

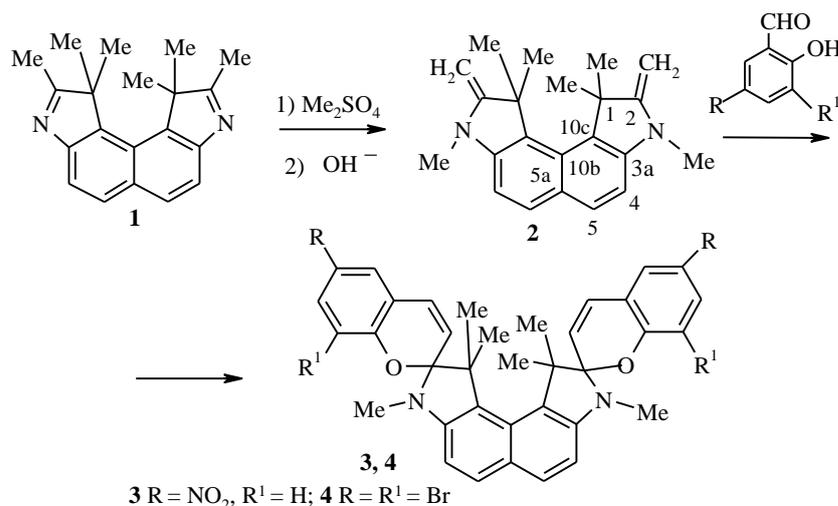
## БИСИНДОЛЫ

### 42.\* СИНТЕЗ НОВОЙ БИСПИРОПИРАНОВОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ИНДОЛО[4,5-*e*]ИНДОЛА

**Ключевые слова:** бисспиропиран, гексаметилдигидроиндолоиндол, дигидро-индолизин, индолиноиндолин, основание Фишера.

В последнее время ведётся активный поиск разнообразных бисспиро-соединений, обладающих фотохромными свойствами [2]. Ранее нами были синтезированы бисспироциклические системы дигидроиндолизинового типа из изомерных дигидроиндоло[4,5-*e*]- и -[6,7-*g*]индолов [3, 4].

В настоящей работе сообщается о синтезе нового конденсированного индолинового бисспиропирана на основе гексаметилдигидроиндолоиндола **1**. Синтез осуществлён в три стадии по схеме:



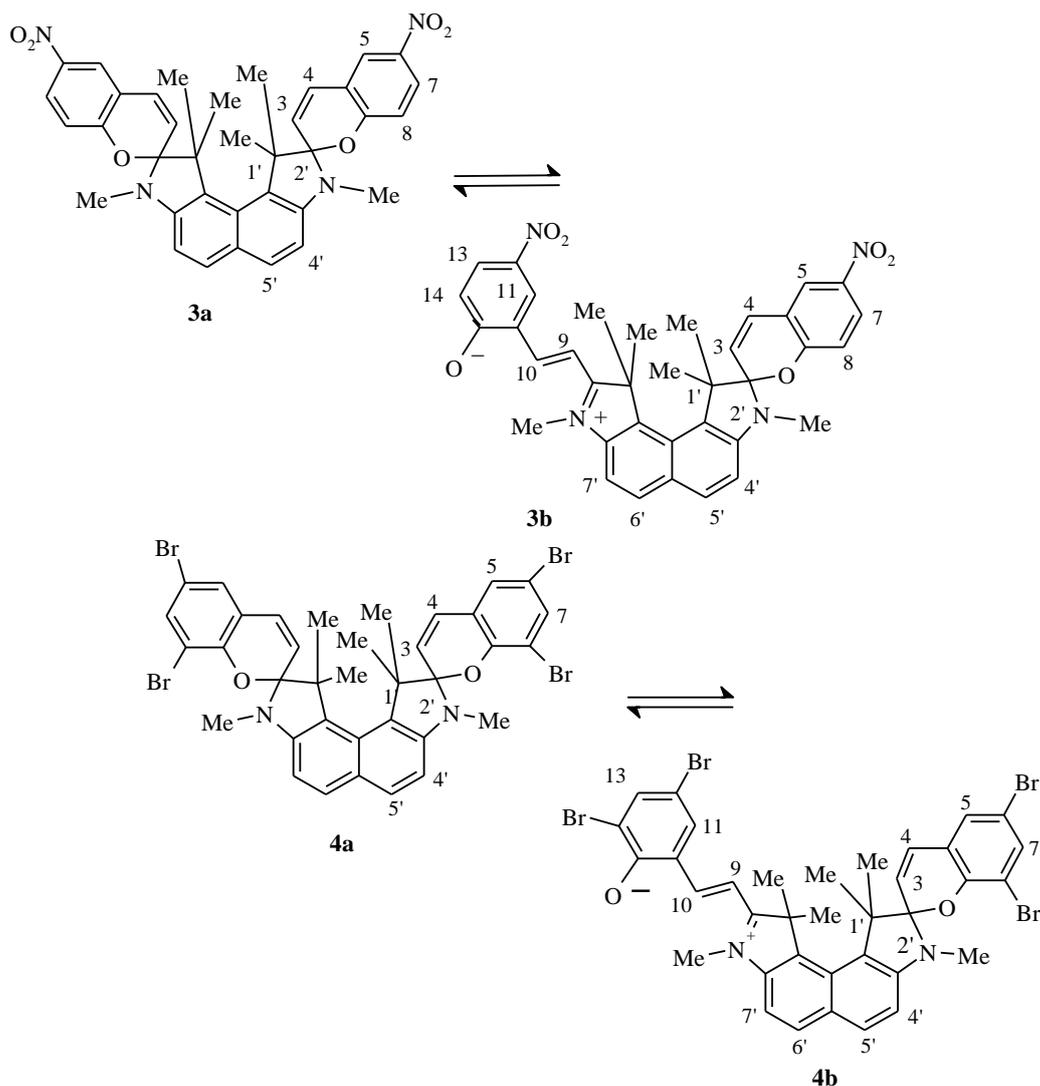
\* Сообщение 41 см. [1].

При кватернизации бисиндоленина **1** диметилсульфатом образуется соответствующая двучетвертичная соль, обработка которой тёплым раствором щёлочи приводит к образованию бисаналога 2-метилениндолиновых оснований [5], так называемых "оснований Фишера" – 1,1,3,8,10,10-гексаметил-2,9-диметилидениндолино[4,5-*e*]индолина (**2**). Третья стадия синтеза включает конденсацию полученного бифункционального основания **2** с трёхкратным избытком салициловых альдегидов при кипячении в спирте в течение 30 мин – 1 ч 30 мин. Целевые соединения кристаллизуются при охлаждении реакционной смеси в виде окрашенных кристаллов. Получены новые бисспиропираны: 1',1',3',8',10',10'-гексаметил-6,6''-динитро- (**3**) и 6,6'',8,8''-тетрабром-1',1',3',8',10',10'-гексаметилдиспиро-[хромено-2,2'-индолино[4,5-*e*]индолино-9',2''-хромены] (**4**).

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C соединения **2** проявляется один набор сигналов, что соответствует симметричной структуре бифункциональной молекулы. Химические сдвиги эквивалентных протонов и атомов С каждой половины молекулы совпадают и проявляются сигналы только одной половины.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **3** и **4** наблюдаются два набора сигналов разной интенсивности. Сигналы высокой интенсивности соответствуют симметричной структуре. По значениям КССВ пирановых протонов Н-3 и Н-4 в *цис*-расположении ( $J_{3,4} = 10$  Гц) и химического сдвига протонов групп N(CH<sub>3</sub>) эти сигналы отнесены к закрытым бисспироциклическим структурам **3a** и **4a**. Высокоинтенсивные сигналы протонов двух метильных групп пирролинового кольца отнесены также к закрытой форме, так как они неэквивалентны и проявляются в виде двух синглетов в сильном поле [6].

Сигналы низкой интенсивности соответствуют несимметричным молекулам односторонне раскрытых бисспиросоединений структуры **3b**, **4b**, которые фиксируются при растворении их в ДМСО. В сигналах низкой интенсивности наблюдаются дублеты пирановых протонов с КССВ ~13–14 Гц, что характерно для *транс*-расположения этих протонов в открытой бетаиновой структуре одной половины молекулы.



ИК спектры зарегистрированы на приборах UR-20 и FTIR-Фурье инфра-красном спектрометре Thermo Nicolet Avatar 370 в вазелиновом масле. УФ спектры получены на приборе Varian, Carry 100, UV-vis, спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C – на спектрометре Bruker AM-400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на приборе MAT 95 v. Finnegan (USA).

**1,1,3,8,10,10-Гексаметил-2,9-диметилдениндолино[4,5-*e*]индолин (2).** До-бавляют к 0.9 г (2.8 ммоль) гексаметилдигидроиндола[4,5-*e*]индола **1** [3] 12 мл свежеперегнанного диметилсульфата и нагревают 1 ч 10 мин при 100–110 °С. Реакционную массу разбавляют абсолютным эфиром. Смолистое вещество отде-ляют и промывают абсолютным эфиром. Полученную бисчетвертичную соль **2** растворяют в минимальном количестве этилового спирта и добавляют тёплый 5% раствор КОН. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получают 0.6 г (60%) соединения **2**. Порошок светло-коричневого цвета, т. пл. 173–174 °С. *R<sub>f</sub>* 0.4 (Silufol UV-254, этанол–аммиак, 20:1). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1643 (>C=CH<sub>2</sub>). УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 218 (3.306), 246 (3.418), 259 (3.396), 312 (4.20), 380 (1.017), 541 (0.171). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (приведены данные половины молекулы),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.62 (6H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.08 (3H, с, N–CH<sub>3</sub>); 3.79 (2H, с, >C=CH<sub>2</sub>); 6.94 (1H, д, *J<sub>o</sub>* = 8.6, H Ar); 7.68 (1H, д, *J<sub>o</sub>* = 8.6, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 28.93 (N–CH<sub>3</sub>); 30.21 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 47.04 (C-1); 72.35 (=CH<sub>2</sub>); 105.74 (C-4); 122.00 (C-10c); 126.83 (C-5a); 129.66 (C-10b); 133.14 (C-5); 146.79 (C-3a); 165.98 (C-2). Масс-спектр высокого разрешения (ЭУ, 70 эВ), найдено: *m/z* 318.2079 [M]<sup>+</sup>. C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено: M = 318.

**1',1',3',8',10',10'-Гексаметил-6,6''-динитродиспиро[хромено-2,2'-индолино- [4,5-*e*]индолино-9',2''-хромен] (3).** В этиловом спирте растворяют 0.13 г (0.41 ммоль) соединения **2**, добавляют к спиртовому раствору 0.17 г (1 ммоль) 5-нитросалицилового альдегида и кипятят 30 мин. Реакционную массу оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этиловым спиртом, сушат. Выход 100 мг (40%). *R<sub>f</sub>* 0.6 (этиловый спирт). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1654, 1607 (C=C пирановая), 1530–1490 (NO<sub>2</sub> несим.), 1325 (NO<sub>2</sub> сим.), 1275 (N–C спиро), 1095, 945 (O–C спиро). УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 200 (0.500), 225 (0.630),

273 (0.611), 318.07 (0.412), 347 (0.428), 534 (0.238). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (приведены данные половины молекулы для симметричной закрытой формы **3a**, сигналы высокой интенсивности),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.47 (3H, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 1.61 (3H, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 2.78 (3H, с, N-CH<sub>3</sub>); 6.13 (1H, д,  $J_{3,4} = 10.5$ , H-3); 6.96 (1H, д,  $J_{4,5'} = 8.4$ , H-4'); 7.31 (1H, д,  $J_{3,4} = 10.5$ , H-4); 7.86 (1H, д,  $J_{7,8} = 7.7$ , H-8); 8.17 (1H, д,  $J_{4,5'} = 8.4$ , H-5'); 8.22 (1H, д, д,  $J_{7,8} = 7.7$ ,  $J_{5,7} = 2.7$ , H-7); 8.37 (1H, д,  $J_{5,7} = 2.7$ , H-5). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  для несимметричной односторонне раскрытой формы **3b** (сигналы низкой интенсивности),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.87 (3H, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 1.88 (3H, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 2.13 (6H, с, 10'-CH<sub>3</sub>); 2.92 (3H, с, N-CH<sub>3</sub>); 3.94 (3H, с, N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>); 6.15 (1H, д,  $J_{3,4} = 10.3$ , H-3); 6.29 (1H, д,  $J_{4,5'} = 9.6$ , H-4'); 6.83 (1H, д,  $J_{6,7} = 9.1$ , H-6'); 6.89 (1H, д,  $J_{4,5'} = 9.6$ , H-5'); 7.34 (1H, д,  $J_{6,7} = 9.1$ , H-7'); 7.41 (1H, д,  $J_{3,4} = 10.3$ , H-4); 7.73 (1H, д,  $J_{7,8} = 8.9$ , H-8); 7.96 (1H, д, д,  $J_{7,8} = 8.9$ ,  $J_{5,7} = 2.4$ , H-7); 8.04 (1H, д,  $J_{13,14} = 8.9$ , H-14); 8.13 (1H, д, д,  $J_{13,14} = 8.9$ ,  $J_{11,13} = 2.4$ , H-13); 8.14 (1H, д,  $J_{9,10} = 13.3$ , H-9); 8.25 (1H, д,  $J_{9,10} = 13.3$ , H-10); 8.31 (1H, д,  $J_{5,7} = 2.4$ , H-5); 8.62 (1H, д,  $J_{11,13} = 2.4$ , H-11). Найдено, %: C 69.82; H 4.78; N 9.05. C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 70.12; H 5.23; N 9.09.

**6,6'',8,8''-Тетрабром-1',1',3',8',10',10'-гексаметилдиспиро[хромено-2,2'-индо-лино[4,5-е]индолино-9',2''-хромен] (4)** получают из 0.19 г (0.6 ммоль) соединения **2** и 0.33 г (1.2 ммоль) 3,5-дибромсалицилового альдегида при 40 °С в течение 1 ч. Выход 140 мг (28%).  $R_f$  0.8 (этиловый спирт). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1610 (C=C пирановая), 1550 (C=C сопряж. пирановая), 1280 (N-C спиро), 1080, 900 (O-C спиро). УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 199 (0.576), 231 (0.71), 273 (0.584), 576 (0.174). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (приведены данные половины молекулы для симметричной закрытой формы **4a**, сигналы высокой интенсивности),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.44 (3H, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 1.61 (3H, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 2.74 (3H, с, N-CH<sub>3</sub>); 6.04 (1H, д,  $J_{3,4} = 10.3$ , H-3); 6.93 (1H, д,  $J_{4,5'} = 8.5$ , H-4'); 7.11 (1H, д,  $J_{3,4} = 10.3$ , H-4); 7.47 (1H, д,  $J_{5,7} = 2.2$ , H-7); 7.54 (1H, д,  $J_{5,7} = 2.2$ , H-5); 7.82 (1H, д,  $J_{4,5'} = 8.5$ , H-5'). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  для несимметричной односторонне раскрытой формы **4b** (сигналы низкой интенсивности),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.82 (3H, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 1.87 (3H, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 2.07 (6H, с, 10'-CH<sub>3</sub>); 2.89 (3H, с, N-CH<sub>3</sub>); 3.88 (3H, с, N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>); 5.96 (1H, д,  $J_{3,4} = 10.3$ , H-3); 6.90 (1H, д,  $J_{6,7} = 8.5$ , H-6'); 7.06 (1H, д,  $J_{3,4} = 10.3$ , H-4); 7.30 (1H, д,  $J_{4,5'} = 8.8$ , H-5'); 7.55 (1H, д,  $J_{11,13} = 2.4$ , H-13); 7.57 (1H, д,  $J_{5,7} = 2.4$ , H-7); 7.62 (1H, д,  $J_{5,7} = 2.4$ , H-5); 7.64 (1H, д,  $J_{4,5'} = 8.8$ , H-4'); 7.65 (1H, д,  $J_{11,13} = 2.4$ , H-11); 7.75 (1H, д,  $J_{6,7} = 8.5$ , H-7). 8.10 (1H, д,  $J_{9,10} = 13.3$ , H-9); 8.11 (1H, д,  $J_{9,10} = 13.3$ , H-10). Масс-спектр высокого разрешения (ЭУ, 70 эВ), найдено,  $m/z$ : 838.9108; 840.9407; 841.9230; 843.9518; 844.9273 [M]<sup>+</sup>. C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено: M = 842. Спиро-хромены **3**, **4** не плавятся до 350 °С.

*Данный проект осуществлен при финансовой поддержке Национального научного фонда Грузии (Грант GNSF/ST07/4-181). Выражаем благодарность службе академического обмена Германии (DAAD) за поддержку сотрудничества и программы обмена между Тбилиским государственным университетом и университетом Заарланда (Германия).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Z. Kalatozishvili, N. Sh. Samsonia, N. L. Targamadze, I. Sh. Chikvaidze, Sh. A. Samsoniya, A. O. Wesquet, U. Kazmaier, *XГC*, 764 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 608 (2010)].
2. Б. С. Лукьянов, М. Б. Лукьянова, *XГC*, 323 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 281 (2005)].
3. Ш. А. Самсония, Г. Дюрр, М. В. Трапаидзе, Э. Р. Чхаидзе, Э. О. Гогричиани, *XГC*, 1423 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 1308 (2001)].
4. Ш. А. Самсония, М. В. Трапаидзе, Н. Н. Мачаидзе, Г. Дюрр, *XГC*, 461 (2002). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **38**, 396 (2002)].
5. 2-Метилениндиолиновые соединения, синтез и свойства, *Итоги науки и техники, серия Органическая химия*, **14**, 127 (1990).
6. К. Г. Джапаридзе, И. Я. Павленишвили, В. Г. Цицишвили, Дж. П. Майсурадзе, *Сообщ. АН ГССР*, **70**, 349 (1973).

**Ш. А. Самсония\***, **М. В. Трапаидзе**, **Н. Н. Николеишвили**,  
**К. Г. Джапаридзе<sup>a</sup>**, **Дж. П. Майсурадзе<sup>a</sup>**, **У. Кацмайер<sup>b</sup>**

Тбилиский государственный университет  
им. Иване Джавахишвили, Тбилиси 0179, Грузия  
e-mail: shota.samsonia@tsu.ge

Поступило 19.05.2010

<sup>a</sup>Институт кибернетики,

*Тбилиси 0186, Грузия  
e-mail: ic@cybernet.ge*

*<sup>6</sup>Заарландский университет,  
Заарбрюкен Д-66123, Германия  
e-mail: u.kazmaier@mx.uni-saarland.de*

ХГС. – 2010. – № 8. – С. 1255