

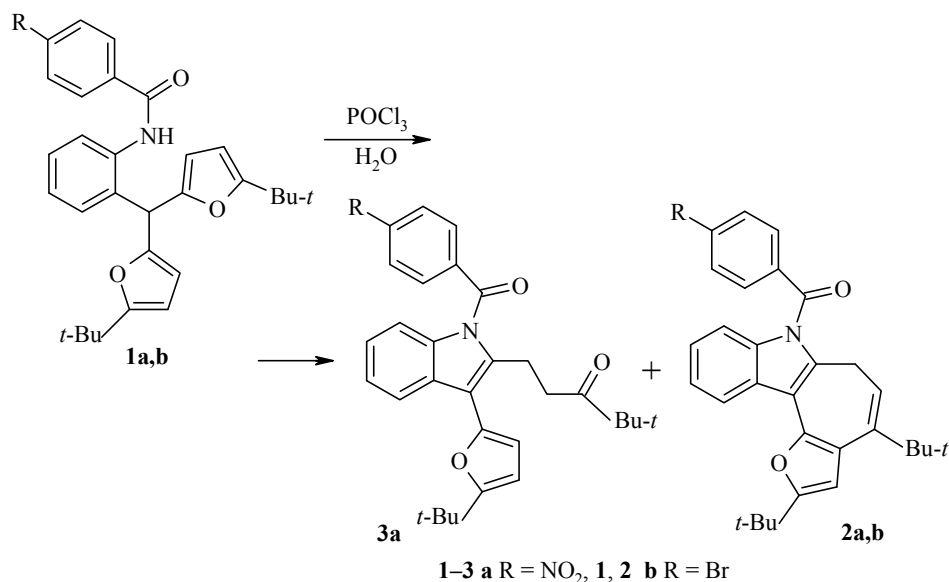
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СИНТЕЗА ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
2,4-ДИ(*трет*-БУТИЛ)-6,7-ДИГИДРОФУРО[2',3':3,4]ЦИКЛО-
ГЕПТА[1,2-*b*]ИНДОЛА

Ключевые слова: арилдифурилметаны, индолы, рециклизация, циклизация.

В течение ряда последних лет нами изучается кислотнo-катализируемая рециклизация *орто*-замещённых бензилфуранов. В этих реакциях фурановый цикл ведёт себя как формальный эквивалент 1,4-дикетона, при этом одна карбонильная группа участвует в образовании нового гетероцикла, тогда как вторая высвобождается в свободном виде. В случае арилбис-(5-метил-2-фурил)метанов рециклизация может сопровождаться вторичной циклизацией с участием высвободившейся карбонильной группы [1–5], что приводит к образованию аннелированных тетрациклических гетероциклов. Напротив, при наличии в положении 5 фурановых циклов объёмной *трет*-бутильной группы вторичная циклизация не протекала [6].

Продолжая исследования поведения (2-бензоиламиноарил)бис(5-*трет*-бутил-2-фурил)метанов в присутствии кислот [7, 8], мы нашли, что при действии POCl₃ и капли воды на растворы соединений **1a,b** в бензоле при комнатной температуре они превращаются в тетрациклические производные **2a,b**. Реакция протекает через промежуточное образование кетонов **3**. Кетон **3a** был выделен из реакционной смеси и охарактеризован, тогда как кетон **3b** выделить не удалось из-за его малой концентрации в реакционной смеси.



ИК спектры зарегистрированы на приборе Shimadzu IR Prestige-21 в таблетках

КВт. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе Bruker DPX 300 (300 и 75 МГц соответственно) в растворе CDCl_3 , сдвиги измерялись относительно сигнала растворителя (^1H : $\delta = 7.25$, ^{13}C : $\delta = 77.13$ м. д.).

Синтез соединений 2 и 3 (общая методика). К раствору 2 ммоль соединения **1** в 40 мл бензола, добавляют 10 мл POCl_3 и 1 каплю воды. Реакционную смесь выдерживают 1 сут при комнатной температуре, после чего выливают в 200 мл воды и нейтрализуют раствором 20 г NaOH в 150 мл воды, экстрагируют хлористым метиленом (3×50 мл). Объединённые органические фракции сушат безводным Na_2SO_4 , растворитель упаривают в вакууме. Остаток разделяют методом колоночной хроматографии на силикагеле марки КСК (производства ООО Сорбполимер), фракция 5–40 мкм, элюент бензол–петролейный эфир, 1 : 8.

2,4-Ди(трет-бутил)-7-(4-нитробензоил)-6,7-дигидрофуро[2',3':3,4]циклогепта[1,2-*b*]индол (2a). Выход 0.20 г (21%), оранжевый порошок. Т. пл. 191–192 °С (из смеси CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2964, 1680, 1524, 1452, 1346, 1324, 1206. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.20 (9H, с, *t*- C_4H_9); 1.43 (9H, с, *t*- C_4H_9); 2.83 (2H, д, $J = 7.2$, CH_2); 5.17 (1H, т, $J = 7.2$, =CH); 6.46 (1H, с, H Fur); 7.19–7.24 (1H, м, H Ar); 7.31–7.37 (1H, м, H Ar); 7.47–7.51 (1H, м, H Ar); 7.97–8.01 (1H, м, H Ar); 7.98 (2H, д, $J = 9.0$, H Ar); 8.39 (2H, д, $J = 9.0$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.8, 29.1 (3C), 30.8 (3C), 32.7, 35.9, 104.1, 112.2, 113.7, 114.9, 120.3, 122.9, 124.0 (2C), 124.1, 124.3, 126.6, 130.7 (2C), 131.0, 136.8, 141.0, 144.6, 146.8, 150.2, 162.3, 166.8. Найдено, %: C 74.61; H 6.57; N 5.92. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 74.67; H 6.27; N 5.80.

7-(4-Бромбензоил)-2,4-ди(трет-бутил)-6,7-дигидрофуро[2',3':3,4]циклогепта[1,2-*b*]индол (2b). Выход 0.42 г (41%), желтые иглы. Т. пл. 206–207 °С (из смеси CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2952, 1680, 1592, 1448, 1324, 756. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.79 (9H, с, *t*- C_4H_9); 1.34 (9H, с, *t*- C_4H_9); 3.82 (3H, с, CH_3); 6.13 (1H, д, $J = 3.3$, H Fur); 6.38 (1H, д, $J = 12.0$, =CH); 6.48 (1H, д, $J = 3.3$, H Fur); 6.89 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.19 (1H, д, $J = 12.0$, =CH); 7.44–7.50 (1H, м, H Ar); 7.52 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.63–7.68 (1H, м, H Ar); 8.04–8.07 (1H, м, H Ar); 8.11–8.13 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.7, 29.1 (3C); 30.8 (3C); 32.7, 35.9, 104.1, 112.5, 112.9, 114.8, 120.1, 122.4, 123.6, 123.9, 126.3, 128.1, 131.4 (2C); 131.8, 132.1 (2C); 134.2, 137.0, 144.3, 147.1, 162.0, 168.0. Найдено, %: C 69.53; H 5.96; N 2.44. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{BrNO}_2$. Вычислено, %: C 69.77; H 5.85; N 2.71.

1-{3-[5-трет-Бутил-2-фурил]-1-(4-нитробензоил)-1H-индол-2-ил}-4,4-диметилпентан-3-он (3a). Выход 0.35 г (35%), красный порошок. Т. пл. 126–127 °С (из смеси CH_2Cl_2 –гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2968, 1696, 1604, 1520, 1408, 1344, 1304, 1208, 1180. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.12 (9H, с, *t*-Bu); 1.35 (9H, с, *t*-Bu); 3.06–3.11 (2H, м, CH_2); 3.28–3.37 (2H, м, CH_2); 6.14 (1H, д, $J = 3.3$, H Fur); 6.55 (1H, д, $J = 3.3$, H Fur); 6.57–6.59 (1H, м, H Ar); 6.99–7.05 (1H, м, H Ar); 7.20–7.26 (1H, м, H Ar); 7.87–7.89 (1H, м, H Ar); 7.94 (2H, д, $J = 9.0$, H Ar); 8.35 (2H, д, $J = 9.0$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 22.2, 26.4 (3C); 29.1 (3C); 32.7, 36.9, 44.0, 103.8, 108.4, 112.8, 113.8, 120.5, 123.3, 123.6, 124.0 (2C); 127.5, 131.0 (2C); 135.9, 137.5, 140.7, 146.0, 150.3, 163.7, 167.4, 214.7. Найдено, %: 71.85; H 6.68; N 5.36. $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 71.98; H 6.44; N 5.60.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00352-а), Министерства образования и науки РФ (проект № 2.1.1/4628 РНПВШ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Бутин, А. В. Гутнов, В. Т. Абаев, Г. Д. Крапивин, *ХГС*, 883 (1998). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, 762 (1998)].
2. A. V. Butin, S. K. Smirnov, T. A. Stroganova, *J. Heterocycl. Chem.*, **43**, 623 (2006).
3. V. T. Abaev, A. S. Dmitriev, A. V. Gutnov, S. A. Podelyakin, A. V. Butin, *J. Heterocycl. Chem.*, **43**, 1195 (2006).
4. A. S. Dmitriev, V. T. Abaev, W. Bender, A. V. Butin, *Tetrahedron*, **63**, 9437 (2007).
5. A. V. Butin, V. T. Abaev, V. V. Mel'chin, A. S. Dmitriev, A. S. Pilipenko, A. S. Shashkov, *Synthesis*, 1798 (2008).
6. А. С. Дмитриев, С. А. Поделякин, В. Т. Абаев, А. В. Бутин, *ХГС*, 1400 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, 1194 (2005)].
7. A. V. Butin, S. K. Smirnov, I. V. Trushkov, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 20 (2008).
8. A. V. Butin, S. K. Smirnov, F. A. Tsiunchik, M. G. Uchuskin, I. V. Trushkov, *Synthesis*, 2943 (2008).

**А. В. Бутин,* Н. О. Костюкова, Ф. А. Циунчик,
С. А. Лысенко, И. В. Трушков**

*НИИ ХГС Кубанского государственного
технологического университета,
Краснодар 350072, Россия
e-mail: alexander_butin@mail.ru*

Поступило 18.11.2009