

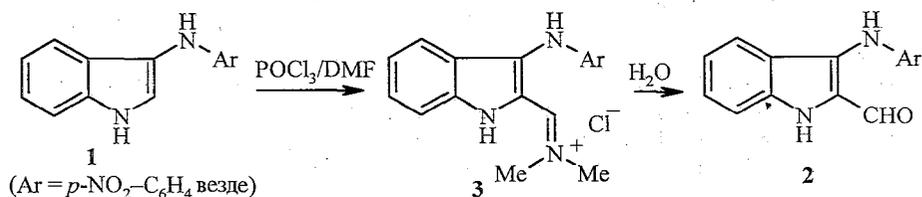
С. Ю. Рябова, Л. М. Алексеева, В. Г. Граник

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ  
ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДО[3,2-*b*]ИНДОЛА  
( $\delta$ -КАРБОЛИНА)**

Изучены реакции хлорида 2-диметилиминометил-3-(*n*-нитрофенил)аминоиндола с соединениями, имеющими активное метиленовое звено. Синтезирован ряд производных  $\delta$ -карболина. Реакцией хлорида 1-*n*-нитрофенил-2-метил-3-этоксикарбонилпиридо[3,2-*b*]индолия с диэтилацеталем ДМФА синтезировано соответствующее 2-диметиламиновинилпроизводное, которое в присутствии кислоты превращено в 5-*n*-нитрофенил-1-оксо-1,10-дигидропирано[3',4':5,6]пиридо[3,2-*b*]индол-5-иумхлорид.

**Ключевые слова:** индол, карболин, пиранопиридоиндол, пиридоиндолий, пиридоиндол.

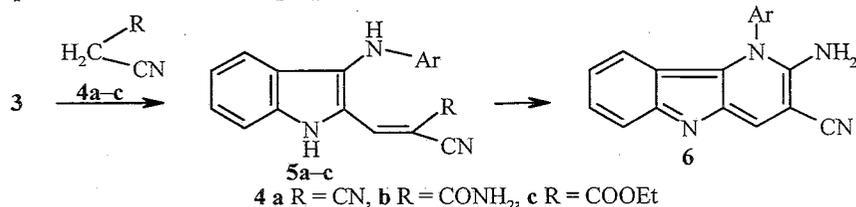
Ранее [1] формилированием по Вильсмейеру 3-(*n*-нитрофенил)аминоиндола (**1**) нами синтезировано соответствующее 2-формилпроизводное (**2**), которое является удобным исходным соединением в синтезе различных замещенных  $\delta$ -карболинов [2–4]. Известно [5], что основными интермедиатами синтеза альдегидов по Вильсмейеру являются соли иммония типа **3**. Соль **3** ранее нами не выделялась, но было установлено, что именно она (в отличие от альдегида **2**) способна циклизоваться с образованием производных индоло[3,2-*b*]хинолина [1]. Другими словами, иммониевая соль из-за наличия целочисленного положительного заряда является более реакционноспособным синтоном в реакциях по электроноизбыточным центрам, чем соответствующее формилпроизводное. Исходя из этого казалось интересным изучить реакции иммониевой соли **3** с рядом карбанионов и сопоставить их протекание с ранее полученными данными по реакциям альдегида **2** с этими же активными метиленовыми соединениями. Соль **3** была выделена из реакционной смеси и без специальной очистки\* введена во взаимодействие с соединениями, имеющими



\* Как и следовало ожидать, соль **3** легко гидролизуется водой до альдегида **2** и на хроматограмме на силифоле наряду с пятном соли (на старте) наблюдается небольшое пятно альдегида **2**. Масс-спектр FAB MS *m/z* 309 [M+H]<sup>+</sup>, соединение не имеет температуры плавления и в отличие от альдегида **2**, имеющего т. пл. 237–238 °С, разлагается при >200 °С.

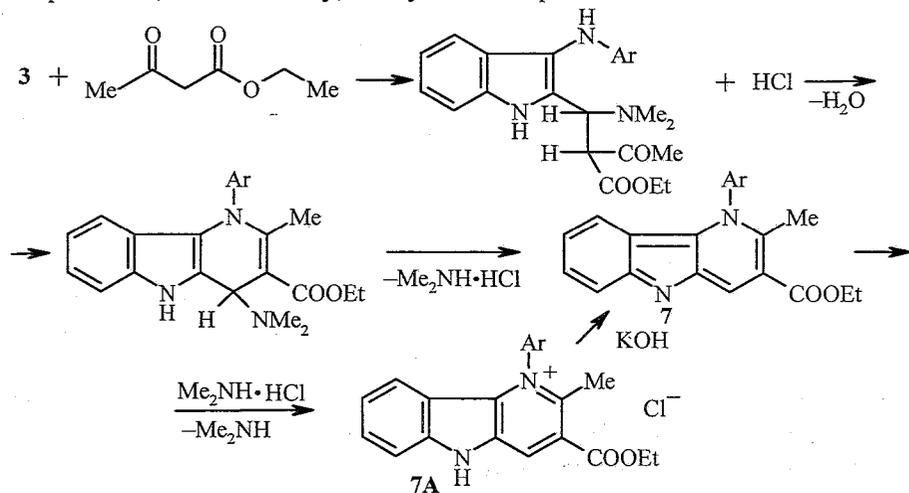
активное метиленовое звено в присутствии триэтиламина. Оказалось, что реакции соли **3** с малондинитрилом (**4a**), цианацетамидом (**4b**) и циануксусным эфиром (**4c**) протекают значительно легче, чем реакции альдегида **2** с этими соединениями. При использовании иммониевой соли процессы протекают уже при комнатной температуре и не требуют, как в случае альдегида **2**, длительного кипячения компонентов. В результате конденсации соли **3** с соединениями **4a-c** с высокими выходами выделены производные индолилакриловой кислоты **5a-c**.

В случае использования цианацетамида **4b** и циануксусного эфира **4c** те же производные получены и при повышенной температуре. В то же время для малондинитрила **4a** в этих условиях выделено только производное  $\delta$ -карболина – 1*H*-1-*n*-нитрофенил-2-амино-3-цианопиридо[3,2-*b*]индол (**6**).

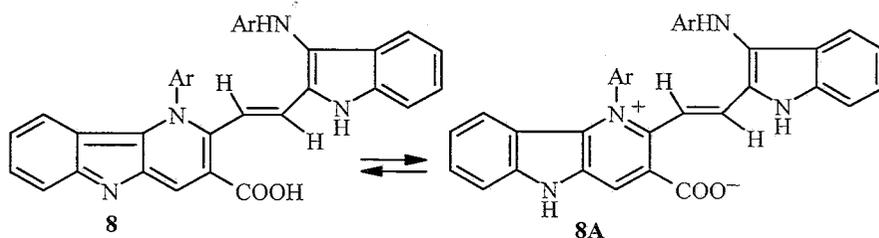


При этом соединение **5a**, которое, несомненно, образуется на первом этапе, циклизуется при нагревании столь быстро, что выделить или зафиксировать его образование не удалось. Вероятно, различная реакционная способность соединений **5a-c** в реакции циклизации обусловлена стерическими факторами – наличие в соединениях **5b,c** объемных заместителей приводит к частичному выводу винильного фрагмента из плоскости индольного кольца и ингибированию циклизации, в то время как две "палочковые" циангруппы в соединении **5a** дают возможность создать конфигурацию, способствующую замыканию пиридинового цикла.

На следующем этапе работы во взаимодействии с иммониевой солью **3** и альдегидом **2** был введен ацетоуксусный эфир (АУЭ). При кипячении компонентов (**3**, АУЭ) в пропанол-2 образуются два вещества. Основным продуктом реакции является хлорид 1-*n*-нитрофенил-2-метил-3-этоксикарбонил-5*H*-пиридо[3,2-*b*]индолия (**7A**), выход 39% (понятно, что в процессе реакции выделяется диметиламин). Образование этого трицикла **7A** протекает, по-видимому, следующим образом:



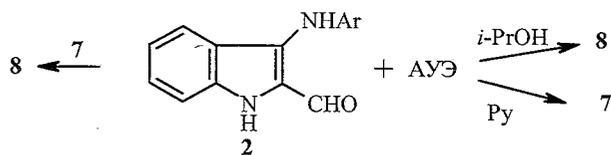
Другими словами, стабилизация протонированной формы 7A за счет ароматизации столь значительна, что образующийся трицикл 7 является более сильным основанием, чем диметиламин. Только обработка соли 7A щелочью дает возможность получить основание 7. Побочным продуктом, выделенным из этой реакции с выходом 7%, оказался 1-[3-(*n*-нитрофенил)-аминоиндолил-2]-2-[1-(*n*-нитрофенил)-3-карбоксихиридо[3,2-*b*]индолил-2]-этилен (8).



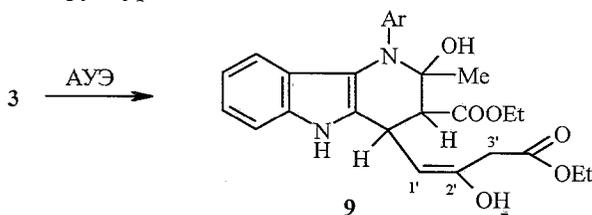
Более однозначно протекает конденсация соли 3 с АУЭ в присутствии триэтиламина – в этом случае единственным выделенным соединением является хлорид 7A, а продукт его дальнейшей конденсации (8  $\rightleftharpoons$  8A) обнаруживается только в следовых количествах методом ТСХ. Другими словами, присутствие основания в реальных количествах (без триэтиламина процесс катализируется только за счет выделяющегося диметиламина, что обеспечивает лишь весьма малую скорость конденсации в начале реакции) приводит к значительному ускорению образования трицикла 7, полному расходованию исходного 3 и резкому замедлению вторичной конденсации до бисгетерилэтиленового производного 8.

Строение соединения 8 следует из данных спектра ЯМР <sup>1</sup>H (см. экспериментальную часть), в котором присутствует сильно уширенный сигнал COOH при 12 м. д. Химические сдвиги протонов бензольного ядра трициклической части молекулы находятся между сигналами, которые наблюдаются в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H для соединений 7A и 7 (соль и основание), что дает возможность предположить в растворе равновесие 8  $\rightleftharpoons$  8A. В то же время отсутствие в ИК спектре этого соединения полосы поглощения группы COOH позволяет предположить, что в твердом состоянии это соединение представляет собой, в основном, цвиттер-ион 8A. Соединение 8 получается, по-видимому, путем взаимодействия трицикла 7 с исходной солью иммония 3 или альдегидом 2, образовавшимся в реакционной смеси за счет гидролиза 3 водой растворителя. Гидролиз этокси-карбонильной группы протекает весьма легко за счет образующейся в процессе конденсации воды. Движущей силой столь легкого омыления, вероятно, также является стабилизация, достигаемая за счет ароматического индольного цикла (структура 8A). Подтверждение структуры 8  $\rightleftharpoons$  8A получено исходя из данных встречного синтеза – конденсация альдегида 2 и трицикла 7 с выходом 92% приводит к этому соединению.

Интересно, что результат конденсации альдегида 2 с АУЭ определяется применяемым растворителем. При кипячении в пропанол-2 единственным продуктом реакции является дизамененный этилен 8, а при нагревании в пиридине с выходом 40% выделен  $\delta$ -карболин 7.



При проведении реакции соли иммония **3** с АУЭ при комнатной температуре в присутствии триэтиламина образуется смесь **7** и **7А**, из которой с общим выходом 30% выделено основание **7** (см. экспериментальную часть). При этих условиях конденсации в соединении **7** в качестве примеси, по данным масс-спектра, содержится промежуточное винилпроизводное соединения с  $M^+$  393 (для **7** –  $M^+$  375). Учитывая довольно низкий выход соединения **7** (30%), маточный раствор после отделения осадка выдерживали при 20 °С в течение 1 недели; при этом постепенно наблюдалось образование вещества желтого цвета, которому была приписана структура **9**.



В пользу предложенной структуры свидетельствуют данные элементного анализа и масс-спектра, в котором присутствует пик молекулярного иона  $M^+$  523, соответствующий молекулярной массе этого соединения. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  большинство сигналов удвоено, что может быть связано с наличием геометрической изомерии или присутствием смеси диастереомеров. Тем не менее, для основного продукта спектр ЯМР  $^1\text{H}$  не противоречит приведенной формуле. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **9** (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 0.81 и 0.87 (т,  $J = 7.2$ ) и 3.80 (уш. м) – две  $\text{COOEt}$ ; 1.27 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 2.60 (2H, АВ-система,  $J_{\text{gem}} = 14$ , 3'- $\text{CH}_2$ ); 3.45 (1H, д,  $J = 12$ , 3-H); 4.10 (1H, д,  $J = 12$ , 1'- $\text{CH}$ ); 4.27 (1H, т,  $J = 12$ , 4-H); 5.1 (1H, с, 2-OH); 6.60 и 8.00 (4H,  $A_2B_2$ -система,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ ); 6.8–7.4 (4H, м, 6-H, 7-H, 8-H, 9-H); 11.2 (1H, уш. с, NH). Механизм образования этого соединения не вполне ясен и нуждается в дальнейшем изучении.

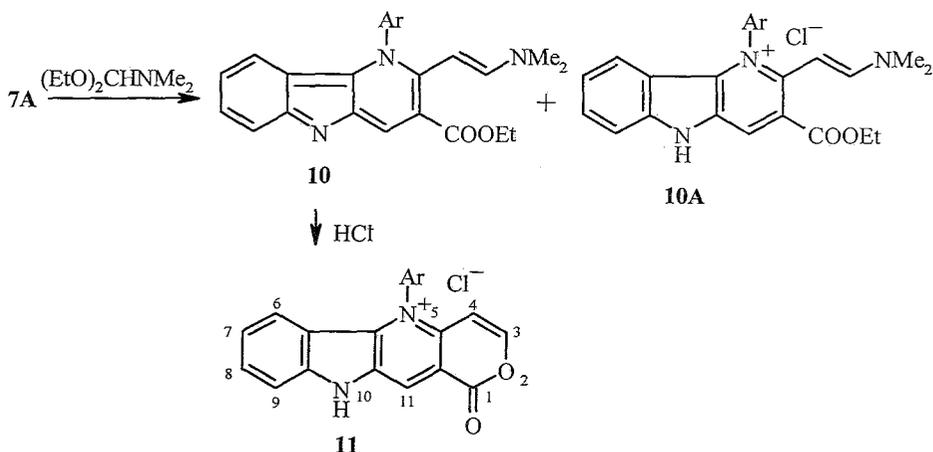
Наличие в пиридиновом кольце соединения **7** орто-расположенных этоксикарбонильной и метильной групп, а также легко протекающая конденсация по 2-метильной группе с альдегидом **2** побудили нас использовать в реакции образования винильных производных ацеталь ДМФА, который, как известно [6], способен конденсироваться по кислым метильным и метиленовым группам. Реакция ацетала ДМФА с трициклом **7А** проводилась при постоянном контроле методом ТСХ. При смешении реагентов (**7А**, ацеталь) наблюдается образование основания  $\delta$ -карболина **7**, которое при нагревании растворяется в избытке ацетала. После выдерживания раствора в течение 2 ч уже при комнатной температуре, по данным ТСХ, исходный  $\delta$ -карболин **7А**, равно как и соединение **7**, полностью отсутствует. После обработки реакционной массы удалось выделить два соединения: 2-винилпроизводное **10** и его гидрохлорид **10А** с выходом 42 и 13% соответственно.

## Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Масс-спектр, $m/z$	Найдено, % Вычислено, %				ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Т. пл., °С, растворитель для перекристаллизации	Выход, % (метод)
			C	H	N	Cl			
7A	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_4$	375	<u>61.64</u> 61.24	<u>4.59</u> 4.41	<u>10.20</u> 10.20	<u>8.40</u> 8.61	3420, 2700–2500, 1720, 1630, 1610, 1590	252–254 разл. <i>i</i> -PrOH–MeOH, 2 : 1	39 (A) 67 (B)
7	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$	375	<u>66.94</u> 67.19	<u>4.50</u> 4.57	<u>11.05</u> 11.20		1710, 1695, 1610, 1590	236–270 разл.	53 (A) 40 (B) 30 (B)
8	$\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	610	<u>64.44</u> 64.96	<u>4.04</u> 3.85	<u>12.98</u> 13.37		3640–3600, 3460, 3380, 1620, 1590	248 разл.	92 (A) 92 (B) 7 (B)
9	$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_8$	523	<u>61.89</u> 61.94	<u>5.78</u> 5.58	<u>7.90</u> 8.03		3460, 3350, 3300, 1730, 1710, 1595, 1580	220–221 MeOH	32
10	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$	430	<u>66.88</u> 66.97	<u>5.06</u> 5.15	<u>12.7</u> 13.02		1710, 1620	200–220 разл. <i>i</i> -PrOH	59
10A	$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{ClN}_4\text{O}_4$	430	<u>61.79</u> 61.74	<u>4.86</u> 4.97	<u>11.96</u> 12.00	<u>7.68</u> 7.59	2700–2620, 1715, 1620	>200 разл. <i>i</i> -PrOH	13
11	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	357	<u>58.50</u> 58.33	<u>3.25</u> 3.64	<u>10.23</u> 10.21		3360, 3600, 3420–3300, 1740, 1635, 1600	>350 MeOH	55

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных соединений,  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц)

Соединение	4-Н с	6-Н м	7-Н м	8-Н м	9-Н м	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ $\text{A}_2\text{B}_2$ -система	2- $\text{CH}_3$ с	3- $\text{COOC}_2\text{H}_5$ $J = 7.2$		Другие сигналы
								г	к	
7A	9.2	7.9	7.7	7.1	6.1	8.2; 8.8	2.75	1.42	4.5	13.6 (ш. с, 5-NH)
7	8.91	7.63	7.35	6.7	6.08	8.1; 8.7	2.7	1.41	4.4	
8	8.61	7.73	7.58	7.16	5.97	8.10; 7.51				7.14; 7.32 (два д, винильные протоны, $J = 16.4$ ); 9.03 (уш. с, $\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ); 11.65 (уш. с, NH-индола); 12.00 (ш. с, $\text{COOH}$ ); 6.5; 7.94 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ -система, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ); 6.94–7.33 (м, аром. протоны бензольного кольца индола)
10	8.57	7.48	7.2	6.61	6.0	7.96; 8.64		1.32	4.34	2.72 (с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 4.59; 6.62 (два д, винильные протоны, $J = 12.4$ )
10A	8.79	7.71	7.54	7.00	6.00	8.10; 8.70		1.34	4.39	2.82 (с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 4.59; 7.00 (два д, винильные протоны); 12.9 (ш. с, 5-NH, $J = 12.4$ )
11	11-Н 9.52	9-Н 7.94	8-Н 7.85	7-Н 7.19	6-Н 6.38	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ 8.2; 8.8	3-Н 8.07 $J = 6.5$		4-Н 6.68 $J = 6.5$	13.65 (ш. с, 10-NH)



Таким образом, и в этом случае мы наблюдаем стабилизацию протонированной формы за счет ароматизации производного 1Н- $\delta$ -карболина **10A**, несмотря на то что реакцию проводят в избытке ацетала, что, казалось бы, способствует трансформации гидрохлоридов в основания.

При обработке раствора 2-винильного производного  $\delta$ -карболина **10** в пропаноле-2 хлористым водородом с целью получения гидрохлорида **10A** происходит замыкание пиранового цикла с образованием нового тетрациклического производного – хлорида пирано[3',4':5,6]пиридо[3,2-*b*]индолиума (**11**).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Perkin-Elmer 457 в виде паст в вазелиновом масле. Масс-спектры получены на спектрометре Varian MAT-112 (70 эВ) с прямым вводом образца в ионный источник. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре UNITY plus 400 (400 МГц). Внутренний стандарт ТМС, растворитель ДМСО- $d_6$ . Контроль за ходом реакций и чистотой полученных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системах хлороформ–метанол, 10 : 1, и этилацетат–пропанол-2–аммиак, 5:3:1. Физико-химические свойства и выходы всех новых соединений приведены в табл. 1, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  – в табл. 2.

**Хлорид 2-диметиламинометил-3-(*n*-нитрофенил)аминоиндола (иммониевая соль, 3).** К комплексу Вильсмейера, приготовленному обычным образом из 48 мл ДМФА и 21.5 мл  $\text{POCl}_3$ , добавляют по каплям раствор 20.05 г (79 ммоль) 3-(*n*-нитрофенил)аминоиндола (**1**) в 21.5 мл ДМФА при 15–20 °С в реакционной массе и оставляют на 20 ч при 20 °С. Осадок отфильтровывают, промывают ДМФА и хлороформом. Получают 18.3 г (67%) иммониевой соли **3**.  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_4\text{O}_2$ . Т. пл. >200 °С (разл.).

**Нитрил  $\alpha$ -циано- $\alpha$ -[(3-*n*-нитрофенил)аминоиндолил-2]акриловой кислоты (5a).** Смесь 0.7 г (2 ммоль) иммониевой соли **3**, 0.22 г (3.4 ммоль) малондинитрила, 20 мл пропанола-2 и 0.28 мл (2 ммоль) триэтиламина перемешивают при 20 °С 1,5 ч. Осадок отфильтровывают, промывают пропанола-2. Получают 0.66 г (99%) нитрила **5a** с т. пл. 226–227 °С, спектры ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  которого идентичны спектрам этого же вещества, полученного по методике [3].

**1Н-1-*n*-Нитрофенил-2-амино-3-цианопиридо[3,2-*b*]индол (6).** Смесь 0.7 г иммониевой соли **3**, 0.22 г (3.4 ммоль) малондинитрила, 20 мл пропанола-2 и 0.28 мл (2 ммоль) триэтиламина кипятят 1 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают пропанола-2. Получают 0.57 г (85%) пиридоиндола **6**, спектры ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  которого идентичны спектрам этого же вещества, полученного по методике [3].

**Амид  $\alpha$ -циано- $\beta$ -[(3-*n*-нитрофенил)аминоиндолил-2]акриловой кислоты (5b).** Смесь 0.7 г (2 ммоль) иммониевой соли **3**, 0.21 г (2.5 ммоль) цианацетамида, 20 мл пропанола-2

и 0.28 мл (2 ммоль) триэтиламина кипятят 1 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают пропанолом-2. Получают 0.64 г (92%) амида **5b**, спектры ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  которого идентичны спектрам этого же вещества, полученного по методике [4].

**Этиловый эфир  $\alpha$ -циано- $\beta$ -[(3-*n*-нитрофенил)аминоиндолил-2]акриловой кислоты (5c).** Смесь 0.7 г (2 ммоль) иммониевой соли **3**, 0.55 мл (7.5 ммоль) циануксусного эфира, 20 мл пропанола-2 и 0.28 мл (2 ммоль) триэтиламина перемешивают 2 ч при 20 °С или кипятят 1 ч (охлаждают). Осадок отфильтровывают, промывают пропанолом-2. Получают 0.74 г (98%) эфира **5c**, спектры ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  которого идентичны спектрам этого же вещества, полученного по методике [4].

**Хлорид 1-*n*-нитрофенил-2-метил-3-этоксикарбонил-5Н-пиридо[3,2-*b*]индолия (7А).** А. К суспензии 2 г (5.8 ммоль) иммониевой соли **3** в 58 мл пропанола-2 добавляют 2.9 мл (22.8 ммоль) АУЭ и нагревают при перемешивании до кипения. Образовавшийся раствор кипятят 5 ч. Через 3 ч от начала кипения начинает выпадать осадок. Реакционную массу оставляют при 20 °С на 16 ч. Осадок отфильтровывают, промывают пропанолом-2. Получают 1.66 г смеси хлорида **7А** и  $\delta$ -карболина **8**, к которой добавляют 60 мл воды, нагревают до кипения и отфильтровывают нерастворившийся осадок темно-вишневого цвета – 0.26 г (дизамещенное этиленовое производное **8**, табл. 1, способ В). Водный маточный раствор упаривают в вакууме досуха. Получают 0.9 г хлорида **7А**.

Б. К суспензии 2 г (5.8 ммоль) иммониевой соли **3** в 58 мл пропанола-2 добавляют 2.9 мл (22.8 ммоль) АУЭ и 0.8 мл (5.8 ммоль) триэтиламина и кипятят 5 ч. Оставляют при 20 °С на 16 ч. Осадок отфильтровывают, промывают пропанолом-2. Получают 1.6 г хлорида **7А**. Температура плавления смешанной пробы вещества с образцом, полученным по способу А, не дает депрессии температуры плавления.

**1Н-1-*n*-Нитрофенил-2-метил-3-этоксикарбонилпиридо[3,2-*b*]индол (7).** А. Получают из 2 г (5.8 ммоль) иммониевой соли **3** аналогично синтезу хлорида **7А** по способу А. После отделения дизамещенного этиленового производного **8** маточный раствор охлаждают и подщелачивают 1н. раствором едкого кали. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, пропанолом-2 и эфиром. Получают 1.15 г  $\delta$ -карболина **7**.

Б. К раствору 0.28 г (1 ммоль) 2-формилиндола **2** [1] в 5 мл пиридина добавляют 0.5 мл (4 ммоль) АУЭ и кипятят 20 мин. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают пиридином, пропанолом-2 и эфиром. Получают 0.15 г  $\delta$ -карболина **7**. Температура плавления смешанной пробы вещества с образцом, полученным по способу А, не дает депрессии температуры плавления.

В. Смесь 0.7 г (2 ммоль) иммониевой соли **3**, 1 мл (8 ммоль) АУЭ, 20 мл пропанола-2 и 0.28 мл (2 ммоль) триэтиламина перемешивают 8 ч при 20 °С и оставляют на 16 ч при 20 °С. Осадок отфильтровывают, промывают пропанолом-2. Получают 0.43 г смеси хлорида **7А** и основания **7**, которую нагревают до кипения с 30 мл воды. Нерастворившееся основание отфильтровывают, промывают водой и пропанолом-2. Получают 0.13 г  $\delta$ -карболина **7**. Водный маточный раствор подщелачивают 1н. раствором едкого кали. Получают еще 0.16 г  $\delta$ -карболина **7**. Общий выход 0.29 г. Температура плавления смешанной пробы вещества с образцом, полученным по способу А, не дает депрессии температуры плавления.

**1-[3-(*n*-Нитрофенил)аминоиндолил-2]-2-[1-(*n*-нитрофенил)-3-карбоксопиридо[3,2-*b*]индолил-2]этилен (8).** А. Смесь 1.4 г (5 ммоль) 2-формилиндола **2** [1], 2.5 мл (19.7 ммоль) АУЭ и 0.7 мл (5 ммоль) триэтиламина в 50 мл пропанола-2 кипятят 4 ч. Оставляют на 16 ч при 20 °С. Осадок отфильтровывают, промывают пропанолом-2. Получают 1.4 г дизамещенного этилена **8**.

Б. Смесь 0.2 г (0.53 ммоль)  $\delta$ -карболина **7**, 0.15 г (0.53 ммоль) 2-формилиндола **2** [1], 10 мл пропанола-2 и 0.1 мл (0.72 ммоль) триэтиламина кипятят 1.5 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают пропанолом-2 и эфиром. Получают 0.3 г соединения **8**. Температура плавления смешанной пробы вещества с образцом, полученным по способу А, не показывает депрессии.

В. См. в описании синтеза хлорида **7А**.

**1Н-1-*n*-Нитрофенил-2-гидрокси-2-метил-3-этоксикарбонил-4-(2-гидрокси-3-этоксикарбонилпропен-2-ил)-2,3,4,5-тетрагидропиридо[3,2-*b*]индол (9).** Изопропанольный маточный раствор (в пропаноло-2) после отделения осадка, состоящего из смеси  $\delta$ -карболинов **7** и **7А**, полученных по способу В, продолжают перемешивать при 20 °С в течение 7–8 дней. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают пропанолом-2, эфиром. Получают 0.34 г тетрагидрокарболина **9**.

**Н-1-*n*-Нитрофенил-2-β-диметиламиновинил-3-этоксикарбонилпиридо[3,2-*b*]индол (10).** Суспензию 0.4 г (1.0 ммоль) хлорида δ-карболина 7А и 4 мл диэтилового ацетата диметилформамида нагревают до растворения, а затем перемешивают 2 ч при 20 °С. Ацеталь отгоняют в вакууме. Маслянистый остаток перемешивают с пропанолом-2, охлаждают. Осадок отфильтровывают, промывают пропанолом-2 и эфиром. Получают 0.18 г δ-карболина 10.

**Хлорид 1-*n*-нитрофенил-2-β-диметиламиновинил-3-этоксикарбонил-5Н-пиридо[3,2-*b*]индолия (10А).** Маточный раствор после отделения δ-карболина 10 упаривают, остаток перемешивают с эфиром с добавлением нескольких капель пропанола-2. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают эфиром. Получают 0.06 г хлорида 10А.

**Хлорид 5-*n*-нитрофенил-1-оксо-1,10-дигидропирано[3',4':5,6]пиридо[3,2-*b*]индолия (11).** К раствору 0.5 г (1.2 ммоль) δ-карболина 10 в пропанол-2 добавляют несколько капель метанольного раствора HCl до кислой реакции (pH 2–3) и выдерживают 3 недели при 20 °С. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают пропанолом-2. Получают 0.25 г тетрацикла 11.

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 97-03-33066.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. Ю. Рябова, Н. З. Тугушева, Л. М. Алексеева, В. Г. Граник, *Хим.-фарм. журн.*, **30**, 42 (1996).
2. S. Y. Ryabova, L. M. Alekseeva, V. G. Granik, *Mendeleev Commun.*, No. 3, 107 (1995).
3. С. Ю. Рябова, Л. М. Алексеева, В. Г. Граник, *Хим.-фарм. журн.*, **30**, 29 (1996).
4. С. Ю. Рябова, Л. М. Алексеева, В. Г. Граник, *ХГС*, 362 (2001).
5. O. Meth-Cohn, V. Tarnowski, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **31**, 207 (1982).
6. В. Г. Граник, *ХГС*, 762 (1992).

ГНЦ РФ "НИОПИК",  
Москва 103787, Россия  
e-mail: Makar-cl@Ropnet.Ru

Поступило в редакцию 14.09.99