

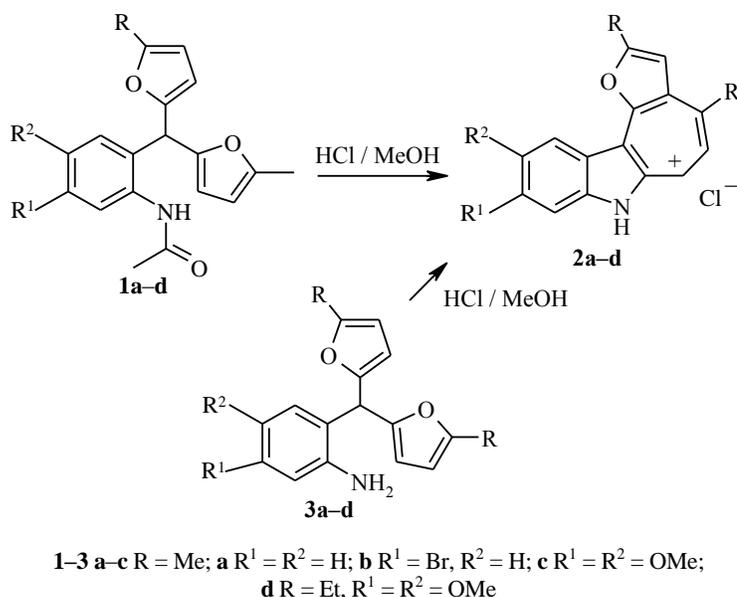
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ СОЛЕЙ ДИМЕТИЛ-1-ОКСААЗУЛЕНИО[7,8-*b*]ИНДОЛА

Ключевые слова: индол, оксаазулений, тропилий, фуран, реакция рециклизации.

Планарные тетрациклические системы, включающие индольный фрагмент, семичленный карбоцикл и гетероцикл, являются структурными аналогами природных фурукарбазольных алкалоидов [1–3] и представляют интерес в поисках новых веществ, обладающих полезным биологическим действием [4, 5].

Ранее взаимодействием 2-ацетиламиноарил(дифурил)метанов **1a,c** с тритилперхлоратом мы получили планарные тетрациклические тропилие-вые соли, включающие индольный фрагмент [6].



В этой публикации мы сообщаем о новом подходе к соединениям такого типа. Известно [7], что в кислотной среде 2-*R*-фенил(дифурил)-метаны претерпевают рециклизацию, которая приводит к образованию кетонов бензаннелированных гетероциклов и может сопровождаться вторичной реакцией внутримолекулярной циклизации. Такую реакцию, приводящую к тетрациклическим производным циклогептатриена, мы наблюдали в ходе синтеза производных изокумарина [8] и изохинолона [9] при обработке 2-карбоксииарил(дифурил)метанов и их амидов спирто-вым раствором хлороводорода.

Подобная реакция в более жестких условиях – при кипячении в диоксане в присутствии эквимолярных количеств хлорной кислоты – может приводить к диспропорционированию производных циклогептатриена и сопровождаться образованием соответствующих тетрациклических солей, что было отмечено на примере производных бензофурана [10].

Мы изучили рециклизацию 2-ацетиламиноарил(дифурил)метанов **1** при обработке спиртовыми растворами хлороводорода и установили, что в результате этого превращения образуются тетрациклические соли **2**.

Следует отметить, что указанные превращения сопровождаются отщеплением ацетильной группы, а соли **2** могут быть получены непосредственно из соответствующих аминов **3**.

Спектры ЯМР ¹H регистрировались на приборе Bruker AM 300 (250 МГц) в CF₃COOD, внутренний стандарт ТМС.

Хлорид 2,4-диметил-1-оксаазуленно[7,8-*b*]индол (2a). Растворяют 3.13 г (0.01 моль) соединения **1a** при нагревании до 50–55 °С в 50 мл метанола, при этой же температуре через раствор пропускают газообразный хлороводород до прекращения

выпадения кристаллов (~1–1.5 ч). Реакционную смесь выдерживают 10 ч при комнатной температуре, осадок отделяют фильтрацией, промывают небольшим количеством этанола, сушат и получают 0.87 г (39.6%) соединения **2a** в виде желтого порошка. Т. разл. 200–202 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.98 (3H, с, CH₃); 3.22 (3H, с, CH₃); 7.30 (1H, с, H_{Fur}); 7.78–7.85 (1H, м, H_{Ar}); 7.96–8.08 (2H, м, H_{Ar}); 8.48 (1H, д, J = 11.0, H_{Trop}); 8.90 (1H, д, J = 11.0, H_{Trop}); 9.03–9.07 (1H, м, H_{Ar}). Найдено, %: С 72.09; Н 4.79; N 4.85. C₁₇H₁₄ClNO. Вычислено, %: С 71.96; Н 4.97; N 4.94.

Соединения **2b–d** получают аналогично **2a**.

Хлорид 9-бром-2,4-диметил-1-оксазуленио[7,8-*b*]индол (2b). Выход 56%. Т. разл. 211–213 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.97 (3H, с, CH₃); 3.23 (3H, с, CH₃); 7.33 (1H, с, H_{Fur}); 7.93 (1H, д, J = 8.7, H_{Ar}); 8.16 (1H, с, H_{Ar}); 8.53 (1H, д, J = 11.0, H_{Trop}); 8.88 (1H, д, J = 8.7, H_{Ar}); 8.90 (1H, д, J = 11.0, H_{Trop}). Найдено, %: С 56.21; Н 3.78; N 4.01. C₁₇H₁₃BrClNO. Вычислено, %: С 56.30; Н 3.61; N 3.86.

Хлорид 9,10-диметокси-2,4-диметил-1-оксазуленио[7,8-*b*]индол (2c). Выход 58%. Т. разл. 203–205 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.95 (3H, с, CH₃); 3.18 (3H, с, CH₃); 4.21 (3H, с, OCH₃); 4.26 (3H, с, OCH₃); 7.28 (1H, с, H_{Fur}); 7.49 (1H, с, H_{Ar}); 8.34 (1H, д, J = 11.0, H_{Trop}); 8.49 (1H, с, H_{Ar}); 8.78 (1H, д, J = 11.0, H_{Trop}). Найдено, %: С 66.52; Н 5.15; N 4.00. C₁₉H₁₈ClNO₃. Вычислено, %: С 66.38; Н 5.28; N 4.07.

Хлорид 9,10-диметокси-2,4-диэтил-1-оксазуленио[7,8-*b*]индол (2d). Выход 47.2%. Т. разл. 198–199 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.62 (3H, т, J = 7.6, CH₃); 1.72 (3H, т, J = 7.6, CH₃); 3.33 (2H, к, J = 7.6, CH₂); 3.51 (2H, к, J = 7.6, CH₂); 4.23 (3H, с, OCH₃); 4.27 (3H, с, OCH₃); 7.33 (1H, с, H_{Fur}); 7.50 (1H, с, H_{Ar}); 8.38 (1H, д, J = 11.0, H_{Trop}); 8.50 (1H, с, H_{Ar}); 8.82 (1H, д, J = 11.0, H_{Trop}). Найдено, %: С 67.72; Н 6.09; N 3.83. C₂₁H₂₂ClNO₃. Вычислено, %: С 67.83; Н 5.96; N 3.77.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-03-32759) и фирмы Bayer Health Care AG.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Chihiro, F. Hiroshi, *Chem. Pharm. Bull.*, **38**, 1548 (1990).
2. T. S. Wu, S. C. Huang, P. L. Wu, *Heterocycles*, **45**, 969 (1997).
3. H.-J. Knolker, M. P. Krahl, *Synlett*, 258 (2004).
4. A. Mouaddib, B. Joseph, A. Hasnaoui, J.-Y. Merour, S. Leonce, *Heterocycles*, **51**, 2127 (1999).
5. B. Joseph, O. Cornec, J.-Y. Merour, *Tetrahedron*, **54**, 7765 (1998).
6. A. В. Бутин, Т. А. Строганова, В. Т. Абаев, В. Е. Заводник, *ХГС*, 1614 (1997).
7. А. В. Бутин, В. Т. Абаев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1436 (2001).
8. A. V. Gutnov, V. T. Abaev, A. V. Butin, A. S. Dmitriev, *J. Org. Chem.*, **66**, 8685 (2001).
9. В. Т. Абаев, А. А. Осипова, А. В. Бутин, *ХГС*, 849 (2001).
10. А. В. Бутин, А. В. Гутнов, В. Т. Абаев, Г. Д. Крапивин, *ХГС*, 883 (1998).

С. К. Смирнов, А. В. Бутин, Т. А. Строганова,
А. В. Диденко

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

Поступило в редакцию 17.02.2005