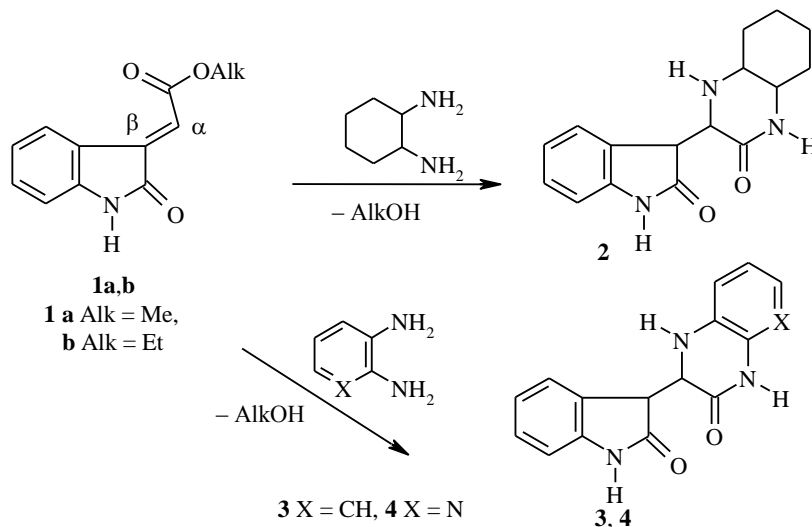


## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭФИРОВ 2-(2-ОКСО-1,2-ДИГИДРО-3Н-ИНДОЛ-3-ИЛИДЕН)УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С 1,2-ДИАМИНАМИ

**Ключевые слова:** 2-оксо-2,3-дигидро-1Н-индол-3-илпроизводные хиноксалин-2(1Н)-онов и пиридо[2,3-*b*]пиазин-3(2Н)-она, эфиры 2-(2-оксо-1,2-дигидро-3Н-индол-3-ил-иден)уксусной кислоты, реакции с 1,2-диаминоциклогексаном, *o*-фенилендиамином и 2,3-диаминопиридином.

Реакция 3-(2-оксо-2-(гет)арилэтилиден)-1Н-индол-2-онов с *o*-фенилен-диамином приводит к 1,3-дигидроспиро[1,5-бензодиазепин-2,3'-индол]-2'(1Н)-онам [1–3], при этом аминогруппа реагента присоединяется по активированной (гет)ароильным акцептором экзоэтиленовой связи в  $\beta$ -по-ложение ( $C_{(3)}$  индольного кольца) с дальнейшей спирогетероциклизацией при участии второй функциональной *o*-аминогруппы. Недавно нами было показано, что в отличие от (гет)ароильных производных илиденокс-индолов близкие к ним по строению эфиры 2-(2-оксо-1,2-дигидро-3Н-индол-3-илиден)уксусных кислот **1** иначе реагируют с монофункцио-нальными аминами, образуя продукты региоселективного присоединения последних по экзоэтиленовой связи в  $\alpha$ -положение по отношению к слож-ноэфирной группе – эфиры 2-аминозамещенных 2-(2-оксо-2,3-дигидро-1Н-индол-3-ил)уксусных кислот [4].

Нами впервые установлено, что действие 1,2-диаминов (1,2-диамино-циклогексана, *o*-фенилендиамина или 2,3-диаминопиридина) на эфиры 2-(2-оксо-1,2-дигидро-3Н-индол-3-илиден)уксусной кислоты **1a** или **1b** при кипячении смеси в этаноле приводит с препаративным выходом к 2-оксо-2,3-дигидро-1Н-индол-3-илпроизводным октагидрохиноксалин-2(1Н)-она (**2**) и 3,4-дигидрохиноксалин-2(1Н)-она (**3**) или, соответственно, 2-(2-оксо-2,3-дигидро-1Н-индол-3-ил)-1,4-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-3(2Н)-ону (**4**).



Соединения **2–4** образуются в результате региоселективного присоединения аминогруппы реагентов по экзоэтиленовой связи субстрата **1** не в  $\beta$ - $C_{(3)}$ -, как можно было предполагать, а в  $\alpha$ - $C_{(2)}$ -положение к сложно-эфирному звену с последующей гетероциклизацией при участии последнего и свободной *o*-аминогруппы.

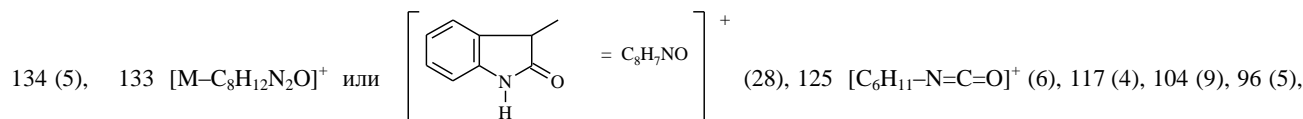
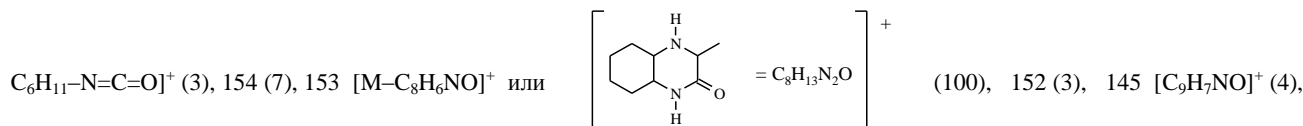
Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре Bruker DRX-500 (500 МГц), ТМС, в  $\text{DMCO-d}_6$ , ИК спектры – на приборе Specord M-80, тонкий слой в вазелиновом масле.

**Взаимодействие эфиров 2-(2-оксо-1,2-дигидро-3Н-индол-3-илиден)уксусной кислоты с 1,2-диаминами.** Смесь 1.01 г (0.005 моль) метилового эфира 2-(2-оксо-1,2-дигидро-3Н-индол-3-илиден)уксусной кислоты **1a** или 1.09 г (0.005 моль) этилового эфира 2-(2-оксо-1,2-дигидро-3Н-индол-3-илиден)уксусной кислоты **1b** [5] и 0.57 г (0.005 моль) 1,2-диаминоциклогексана, 0.54 г (0.005 моль) *o*-фенилендиамина или 0.55 г (0.005 моль) 2,3-диаминопиридина в 50–70 мл  $\text{EtOH}$  кипятят 1.5–3 ч. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из  $\text{EtOH}$  или  $\text{CHCl}_3$ .

**3-(2-Оксо-2,3-дигидро-1Н-индол-3-ил)октагидрохиноксалин-2(1Н)-он (2).** Выход 0.90 г (63%) (из исходного соединения **1a**). Т. пл. 242–243 °С (с разл.) (из  $\text{EtOH}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.08–2.40 (8H, группа сигналов,  $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$ ,  $\text{C}_{(6)}\text{H}_2$ ,

$C_{(7)H_2}$ ,  $C_{(8)H_2}$ , 2.62 (1H, группа сигналов,  $C_{(4a)H}$ ), 2.86 (1H, группа сигналов,  $C_{(8a)H}$ ), 3.27 (1H, с,  $N_{(1)H}$ ), 3.59 (1H, с,  $C_{(3)H}$ ), 4.08 (1H, с,  $C_{(3)H}$ ), 6.72–7.48 (4H, м,  $C_6H_4$ ), 10.10 (1H, с,  $N_{(1)H}$ ).

Масс-спектр (Finnigan MAT INCOS 50),  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 285  $[M]^+$ , (5), 256  $[M-CO-H]^+$  (2), 203 (3), 172 (2), 161 (3), 160  $[M-$



85 (5), 81 (8), 77 (4), 69 (4), 56 (5). Найдено, %: С 67.52; Н 6.94; N 14.56.  $C_{16}H_{19}N_3O_2$ . Вычислено, %: С 67.35; Н 6.71; N 14.73.

**3-(2-Оксо-2,3-дигидро-1H-индол-3-ил)-3,4-дигидрохиноксалин-2(1H)-он (3).** Выход 1.10 г (79%) (из исходного соединения **1a**) или 0.95 г (68%) (из соединения **1b**). Т. пл. 234–235 °С (с разл.) (из EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3287 ( $N_{(4)H}$  амин), 3188 ( $N_{(1)H}$  амид), 1686, 1620 ( $CO_{амид}$ ). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.71 (1H, с,  $C_{(3)H}$ ), 4.58 (1H, с,  $C_{(3)H}$ ), 6.21 (1H, с,  $N_{(4)H}$ ), 6.57–7.22 (8H, м,  $C_6H_4$ ), 10.02 (1H, с,  $N_{(1)H}$ ), 10.21 (1H, с,  $N_{(1)H}$ ). Найдено, %: С 68.56; Н 4.90; N 14.88.  $C_{16}H_{13}N_3O_2$ . Вычислено, %: С 68.81; Н 4.69; N 15.05.

**2-(2-Оксо-2,3-дигидро-1H-индол-3-ил)-1,4-дигидропиридо[2,3-*b*]-пиазин-3(2H)-он (4).** Выход 0.70 г (50%) (из исходного соединения **1a**). Т. пл. 252–253 °С (с разл.) (из  $CHCl_3$ ). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.26 (1H, с,  $N_{(4)H}$ ), 3.85 (1H, с,  $C_{(2)H}$ ), 4.38 (1H, с,  $C_{(3)H}$ ), 6.45–7.78 (7H, м,  $C_6H_4$ ,  $C_5H_3N$ ), 9.84 (1H, уш. с,  $N_{(1)H}$ ), 10.73 (1H, с,  $N_{(1)H}$ ). Найдено, %: С 63.97; Н 4.48; N 19.72.  $C_{15}H_{12}N_4O_2$ . Вычислено, %: С 64.28; Н 4.32; N 19.99.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. N. Vajpai, R. Jain, K. C. Joshi, *Indian J. Chem.*, **36B**, 1005 (1997).
2. K. Mogilaiah, R. V. Rao, *Indian J. Chem.*, **37B**, 139 (1998).
3. J. R. Kavali, V. V. Vadami, *J. Chem. Res. Synop.*, No. 12, 546 (2000).
4. Е. Н. Козьминых, А. Н. Березин, К. Ш. Ломидзе, В. О. Козьминых, *Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов*, под ред. проф. В. Г. Карцева, IBS Press, Москва, **3**, 535 (2004).
5. Е. Н. Козьминых, Е. С. Березина, В. О. Козьминых, *ЖОХ*, **66**, 1128 (1996).

**В. О. Козьминых, В. И. Гончаров<sup>a</sup>, Е. Н. Козьминых,  
К. Ш. Ломидзе**

Пермский государственный педагогический  
университет, Пермь 614990, Россия  
e-mail: kvoncstu@yahoo.com,  
e-mail: kvo@perm.ru

Поступило в редакцию 03.12.2005

<sup>a</sup>Ставропольская государственная  
медицинская академия,  
Ставрополь 355023, Россия