

А. Т. Солдатенков, Ж. Нтаганда, С. А. Солдатова,
Х. А. Р. Аларкон, Б. Н. Анисимов, Н. И. Головцов

ИНДОЛОПИРИДИНЫ С УЗЛОВЫМ ГЕТЕРОАТОМОМ

11*. СИНТЕЗ 12-АРИЛИДЕНИНДОЛО[2,1-*a*]ИЗОХИНОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Конденсацией ароматических альдегидов с индоло [2,1-*a*]изохинолином в растворе трифторуксусной кислоты синтезирован ряд 12-арилидениндоло [2,1-*a*]изохинолиний трифторацетатов. Установлено, что аналогичные четвертичные соли образуются с трихлоруксусной и уксусной кислотами, а также при взаимодействии гидрохлорида индолизохинолина с *n*-нитробензальдегидом или с *n*-нитрофенил-диазоний хлоридом в спиртовой среде.

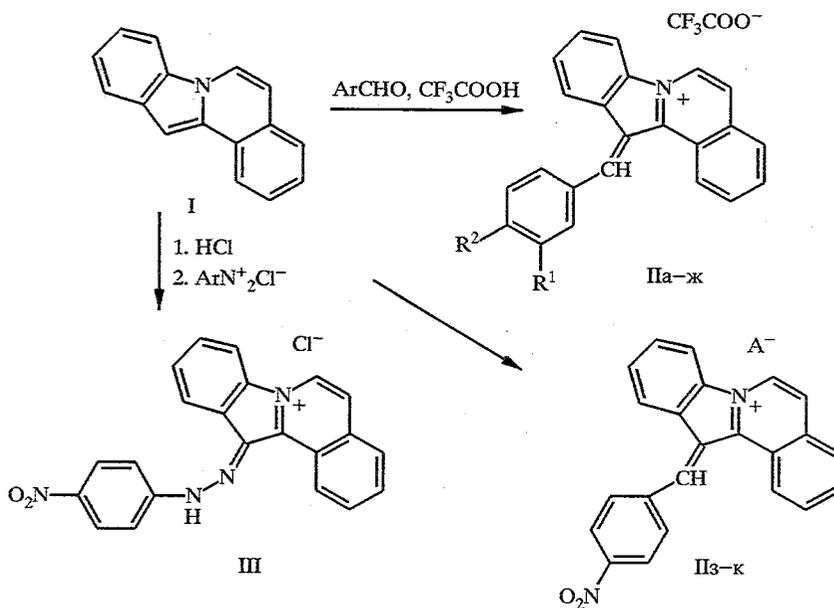
В связи с тем, что перхлораты 5-арил-7,7-диметилзамещенных индоло [1,2-*a*]хинолиниев обладают сильной флуоресценцией и являются перспективными соединениями в качестве лазерных красителей [2, 3], сольватохромных индикаторов и красителей для эпоксидных смол [4], в настоящей работе нами была изучена возможность конденсации индоло [2,1-*a*]изохинолина (I) с рядом ароматических альдегидов в кислых средах. Реакцию проводили в смеси тетрагидрофурана с трифтор-, трихлоруксусной или уксусной кислотами при комнатной температуре в течение нескольких часов. В результате были получены с выходами от 25 до 90% соответствующие ацетаты 12-арилидениндоло [2,1-*a*]изохинолиниев (IIа—и), представляющие собой окрашенные (от желтого до темно-зеленого) высокоплавкие кристаллические вещества. Их физико-химические характеристики представлены в таблицах 1 и 2.

В спектрах ПМР синтезированных соединений II по сравнению со спектром ПМР исходного соединения I наблюдается заметное смещение в сильное поле (на 0,2...0,6 м. д.) дублетного сигнала протона 11-Н, что, по-видимому, связано с экранирующим влиянием вводимого арилиденового фрагмента. Последний имеет предпочтительную *E*-конфигурацию, что диктуется стерическими препятствиями, подтверждаемыми при рассмотрении моделей Дрейдинга.

Сигнал от экзоциклического винильного протона 13-Н проявляется в виде синглета в области 6,93...7,0 м. д. в случае арильного заместителя, имеющего донорные заместители, и при ~7,4 м. д. в случае наличия электроноакцепторной *n*-нитрофенильной группы. В спектре ЯМР ¹³С соединения IIа отсутствует сигнал углерода 12-С, наблюдавшийся в случае исходного I (при 93,0 м. д.), и появляются новые сигналы от двух четвертичных атомов 12-С и 1'-С (при 111,1 и 129,0 м. д. соответственно) и набора сигналов от пяти атомов введенного фенильного заместителя. Спектры ЯМР почти всех полученных аналитических образцов свидетельствуют о выделении соединений II в виде одного геометрического изомера либо о магнитной эквивалентности их *Z*- и *E*-изомеров.

Исключение составляют соединения IIб,д, имеющие метоксиарилиденовые фрагменты. Так, в спектре ПМР соединения IIб, снятом на приборе с

* Сообщение 10 см. [1].



П а $R^1=R^2=H$; б $R^1=H, R^2=OMe$; в $R^1=H, R^2=NO_2$; г $R^1=H, R^2=OH$ (ortho); д $R^1=OH, R^2=OMe$; е $R^1=R^2=OMe$; ж $R^1, R^2=OCH_2O$; з $A^- = CCl_3COO^-$; и $A^- = MeCOO^-$; к $A^- = Cl$

Т а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных соединений Па—к, III

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			$T_{пл}, ^\circ C$	R_f	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	$[M-анион]^+$	Выход, %
		С	Н	Н					
Па	$C_{25}H_{16}F_3NO_2$	<u>70,9</u> 71,6	<u>4,0</u> 3,8	<u>3,3</u> 3,3	224...227	0,53	1700, 1600, 1520	306	36
Пб	$C_{26}H_{18}F_3NO_3$	<u>69,1</u> 69,5	3,9 4,0	3,3 3,1	220...222	0,58	1690, 1600, 1520	336	61
Пв	$C_{25}H_{15}F_3N_2O_4$	<u>64,2</u> 64,7	<u>3,0</u> 3,2	<u>5,8</u> 6,0	> 300	0,41	1695, 1600, 1525, 1355	351	90
Пг	$C_{25}H_{16}F_3NO_3$	<u>68,7</u> 69,0	<u>3,6</u> 3,7	<u>3,0</u> 3,2	219...221	0,35	3455, 1700, 1600, 1520	322	25
Пд	$C_{26}H_{18}F_3NO_4$	<u>67,3</u> 67,1	<u>3,8</u> 3,9	<u>2,9</u> 3,0	226...228	0,37	3600, 1690, 1600, 1520	352	36
Пе	$C_{27}H_{20}F_3NO_4$	<u>67,4</u> 67,6	<u>3,9</u> 4,2	<u>3,0</u> 2,9	240...243	0,29	1700, 1630, 1520	366	43
Пж	$C_{26}H_{16}F_3NO_4$	<u>67,5</u> 67,4	<u>3,6</u> 3,5	<u>2,9</u> 3,0	166...168	0,43	1700, 1600, 1520	350	40
Пз	$C_{25}H_{15}Cl_3N_2O_4$	<u>58,3</u> 58,8	<u>2,7</u> 2,9	<u>5,2</u> 5,5	> 300	0,42	1700, 1600, 1520, 1345		52
Пи	$C_{25}H_{18}N_2O_4$	<u>74,0</u> 73,2	<u>4,1</u> 4,4	<u>7,0</u> 6,8	240...242	0,47	1690, 1630, 1520, 1345		47
Пк	$C_{23}H_{15}ClN_2O_2$	<u>71,7</u> 71,5	<u>4,0</u> 3,9	<u>7,1</u> 7,3	281...283	0,6		386	71
III	$C_{22}H_{15}ClN_4O_2$	<u>66,0</u> 65,7	<u>3,8</u> 3,7	<u>13,1</u> 13,9	260...262	0,4	3385, 1620, 1535, 1355		33

* Масс-спектрометрически.

Спектры ПМР синтезированных соединений

Соединение	Химические сдвиги*, δ , м. д. (КССВ, J, Гц)						
	1-Н, уш. д	5-Н, д	6-Н, д	8-Н, уш. д	11-Н, уш. д	13-Н, с	другие протоны
Па* ²	7,82(7,8)	6,72(7,4)	8,15*	8,12*(7,8)	7,15(8,2)	6,93*	7,5...7,2 (8Н, м); 6,93* (2Н, м)
Пб	E : 7,81(8,2) Z : 7,86(8,2)	6,68(7,4)	8,12*(7,4)	8,09*(8,2)	7,53(8,0)	6,98*	7,4...7,23 (5Н, м, аром.); 6,98* (4Н, м, аром.); 3,89 и 3,8 (3Н, с, ОМе; E : Z = 9 : 1)
Пв	7,97(8,2)	6,75(7,4)	8,18*(7,4)	8,13*(8,2)	7,86(8,2)	7,41*	7,56 (2Н, м); 7,35 (1Н, м); 7,28 (1Н, м); 6,95 (2Н, м)
Пд	7,72(7,5)	*	8,03(7,4)	7,97(7,8)	7,6(8,0)	7,0	9,9 (1Н, с, ОН); 7,46...6,34 (9Н, м), 3,86 и 3,82 (3Н, с, ОМе, E : Z = 3 : 1)
Пе	7,78(8,0)	6,63(7,4)	8,08	8,0	7,48(7,8)	6,95	7,5...6,7 (8Н, м); 3,86 (3Н, с); 3,55 (3Н, с)
Пж	7,78(8,0)	6,65(7,4)	8,02*	8,05*(8,2)	7,48(м)	7,0	7,5...6,8 (6Н, м); 7,12 (1Н, с, 2'-Н); 6,78 (1Н, д, J = 8,0 Гц, 5'-Н); 5,88 (2Н, с, O-CH ₂ -O)
Пз	8,0(8,2)	6,77(7,4)	8,21*	8,18*(8,2)	7,88(8,2)	7,43*	7,7...7,3 (7Н, м); 7,0 (2Н, м)
Пк	7,79(8,0)	6,77(7,4)	8,19*	8,14*(8,2)	7,67(8,2)	7,39	7,58 (2Н, м); 7,43...7,23 (5Н, м); 7,0 (2Н, м)

* Сигналы перекрываются.

*² Спектр ЯМР ¹³С соединения Па (в квадратных скобках приведен спектр исходного I): 108,7 (13-С), 109,3 (5-С), 120,8, 121,4, 121,8, 122,2, 125,4, 126,6, 126,9, 128,6 и 129,9 (все СН); 111,1 (12-С), 129,0, 130,5, 130,6, 130,9 и 148,4 (все С четв.); [93,0, 108,7, 109,7, 120,7, 122,3, 123,7, 126,9, 127,4, 127,6 (все СН); 126,1, 128,8, 129,2, 131,4 и 134,8 (все С четв.)].

рабочей частотой 400 МГц, наблюдаются два синглета группы OMe (при 3,80 и 3,89 м. д.) с соотношением ~9 : 1. Съемка спектра этого продукта до его перекристаллизации показала, что соль IIб образуется с соотношением E : Z-изомеров ~2 : 1.

Для установления возможности образования аналогичных арилиденовых производных в среде менее сильных карбоновых кислот была изучена конденсация в растворе трихлоруксусной и уксусной кислот. В качестве альдегида был выбран *n*-нитробензальдегид, так как его использование при конденсации в трифторуксусной кислоте приводит почти к количественному образованию целевых солей II. В этих экспериментах установлено, что ожидаемые арилидены также образуются, однако при этом уменьшение силы кислоты снижает выход трихлорацетатов IIз и IIи до 52 и 47% соответственно. В то же время конденсация гидрохлорида индолоизохинолина I с *n*-нитробензальдегидом в абсолютном спирте происходит более успешно с образованием соответствующего хлорида IIк с выходом 71%. В этой связи можно отметить, что в работе [5] гидрохлорид замещенного индолизиния (фрагмент которого имеется в исходном I) не вступал в аналогичную конденсацию с *n*-нитробензальдегидом.

Кроме того, нами была предпринята попытка провести конденсацию хлорида I с солью *n*-нитрофенилдиазония. При этом хроматографическим путем был выделен с невысоким выходом (33%) гидразон III, строение которого подтверждено элементным анализом и ИК спектром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полученные соединения выделяли и очищали хроматографией на колонках с силикагелем L-60(40/100), контроль чистоты осуществлялся методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент гептан—эфир, 1 : 1, проявление парами иода. Масс-спектры получали на спектрометре МХ-1303, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Спектры ПМР регистрировали на приборе Bruker WP-250 и WM-400 в CDCl₃, внутренний стандарт TMS. ИК спектры записаны на приборе UR-20 в таблетках KBr.

12-Арилидениндоло[2,1-*a*]изохинолиний трифторацетаты (IIа—ж), трихлорацетат (IIз) и ацетат (IIи). К охлажденной на ледяной бане смеси 4,6 ммоль индолоизохинолина I в 25 мл безводного ТГФ и 10 мл трифторуксусной кислоты добавляют при перемешивании за 5 мин 4,6 ммоль ароматического альдегида. Затем охлаждение снимают и смесь выдерживают при комнатной температуре 6 ч. Растворитель и избыток трифторуксусной кислоты отгоняют в вакууме. Образовавшуюся твердую массу кристаллизуют из этанола или разделяют на колонке с SiO₂. Получают трифторацетаты IIа—ж в виде окрашенных кристаллических веществ. Аналогично получают трихлорацетат IIз и ацетат IIи, заменив CF₃COOH на CCl₃COOH и CH₃COOH соответственно.

Хлорид 12-(4-нитрофенил)индоло[2,1-*a*]изохинолиния (IIк). Через раствор 0,16 г (0,74 ммоль) индолоизохинолина I в 20 мл сухого бензола пропускают в течение 10 мин газообразный HCl. Образовавшийся осадок отделяют и к нему добавляют раствор 0,13 г (0,82 ммоль) 4-нитробензальдегида в 25 мл абс. спирта и 3 капли пиперидина. Смесь выдерживают при перемешивании 4 ч при 20 °С, затем охлаждают до 0 °С, осадок отделяют и кристаллизуют из спирта. Получают 0,2 г хлорида IIк в виде желтых кристаллов.

Хлорид(4-нитрофенилгидразон)индоло[2,1-*a*]изохинолиния (III). Раствор соли диазония, полученной из 0,69 г (5 ммоль) *n*-нитроанилина, 0,5 мл HCl (1 : 1) и 0,35 г (5 ммоль) нитрита натрия, добавляют при 0...5 °С к раствору 1 г (4 ммоль) гидрохлорида индолоизохинолина I в 30 мл этанола. К смеси добавляют 3 капли пиперидина и выдерживают ее при перемешивании 2 ч при 20 °С. После охлаждения до 0 °С образовавшийся осадок отделяют, промывают спиртом и сушат. Получают 0,52 г (33%) гидразона III в виде красных кристаллов.

Работа выполнена при поддержке ГК РФ по ВО НТП «Тонкий органический синтез»(грант ФТ-15).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривенко Л. И., Солдатенков А. Т., Зволинский О. В., Кулеинова Л. Н., Хрусталева В. Н., Гурьишев В. Н., Солдатова С. А. // ХГС. — 1997. — № 6. — С. 793.
2. Kotowski T., Orzeszko A., Skubiszak W., Stacewicz T., Soroka J. // Opt. Appl. — 1984. — Vol. 14. — P. 267.
3. Kotowski T., Skubiszak W., Stacewicz T., Soroka J., Soroka K. // Opt. Appl. — 1988. — Vol. 18. — P. 153.
4. Soroka K., Soroka J. // Chem. scripta. — 1989. — Vol. 29. — P. 167.
5. Katritzky A. R., Yeung W. K., Patel R. C. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1982. — P. 2365.

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198
e-mail: asoldatenkov@mx.pfu.edu.ru

Поступило в редакцию 03.04.98