

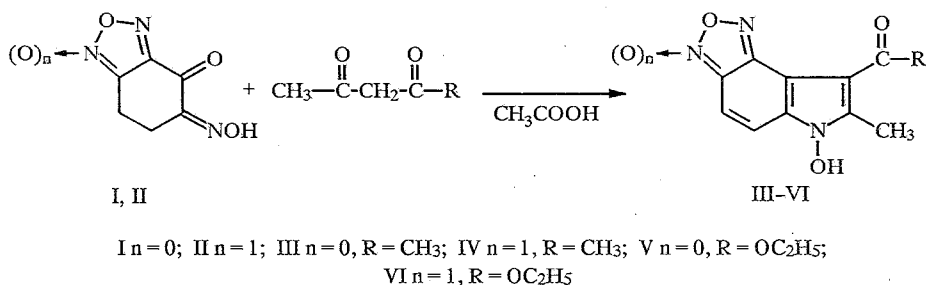
В. А. Самсонов, Л. Б. Володарский

ОБРАЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ N-ГИДРОКСИИНДОЛОВ, АННЕЛИРОВАННЫХ С ФУРАЗАНОВЫМИ И ФУРОКСАНОВЫМИ ЦИКЛАМИ

При взаимодействии 4-оксо-5-гидроксимино-4,5,6,7-тетрагидробензофуразана и тетрагидробензофуоксана с ацетилацетоном образуются 8-ацетил-6-гидрокси-7-метилпирроло[2,3-*e*]бензофуразан и -бензофуразан-3-оксид, а при взаимодействии с ацетоуксусным эфиром—8-этоксикарбонил-6-гидрокси-7-метилпирроло[2,3-*e*]бензофуразан и -бензофуразан-3-оксид соответственно.

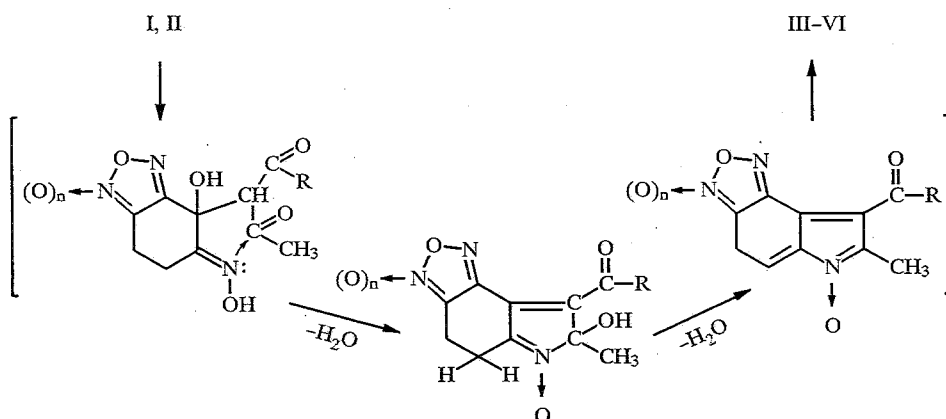
При изучении химических свойств описанных нами ранее 4-оксо-5-гидроксимино-4,5,6,7-тетрагидробензофуразана (I) и 4-оксо-5-гидроксимино-4,5,6,7-тетрагидробензофуоксана (II) [1] неожиданно было найдено, что при их взаимодействии с ацетилацетоном образуются 8-ацетил-6-гидрокси-7-метилпирроло[2,3-*e*]бензофуразан (III) и 8-ацетил-6-гидрокси-7-метилпирроло[2,3-*e*]бензофуразан-3-оксид (IV) соответственно. Взаимодействие изонитрозокетонов I и II с ацетоуксусным эфиром приводит к 8-этоксикарбонил-6-гидрокси-7-метилпирроло[2,3-*e*]бензофуразану (V) и 8-этоксикарбонил-6-гидрокси-7-метилпирроло[2,3-*e*]бензофуразан-3-оксиду (VI) соответственно (см. схему 1). Структура соединений III—VI согласуется со спектральными данными (см. табл. 1, 2) и результатами элементного анализа.

Схема 1



Последовательность образования производных 1-гидроксииндолов пока не изучена. В качестве рабочей гипотезы можно предполагать, что реакция начинается с конденсации кетогруппы изонитрозокетонов I, II (акцепторные свойства которой усилены за счет фуразанового или фуоксанового циклов) с метиленовой группой β-дикарбонильного соединения. Затем происходит нуклеофильная атака оксимного азота по карбонильному атому углерода с замыканием пиррольного цикла, после чего отщепляется молекула воды и образуется промежуточное соединение А, которое далее изомеризуется в 1-гидроксииндол (см. схему 2).

Производные 1-гидроксииндолов привлекает внимание исследователей [2, 3], так как некоторые алкалоиды, выделенные из растений, принадлежат к этому классу [4]. Кроме того, есть основание считать [5], что синтез многих алкалоидов, который происходит в растениях, идет через стадию образования промежуточных производных 1-гидроксииндолов. Известные методы синтеза этих соединений до настоящего времени сложны и сами



соединения практически малодоступны. Обнаруженный нами путь к производным 1-гидроксииндолов исходя из изонитрозокетонов, по-видимому, имеет общий характер и требует дальнейшего изучения.

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}, ^\circ C^*$	УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$)	ИК спектр, cm^{-1} (C=O)	Выход, %
III	$C_{11}H_9N_3O_3$	301...303	205 (4,13); 238 (4,35); 271 (4,14); 374 (3,75)	1620	69
IV	$C_{11}H_9N_3O_4$	218...220	207 (4,05); 229 (4,05); 279 (3,98); 407 (3,15)	1610	63
V	$C_{12}H_{11}N_3O_4$	229...231	206 (4,19); 233 (4,35); 249 (4,35); 366 (3,73)	1680	46
VI	$C_{12}H_{11}N_3O_5$	237...239	204 (4,42); 261 (3,35); 268 (4,37); 400 (3,96)	1700	68

Соединения III-VI перекристаллизованы из спирта.

Таблица 2

Спектры ПМР и масс-спектры синтезированных соединений

Соединение	Спектр ПМР в $(CD_3)_2SO$, КССВ (δ), Гц	Масс-спектр*, m/z (I , %)
III	2,59 (3H, c, CH_3); 2,78 (3H, c, CH_3); 7,61 (1H, д, =CH, $J_{AB} = 12$); 7,74 (1H, д, =CH, $J_{AB} = 12$); 11,98 (1H, c, OH)	231 (100) M^+ , 216 (23), 215 (13), 214 (87), 197 (20), 196 (18), 185 (18), 171 (18), 43 (76)
IV	2,59 (3H, c, CH_3); 2,78 (3H, c, CH_3); 7,14 (1H, д, д, =CH, $J_{AB} = 12$); 7,54 (1H, д, =CH, $J_{AB} = 12$); 11,83 (1H, c, OH)	247 (100) M^+ , 231 (32), 230 (70), 214 (21), 187 (59), 172 (23), 171 (17), 170 (23), 44 (22), 43 (74)
V	1,38 (3H, т, CH_3); 2,62 (3H, c, CH_3); 4,32 (2H, к, CH_2); 7,51 (1H, д, =CH, $J_{AB} = 9$); 7,73 (1H, д, =CH, $J_{AB} = 9$); 12,01 (1H, c, OH)	261 (40) M^+ , 216 (28), 215 (95), 199 (21), 198 (100), 44 (20)
VI	1,55 (3H, т, CH_3); 2,57 (3H, c, CH_3); 4,24 (2H, к, CH_2); 7,01 (1H, д, =CH, $J_{AB} = 9$); 7,40 (1H, д, =CH, $J_{AB} = 9$); 12,15 (1H, c, OH)	277 (38) M^+ , 232 (13), 173 (20), 97 (13), 85 (17), 83 (20), 71 (37), 69 (27), 57 (25), 50 (40), 44 (100)

* Приведены пики с интенсивностью более 10%.

Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C синтезированных соединений, м. д.

Соединение	CH_3	CH_2	$\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N}$	$\text{C}=\text{O}$
III	10,7 31,2		109,1 120,1 102,6 113,1 129,6 139,1 144,5 148,8	193,6
IV	10,7 31,3		106,1 117,6 103,7 112,7 113,7 130,8 138,6 148,4	193,6
V	10,0 14,2	59,6	109,1 119,5 103,8 103,9 129,7 136,4 144,3 148,8	163,3
VI	10,0 14,1	59,6	105,9 116,8 103,0 104,7 113,6 130,6 138,8 147,6	163,0

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в KBr (концентрация 0,25%), УФ спектры — на приборе Specord UV-vis, спектры ПМР — на приборе Varian A-56-60. Спектры ЯМР ^{13}C сняты на спектрометре Bruker WP-200 в $\text{DMSO}-\text{D}_6$, масс-спектры — на приборе MS-8200 фирмы Finnigan MAT с ионизирующим напряжением 70 эВ. Температуры плавления определяли на микронагревательном столике Кюфлера. Элементный анализ соединений выполнен в лаборатории микроанализа Института органической химии СО РАН. Выходы, температуры плавления и спектральные данные синтезированных соединений приведены в таблицах 1—3.

Данные элементного анализа для синтезированных соединений соответствуют вычисленным значениям.

8-Ацетил-6-гидрокси-7-метилпирроло[2,3-*e*]бензофуразан (III). К раствору 1,67 г (0,01 моль) изонитрозокетона I в 40 мл уксусной кислоты добавляют 1,2 г (0,012 моль) ацетил-ацетона и смесь перемешивают при комнатной температуре трое суток. Осадок отфильтровывают, сушат. Получают 4,8 г соединения III.

Соединения IV—VI получают по аналогичной методике из соответствующего изонитрозокетона и β -дикарбонильного соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов В. А., Володарский Л. Б. // ХГС. — 1991. — № 10. — С. 1408.
2. Acheson R. M. // Stud. Org. Chem. (New Trends Heterocycl. Chem.) — Amsterdam, 1979. — Vol. 3. — P. 1.
3. Acheson R. M. // Adv. Heterocycl. Chem. — 1990. — Vol. 51. — P. 106.
4. Masanori Somei, Toshiya Kawasaki. // Heterocycles. — 1989. — Vol. 29. — P. 1251.
5. Masanori Somei, Kensuke Kobayashi, Kazuhisa Shimizu, Toshiya Kawasaki // Heterocycles. — 1992. — Vol. 33. — P. 77.

Новосибирский институт органической
химии СО РАН, Новосибирск 630090

Поступило в редакцию 20.12.93