₃)	
VIII	6,60	1,50...3,50 (16H, м, 8CH ₂)	350 (2) M ⁺ , 213 (17), 167 (47), 166 (48), 152 (16), 124 (16), 111 (24), 98 (62), 88 (50), 69 (60), 57 (82)
	6,65	0,95 (3H, т, CH ₃)	
VII	6,60	1,00...3,60 (21H, м, 10CH ₂ , CH)	
VIII	6,65	1,00...3,60 (21H, м, 10CH ₂ , CH)	

* Приведены пики молекулярных ионов и пики с интенсивностью более 15%.

*2 Пик молекулярного иона не наблюдается.

Спектры ПМР и масс-спектры производных пирроло[2,3-*e*]бензофуразана

Соединение	Спектр ПМР, δ , м. д.*		Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %) *2
	ОН, NH уш. с.	другие протоны	
IXa	11,97	2,41 (3H, с, CH ₃); 6,65 (1H, с, H _{аром}); 7,38 (1H, д, H _{аром}); 7,62 (1H, д, H _{аром})	173 (88) M ⁺ , 156 (100), 142 (16), 52 (16), 42 (18)
IXб	11,80	2,30 (3H, с, CH ₃); 2,35 (3H, с, CH ₃); 7,32 (1H, д, H _{аром}); 7,55 (1H, д, H _{аром})	187 (80) M ⁺ , 170 (100), 155 (30), 142 (30), 44 (40)
IXв	12,57	7,30...7,70 (8H, м, H _{аром})	235 (86) M ⁺ , 218 (100), 205 (16), 177 (15), 151 (15), 77 (25), 51 (17)
Xa	12,56	2,45 (3H, с, CH ₃); 6,95 (1H, с, H _{аром}); 7,24 (1H, д, H _{аром}); 7,88 (1H, д, H _{аром})	189 (74) M ⁺ , 129(100), 104(15), 75(24)
Xб	11,60	2,20 (3H, с, CH ₃); 2,23 (3H, с, CH ₃); 6,66 (1H, д, H _{аром}); 7,20 (1H, д, H _{аром})	203(100) M ⁺ , 186(30), 143(90), 128(30), 115(25)
Xв	12,48	6,80...7,95 (8H, м, H _{аром})	251(82) M ⁺ , 191(100), 163(18), 77(15)
XI	11,47	2,30 (3H, с, CH ₃); 2,37 (3H, с, CH ₃); 7,33 (1H, д, H _{аром}); 7,62 (1H, д, H _{аром})	203 (100) M ⁺ , 186 (26), 171 (16), 157 (17), 149 (31), 145 (53), 131 (16), 104 (20), 77 (17)
XII	11,60	2,59 (6H, с, 2CH ₃); 6,76 (1H, д, H _{аром}); 7,34 (1H, д, H _{аром})	219 (100) M ⁺ , 202 (23), 159 (76), 142 (27), 115 (21), 89 (18), 75 (16)
XIII	11,10	1,54 (4H, м, 2CH ₂); 2,50 (4H, м, 2CH ₂); 7,04 (1H, д, H _{аром}); 7,36 (1H, д, H _{аром})	229 (100) M ⁺ , 212 (19), 171 (30), 149 (15), 44 (28)
XIV	11,49	1,80 (4H, м, 2CH ₂); 2,50 (4H, м, 2CH ₂); 6,80 (1H, д, H _{аром}); 7,36 (1H, д, H _{аром})	245 (100) M ⁺ , 228 (49), 185 (49), 170 (21), 157 (20), 140 (22), 45 (68)

* Во всех случаях для H_{аром} КССВ J_{AB} = 10 Гц.

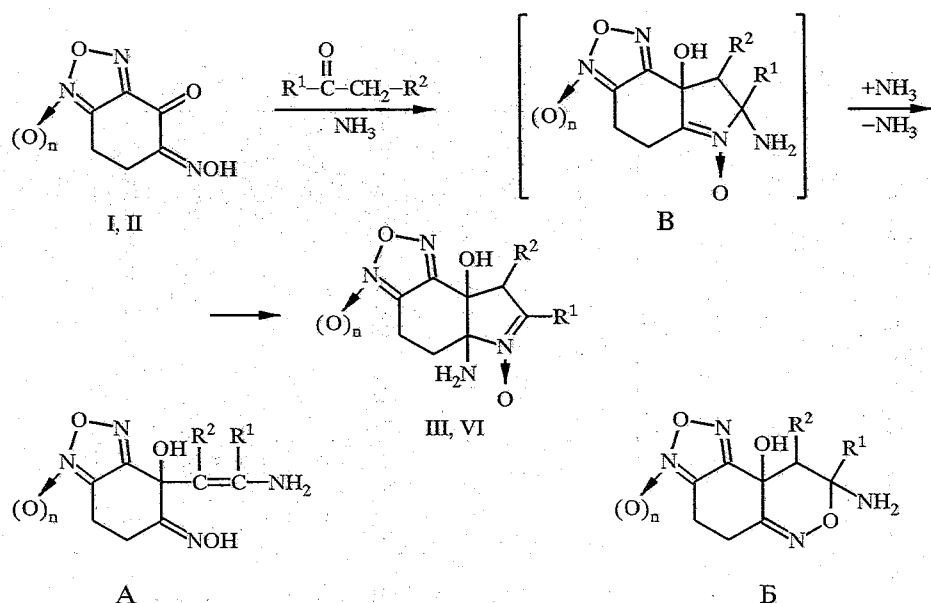
*2 Приведены пики молекулярных ионов и пики с интенсивностью более 15%.

При взаимодействии изонитрозокетонов I и II с метилэтилкетонем и ацетофеноном в присутствии аммиака образуются продукты, которым на основании спектральных и аналитических данных было приписано строение соответствующих пирролобензофуразанов (IIIб,в и IVб,в).

Следует отметить, что УФ спектры соединений IIIв и IVв типичны для УФ спектров фенилнитронов [5] (см. табл. 1), что является дополнительным доводом в пользу того, что их аминогруппа находится в положении 5а цикла.

На основании приведенных данных можно предположить, что в рассматриваемой реакции первоначально из кетона и амина образуется соответствующий енамин, который далее взаимодействует с изонитрозокетонем с образованием пирролобензофуразанов IIIа—в и IVа—в.

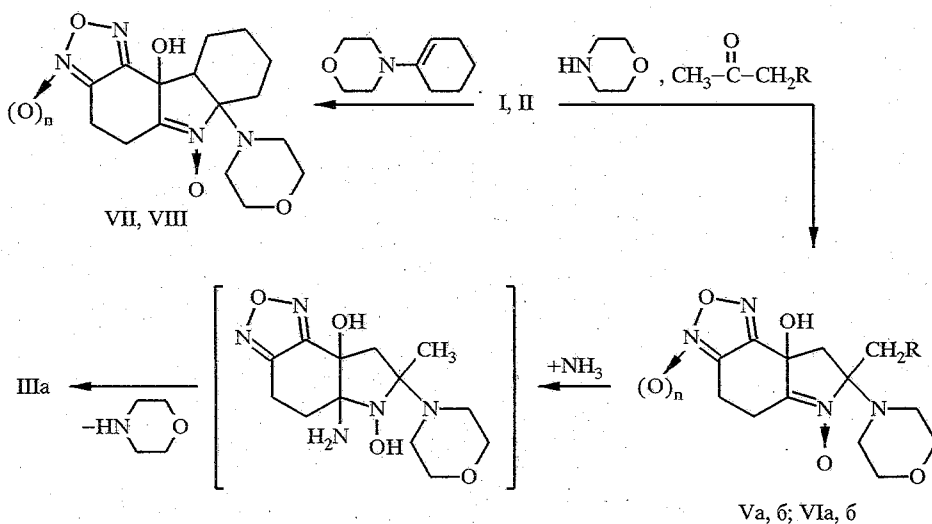
Действительно, при взаимодействии изонитрозокетонов I и II с ацетоном и метилэтилкетонем в присутствии вторичного амина — морфолина с высокими выходами образуются соответствующие пирролобензофуразаны (Va,б и VIa,б). В спектрах ПМР и ЯМР ¹³C этих продуктов наблюдается удвоенный набор сигналов. Это можно объяснить наличием в соединениях Va,б и VIa,б, а также IIIа,в и IVа,в двух асимметрических атомов углерода, приводящим к смеси диастереомеров. Однако в случае соединений IIIа,в и IVа,в образуется преимущественно один диастереомер, что, вероятно, обусловлено участием их окси- и аминогруппы в образовании внутримолекулярной водородной связи. Соединения Va,б и VIa,б получаются в виде смеси



I-IV a $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$; б $R^1 = R^2 = CH_3$; в $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$

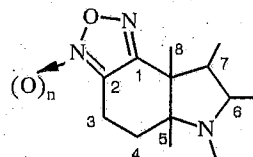
I, III $n = 0$; II, IV $n = 1$

диастереомеров, разделение которых нами не проводилось. На основании данных спектров ПМР мы пришли к выводу, что в пирролобензофуразах Va, б и VIa, б морфолиновый остаток находится в положении 7 цикла, так как химические сдвиги протонов метильных и метиленовых групп являются характерными для аналогичных группировок, связанных с sp^3 -гибридизованными атомами углерода [6]. В случае метилэтилкетона, в отличие от аналогичной реакции в присутствии аммиака, образуется продукт замыкания пиррольного цикла по метильной, а не метиленовой группе, что можно объяснить влиянием стерических факторов.



V, VI a $R = H$, б $R = CH_3$; V, VII $n = 0$; VI, VIII $n = 1$

Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C производных N-оксидов тетрагидропирроло[2,3-*e*]бензофуразана, м.д.

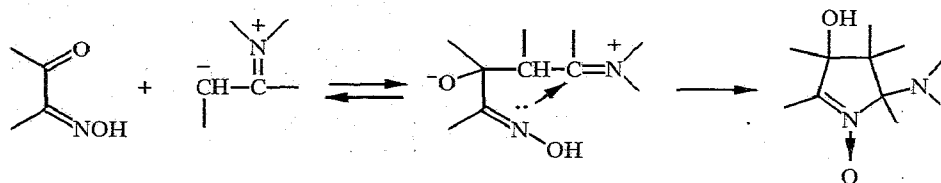


Соединение	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C ₆ H ₅ , CH ₂	CH ₃
IIIa	152,0	156,5	30,0	16,3	88,7	134,5	42,5	69,9		12,6
IIIб	152,7	154,5	31,8	16,2	88,3	139,6	47,9	72,5		13,6, 11,2
IIIв	152,1	156,2	30,3	16,6	91,4	132,2	41,8	69,6	129,9, 129,5, 126,9, 128,4	
IVa	160,0	112,6	29,3	16,3	88,7	135,4	41,8	70,8		12,8
IVб	158,0	113,0	31,1	16,0	88,2	139,9	47,7	73,2		13,7, 11,2
IVв	159,3	112,4	29,6	16,5	91,2	132,0	40,4	70,3	130,0, 129,5, 126,8, 128,5	
Va	151,7	155,4	22,9	17,1	139,0	93,5	42,7	68,4	45,1, 66,6	16,5,
	151,9	156,7	23,9	17,4	139,6	93,7	43,3	69,0	46,3, 66,6	16,6
Vб	151,9	155,6	26,5	16,5	139,8	96,7	39,5	68,5	45,5, 66,7, 17,6	7,5,
	152,0	156,5	27,0	17,3	140,0	97,1	40,1	69,3	46,5, 66,7, 18,7	8,0
VIa	159,0	112,0	22,9	17,3	138,7	93,6	41,8	69,3	45,2, 66,7	15,1,
	159,0	112,2	23,8	17,2	139,0	93,8	42,3	69,8	46,2, 66,7	15,4
VIб	159,1	112,0	26,5	15,0	138,9	96,8	38,7	69,4	45,5, 66,7, 17,0	7,5,
	160,0	112,1	26,9	15,2	138,9	97,1	39,1	70,0	46,5, 66,7, 17,3	8,0
VII	151,6	155,7	29,3	16,4	139,5	93,5	40,9	71,4	45,2, 67,1, 17,7, 20,1, 21,2, 22,2	
VIII	159,5	112,0	29,3	15,2	138,7	93,6	40,4	72,0	45,3, 67,1, 17,4, 20,1, 21,5, 22,2	

В реакции изонитрозокетонов I и II с енамином — 1-(N-морфолин)циклогексеном с высокими выходами образуются продукты VII и VIII, которые по аналитическим и спектральным данным имеют структуру, аналогичную соединениям Va,б и VIa,б. В соединениях IIIб, IVб, VII и VIII имеются три асимметрических атома углерода, и можно было ожидать образования смеси диастереомеров. Однако в их спектрах ЯМР ^{13}C наблюдается один набор сигналов атомов углерода, что позволило сделать предположение об образовании в данной реакции лишь одного диастереомера. Определение конфигурации полученных продуктов не производилось.

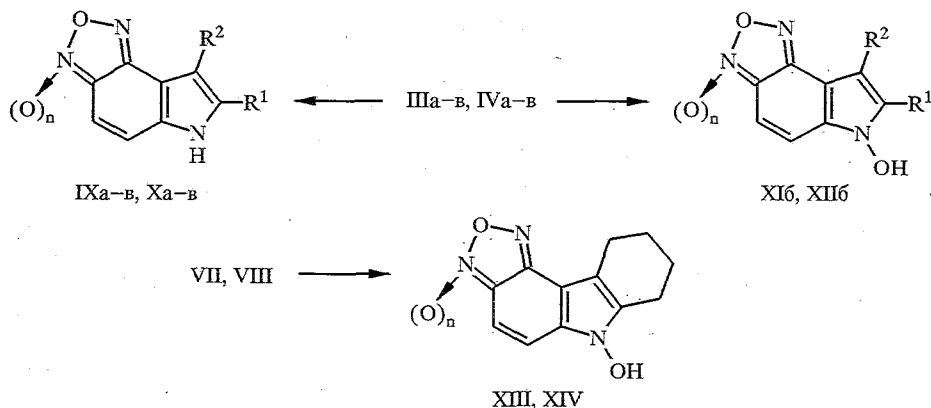
Высказанное выше предположение о том, что в соединении В возможно присоединение аммиака к нитронной группе с отщеплением другой молекулы аммиака и образованием соединений IIIa—в и IVa—в, подтверждается тем, что при обработке морфолинилпирролобензофуразана Va аммиаком количественно был выделен аминопирролобензофуразан IIIa.

Образование пирролобензофуразанов можно объяснить схемой, включающей нуклеофильное присоединение енамина по карбонильной группе изонитрозокетона, перенос протона и, наконец, нуклеофильную атаку оксимного атома азота по атому углерода, приводящую к замыканию пиррольного цикла.

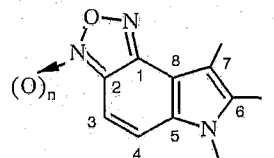


Изучая свойства синтезированных соединений IIIa—в, IVa—в, VII и VIII, мы обнаружили, что под действием кислоты они превращаются в производные индола. В случае, когда $\text{R}^2 = \text{H}$, продуктами реакции являются производные индола, а когда $\text{R}^2 \neq \text{H}$ — производные 1-гидроксииндола, которые до настоящего времени являются труднодоступными и малоизученными соединениями [7]. При $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ выделены производные как индола, так и 1-гидроксииндола.

Указанное превращение можно объяснить тем, что при протонировании последовательно происходит дезаминирование, дегидратация и ароматизация, приводящие к 1-гидроксииндолам.



IX—XII а $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$; б $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; в $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{H}$
IX, XI, XIII $n = 0$; X, XII, XIV $n = 1$

Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C синтезированных производных индола

Соединение	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)*	C(6)*	C(7)*	C(8)*	CH ₃ , CH ₂ , C ₆ H ₅
IXa	144,0	148,1	123,0	106,0	135,0	132,5	108,8	102,3	12,9
IXб	144,9	148,1	123,0	106,0	130,8	130,6	109,2	111,3	9,9, 10,7
IXв	144,9	148,2	123,1	107,9	134,2	131,2	109,8	101,7	137,3, 129,0, 127,6, 124,9
Xa	148,6	112,2	120,3	100,8	135,5	133,2	102,3	110,3	12,8
Xб	149,0	112,0	120,0	101,6	131,6	131,4	110,3	110,4	9,8, 10,5
Xв	148,8	112,2	120,3	104,5	134,9	130,9	100,0	111,0	137,5, 128,8, 124,8, 127,6
XIб	144,5	148,3	119,7	105,4	128,9	127,7	103,5	107,3	8,1, 10,1
XIIб	148,9	112,4	117,4	102,3	129,8	128,8	104,3	106,7	8,3, 10,4
XIII	144,6	148,5	119,9	105,8	131,7	128,4	102,5	110,2	22,8, 22,2, 22,0, 20,5
XIV	149,0	112,3	117,5	102,4	132,1	129,2	103,4	109,2	22,5, 22,0, 21,7, 20,3

* Возможно обратное отнесение сигналов атомов углерода C(5) и C(6), а также C(7) и C(8).

Таблица 6

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные тепловые факторы ($\text{\AA}^2, \times 10^3$) атомов двух кристаллографически независимых молекул IIIa

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$
C(1)	3050(1)	-4778(3)	4542(2)	48(1)
C(2)	3457(1)	-4254(3)	5142(2)	35(1)
C(3)	3928(1)	-4825(2)	5688(2)	29(1)
C(4)	3945(1)	-6027(2)	5347(2)	31(1)
C(5)	3361(1)	-6528(3)	5204(3)	44(1)
C(6)	3021(2)	-5979(3)	4385(3)	58(1)
C(7)	3867(1)	-4936(3)	6775(2)	35(1)
C(8)	4138(1)	-6009(2)	7013(2)	35(1)
C(9)	4295(2)	-6411(4)	7985(3)	56(1)
N(1)	2727(1)	-4044(3)	4131(2)	69(1)
N(2)	3385(1)	-3202(2)	5112(2)	51(1)
N(3)	4197(1)	-6569(2)	6241(2)	32(1)
N(4)	4263(1)	-6176(3)	4520(2)	38(1)
O(1)	2930(1)	-3043(2)	4478(2)	72(1)
O(2)	4448(1)	-4338(2)	5491(2)	37(1)
O(3)	4412(1)	-7547(2)	6145(2)	45(1)
C(1A)	3004(1)	-159(3)	7911(2)	43(1)
C(2A)	3362(1)	476(2)	7337(2)	32(1)
C(3A)	3883(1)	48(2)	6898(2)	29(1)
C(4A)	3996(1)	-1144(2)	7237(2)	30(1)
C(5A)	3463(1)	-1812(3)	7343(3)	40(1)
C(6A)	3101(2)	-1337(3)	8118(3)	54(1)
C(7A)	3839(1)	-59(3)	5796(2)	36(1)
C(8A)	4205(1)	-1019(2)	5600(2)	34(1)
C(9A)	4434(2)	-1317(4)	4666(3)	59(1)
N(1A)	2594(1)	449(3)	8186(2)	58(1)
N(2A)	3172(1)	1464(2)	7261(2)	49(1)
N(3A)	4287(1)	-1589(2)	6367(2)	30(1)
N(4A)	4342(1)	-1190(3)	8093(2)	39(1)
O(1A)	2689(1)	1480(2)	7787(2)	62(1)
O(2A)	4355(1)	675(2)	7183(2)	38(1)
O(3A)	4571(1)	-2502(2)	6475(1)	38(1)

Образование производных индола, по-видимому, объясняется тем, что присутствие в положении 8 цикла атома водорода способствует потере атома кислорода в N-оксидной группировке. Пока корректного объяснения наблюдаемому факту не найдено.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в KBr (концентрация 0,25%), УФ спектры — на приборе Spescord UV-vis в этаноле. Спектры ПМР получены на приборе Varian A-55-60 в DMSO-D₆. Спектры ЯМР ¹³C сняты на спектрометре Bruker WP-200 в DMSO-D₆. Масс-спектры записаны на приборе MS 8200 фирмы Finnigan MAT методом прямого ввода образца в источник ионов при ионизирующем напряжении 70 эВ. Температура ионизационной камеры 120...200 °C. Рентгено-структурное исследование провели на дифрактометре SYNTEX 2₁. Кристаллы моноклинной сингонии: $a = 23,882(6)$, $b = 12,207(3)$, $c = 13,940(3)$ Å, $\beta = 92,17(2)^\circ$, $V = 4061(2)$ Å³, пространственная группа C2/c, C₉H₁₂N₄O₃, $M = 224,23$, $Z = 16$, $d_{\text{выч}} = 1,467$ г/см³, λ Cu(K α), графитовый монохроматор. Интенсивности 2576 независимых отражений с $2\theta > 14^\circ$ измеряли методом $\theta/2\theta$ -сканирования. Поправки на поглощение вводили эмпирическим методом. Структуру расшифро-

вали прямым методом по программе SHELX-86 и уточнили методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропно-изотропном приближении до $wR_2 = 0,1145$, $S = 1,065$ для всех отражений ($R = 0,0435$ для $2037 F > 4\sigma$) по программе SHELXL-93 (уточнение по F^2). Положения атомов водорода нашли из разностного синтеза. Полученные координаты атомов даны в табл. 6. Температуры плавления определены на микронагревательном столике Кофлера. Выходы, температуры плавления и спектральные данные синтезированных соединений приведены в таблицах 1—5.

Данные элементного анализа синтезированных соединений соответствуют вычисленным значениям.

5а-Амино-7-метил (IIIа), 5а-амино-7,8-диметил (IIIб), 5а-амино-7-фенил-8а-гидроксид-4,5,5а,8а-тетрагидро-8Н-пирроло[2,3-е]бензофуразан-6-оксид (IIIв), 5а-амино-7-метил (IVа), 5а-амино-7,8-диметил (IVб), 5а-амино-7-фенил-8а-гидроксид-4,5,5а,8а-тетрагидро-8Н-пирроло[2,3-е]бензофуразан-3,6-диоксид (IVв). Смесь 10 ммоль изонитрозокетона I или II и 20 мл соответствующего кетона насыщают аммиаком при интенсивном перемешивании. Почти сразу выпадает желтый осадок, который при дальнейшем пропускании аммиака растворяется. Получающийся раствор перемешивают, не прекращая подачу аммиака, до начала выпадения белого осадка, после чего реакционную смесь оставляют на ночь в холодильнике. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром, сушат.

7-(N-морфолинил)-7-метил- (Va), 7-(N-морфолинил)-7-этил-8а-гидроксид-4,5,8,8а-тетрагидро-7Н-пирроло[2,3-е]бензофуразан-6-оксид (Vб), 7-(N-морфолинил)-7-метил- (VIа), 7-(N-морфолинил)-7-этил-8а-гидроксид-4,5,8,8а-тетрагидро-7Н-пирроло [2,3-е]бензофуразан-3,6-диоксид (VIб). Смесь 10 ммоль изонитрозокетона I или II и 1 г (11,5 ммоль) морфолина и 20 мл соответствующего кетона перемешивают при комнатной температуре в течение суток, осадок отфильтровывают, промывают эфиром, сушат.

10б-Гидроксид-6а-(N-морфолинил)-4,5,7,8,9,10,10а,10б-октагидро-6а Н-[1,2,5]оксадиазол-ло[3,4-с]карбазол-6-оксид (VII), 10б-гидроксид-6а-(N-морфолинил)-4,5,7,8,9,10,10а,10б-октагидро-6аН-[1,2,5]оксадиазол-ло[3,4-с]карбазол-6-диоксид (VIII). Смесь 10 ммоль изонитрозокетона I или II, 50 мл метанола и 2 г (12 ммоль) 1-(N-морфолинил)циклогексена перемешивают при комнатной температуре в течение суток, после чего выпавший белый осадок продукта отфильтровывают, промывают метанолом и сушат.

5а-Амино-7-фенил-8а-гидроксид-4,5,5а,8а-тетрагидро-8Н-пирроло[2,3-е] бензофуразан-6-оксид (IIIа). В раствор 10 ммоль соединения Va в 50 мл метанола подают 1 г газообразного аммиака. Массу выдерживают при комнатной температуре 2 ч. Растворитель отгоняют в вакууме. Остаток растирают с эфиром. Осадок отфильтровывают. Выход 9,5 ммоль (95%).

7,8-Диметил-6-гидроксид-6Н-пирроло[2,3-е]бензофуразан (XIб), 6-гидроксид-7,8,9,10-тетрагидро[1,2,5]оксадиазол-ло[3,4-с]карбазол (XIII), 7,8-диметил-6-гидроксид-6Н-пирроло[2,3-е]бензофуразан-3-оксид (XIIб), 6-гидроксид-7,8,9,10-тетрагидро[1,2,5]оксадиазол-ло[3,4-с]карбазол-3-оксид (XIV), 7-метил- (IXа), 7,8-диметил- (IXб), 7-фенил-6Н-пирроло[2,3-е]бензофуразан (IXв), 7-метил- (Ха), 7,8-диметил- (Хб), 7-фенил-6Н-пирроло[2,3-е]бензофуразан-3-оксид (Хв). К 10 ммоль соединения VII, VIII, IIIа — в или IVа — в 30 мл метанола прибавляют 1 мл конц. соляной кислоты и смесь выдерживают при 50 °С 2 ч, охлаждают, прибавляют 1 г углекислого калия. Растворитель отгоняют, остаток хроматографируют на силикагеле, элюент — хлороформ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Володарский Л. Б., Лысак А. Н., Коптюг В. А. // ХГС. — 1968. — № 2. — С. 334.
2. Clark B. A. J., Evans T. J., Simmonds R. G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1975. — N 18. — P. 1803.
3. Самсонов В. А., Володарский Л. Б. // ХГС. — 1991. — № 10. — С. 1408.
4. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — N 12. — P. 1.
5. Hamer J., Macaluso A. // Chem. Rev. — 1964. — Vol. 64. — P. 474.
6. Ионин Б. А., Ершов Б. А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. — М.: Химия, 1967. — С. 326.
7. Acheson R. M. // Adv. Heterocycl. Chem. — 1990. — Vol. 51. — P. 106.