

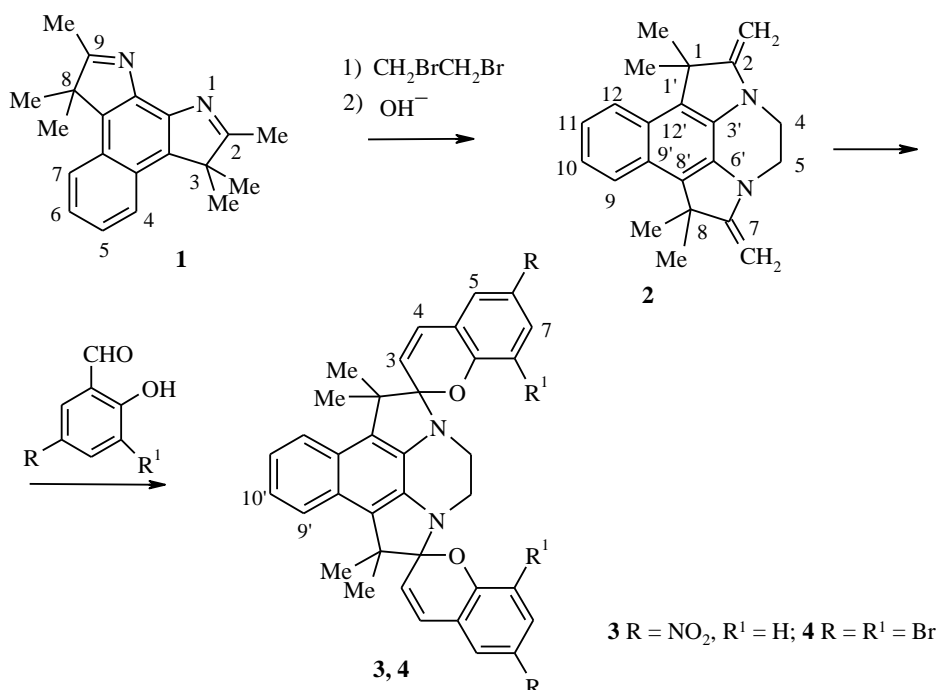
ДИПИРРОЛОХИНОКСАЛИНЫ

1. СИНТЕЗ НОВОЙ БИСПИРОПИРАНОВОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗО[*e*]ПИРРОЛО[3,2-*g*]ИНДОЛА

Ключевые слова: бисспиропиран, дигидроиндолизин, пирролоиндол, алкилирование, конденсация.

Ранее [1] нами сообщалось о синтезе спироциклических систем дигидроиндолизинового типа на основе 2,3,3,8,9,9-гексаметил-3,8-дигидробензо[*e*]пирроло[3,2-*g*]индола (**1**). Продолжая исследования по синтезу бис-спиросоединений, в настоящей работе мы предлагаем синтез новой бис-спиропирановой системы – 1',1',8',8'-тетраметил-1',4',5',8'-тетрагидроди-спиро[хромено-2,2'-дипирроло[1,2,3-*d,e*:3,2,1-*i,j*]бензо[*g*]хиноксалино-7',2''-хромена].

При алкилировании гексаметилдигидробензо[*e*]пирроло[3,2-*g*]индола **1** дибромэтаном образуется бисчетвертичная соль, которую обрабатывают тёплым раствором щёлочи и переводят в бисаналог 2-метилениндолиновых оснований, так называемых "оснований Фишера", 1,1,8,8'-тетраметил-2,7-диметилиден-1,2,4,5,7,8-гексагидродипирроло[1,2,3-*d,e*:3,2,1-*i,j*]бензо[*g*]хиноксалин (**2**). Как известно, 2-метилидениндолиновые основания являются важными промежуточными продуктами в синтезе разнообразных органических соединений [2].



Проведена конденсация бифункционального основания **2** трехкратными избытками 5-нитро- и 3,5-дибромсалициловых альдегидов в этиловом спирте (30–45 мин, 30–40 °С). После охлаждения выделены окрашенные кристаллы. Получены производные новой бисспиропирановой системы: 1',1',8',8'-тетраметил-6,6''-динитро-1',4',5',8'-тетрагидродиспиро[хромено-2,2'-дипирроло[1,2,3-*d,e*:3,2,1-*i,j*]бензо[*g*]хиноксалино-7',2''-хромен] (**3**) и 6,6''-8,8''-тетрабром-1',1',8',8'-тетраметил-1',4',5',8'-тетрагидродиспиро[хромено-2,2'-дипирроло[1,2,3-*d,e*:3,2,1-*i,j*]бензо[*g*]хиноксалино-7',2''-хромен] (**4**).

В спектрах ЯМР соединений **3**, **4** проявляется один набор сигналов, что соответствует симметричной структуре бифункциональной молекулы. Химические сдвиги эквивалентных протонов и атомов углерода каждой половины молекулы совпадают и проявляются сигналы только одной половины.

В спектре ЯМР ^1H соединения **2** химические сдвиги протонов двух *gem*-метильных групп совпадают и проявляются в виде синглета с интегральной интенсивностью 12H. Одинаковы также химические сдвиги протонов группы CH_2 хиноксалинового кольца (4H, c). Сигналы протонов экзоциклической группы $>\text{C}=\text{CH}_2$ проявляются в виде дублета. Ароматические протоны в спектре обнаружены в виде дублетов с *ortho*-константами спин-спинового взаимодействия.

В спектре ЯМР ^{13}C соединения **2** проявляются сигналы, характерные для атомов углерода 2-метилидениндолиновых [2]: C(1), C(2) и экзоциклического метиленового атома, соответственно, при

67.19, 166.53 и 77.86 м. д. Сигналы атомов углерода N-CH₂ и *гем*-метильных групп наблюдаются при 49.27 и 28.88 м. д. В спектре обнаружены также сигналы ароматических атомов углерода.

В спектрах ЯМР ¹H бисспиросоединений **3** и **4** дублетные сигналы пирановых протонов Н-3 и Н-4 имеют КССВ, указывающие на их *цис*-расположение ($J_{3,4} = 10.0$ Гц). Сигналы протонов групп N-CH₂-CH₂-N также являются дублетами и их химический сдвиг соответствует закрытой бисспироциклической структуре. Высокоинтенсивные сигналы протонов геминальных метильных групп в пирролиновом кольце отнесены также к закрытой форме, так как в этом случае они не эквивалентны и проявляются в виде двух синглетов в сильном поле [3].

ИК спектры зарегистрированы на приборах UR-20 и FTIR-Фурье инфракрасном спектрометре Thermo Nicolet Avatar 370 в вазелиновом масле (соединения **2** и **3**) и в таблетках KBr (соединение **4**). УФ спектры получены на приборе Varian, Carry 100, UV-vis. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на спектрометре Bruker AM-400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС, масс-спектры – на приборе MAT 95 v. Finnegan (USA).

1,1,8,8-Тетраметил-2,7-диметилиден-1,2,4,5,7,8-гексагидродипирроло-[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]бензо[*g*]хиноксалин (2). Смесь 0.3 г (0.1 ммоль) бензопирро-лоиндола **1** с 5 мл дибромэтана нагревают в запаянной ампуле 8 ч при 160 °С. Плав промывают эфиром и ацетоном, выделяют коричневый порошок образовавшегося дибромиды соединения **1** с количественным выходом. Растворяют в кипящей воде 0.35 г этого осадка и фильтруют. Фильтрат обрабатывают 5% тёплым раствором КОН до pH 10. Полученный осадок соединения **2** отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и сушат. Выход 0.072 г (39%). R_f 0.6 (этанол-амиак, 20:1). Порошок кремового цвета, т. разл. 230 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1635 (>C = CH₂). УФ спектр (бензол), λ_{max} , нм (lg ϵ): 270 (1.244), 287 (3.583), 368 (1.516), 381 (1.573). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 1.58 (12H, с, C(CH₃)₂); 3.64 (4H, с, -N-CH₂-CH₂-N-); 4.18, 4.10 (4H, 2 д, $J = 1.9$, >C=CH₂); 7.13, 7.50 (4H, 2 д. д, $J_o = 6.4$, $J_m = 3.5$, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 28.88 (CH₃); 49.27 (-N-CH₂-CH₂-N-); 67.19 (C-1,8); 77.86 (=CH₂); 116.22 (C-1',8'); 121.85 (C-9,12); 122.74 (C-10,11); 126.86 (C-9',12'); 130.30 (C-3',6'); 166.53 (C-2,7). Масс-спектр высокого разрешения (ЭУ, 70 эВ), найдено: m/z 316.1933 [M]⁺. C₂₂H₂₄N₂. Вычислено: M = 316.

1',1',8',8'-Тетраметил-6,6''-динитро-1',4',5',8'-тетрагидродиспиро[хромено-2,2'-дипирроло[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]бензо[*g*]хиноксалино-7',2''-хромен] (3). Растворяют 50 мг (0.16 ммоль) соединения **2** в 7 мл абсолютного этанола и добавляют спиртовой раствор 75 мг (0.45 ммоль) 5-нитросалицилового альдегида. Перемешивают 10 мин в темноте при 40 °С. После охлаждения тёмно-фиолетового раствора отфильтровывают 0.03 г (30%) соединения **3** в виде тёмно-синего порошка. Т. пл. 158 °С, R_f 0.6 (бензол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1644–1615 (C=C пирановая), 1526 (NO₂ несимм.), 1342 (NO₂ сим.), 1269 (N-C спиро), 1169–1122, 963, 906, 816 (O-C спиро). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 225 (1.867), 269 (2.554), 315 (0.964), 558 (0.121). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 1.43 (6H, с, C(CH₃)₂); 1.62 (6H, с, C(CH₃)₂); 3.19 (2H, д, $J_{CH_2CH_2} = 7.3$, -CH₂-N-); 3.29 (2H, д, $J_{CH_2CH_2} = 7.3$, -CH₂-N-); 5.94 (2H, д, $J_{3,4} = 10.1$, H-3); 6.79 (2H, д, $J_{7,8} = 8.5$, H-8); 6.92 (2H, д, $J_{3,4} = 10.1$, H-4); 7.25 (2H, д. д, $J_{9,10'} = 6.4$, $J_{10',12'} = 3.5$, H-10'); 7.85 (2H, д. д, $J_{9,10'} = 6.4$, $J_{9',11'} = 3.5$, H-9'); 8.01 (2H, д. д, $J_{7,8} = 8.5$, $J_{5,7} = 2.5$, H-7); 8.02 (2H, д, $J_{5,7} = 2.5$, H-5). Найдено, % : C 70.01; H 5.7; N 8.82. C₃₆H₃₀N₄O₆. Вычислено, %: C 70.35; H 4.92; N 9.12.

6,6'',8,8''-Тетрабром-1',1',8',8'-тетраметил-1',4',5',8'-тетрагидродиспиро[хромено-2,2'-дипирроло[1,2,3-d,e:3,2,1-i,j]бензо[*g*]хиноксалин-7',2''-хромен] (4) получают аналогично соединению **3** из 60 мг (0.19 ммоль) соединения **2** и 80 мг (0.45 ммоль) 3,5-дибромсалицилового альдегида при 45 °С в течение 45 мин. Выход 0.08 г (50%). Зелёный порошок. R_f 0.8 (бензол-гексан, 1:1). Т. пл. 238–240 °С.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 1643 (C=C пирановая), 1535, 1442 (C=C сопряж. пирановая), 1265 (N-C спиро), 1157, 964, 887 (O-C спиро). УФ спектр (хлороформ), λ_{max} , нм (lg ϵ): 246 (3.731), 273 (0.420), 319 (1.081), 359 (0.759), 620 (0.17). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 1.36 (6H, с, C(CH₃)₂); 1.55 (6H, с, C(CH₃)₂); 3.05 (2H, д, $J_{CH_2CH_2} = 7.2$, N-CH₂-); 3.20 (2H, д, $J_{CH_2CH_2} = 7.2$, CH₂-N-); 6.06 (2H, д, $J_{4,3} = 10.0$, H-3); 7.05 (2H, д, $J_{3,4} = 10.4$, H-4); 7.20–7.22 (2H, м, H-10'); 7.52 (2H, с, H-7); 7.61 (2H, с, H-5); 7.82–7.85 (2H, м, H-9'). Масс-спектр высокого разрешения (ЭУ, 70 эВ), найдено: m/z 837.9262; 839.9397; 841.9388 [M]⁺. C₃₆H₂₈Br₄N₂O₂. Вычислено: M = 840.

Данный проект осуществлён 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 Тбилисским государственным университетом и университетом Заарланда (Германия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ш. А. Самсония, М. В. Трапаидзе, Н. Н. Николеишвили, А. О. Весквет, У. Кацмайер, ХТС, 1260 (2008). [Chem. Heterocycl. Comp., **44**, 1016 (2008)].

2. 2-Метилениндолиновые соединения, синтез и свойства, *Итоги науки и техники, серия Органическая химия*, **14**, 127 (1990).
3. 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^а, **Дж. П. Майсурадзе^а**, **У. Кацмайер^б**

*Тбилисский государственный университет
им. Ивана Джавахишвили, Тбилиси 0179, Грузия
e-mail: shota.samsonia@tsu.ge*

Поступило 19.05.2010

^а*Институт кибернетики, Тбилиси 0186, Грузия
e-mail: ic@cybernet.ge*

^б*Заарландский университет,
Заарбрюкен Д-66123, Германия
e-mail: u.katzmaier@mx.uni-saarland.de*

ХГС. – 2010. – № 8. – С. 1259