

Л. М. Горностаев*, О. И. Каргина

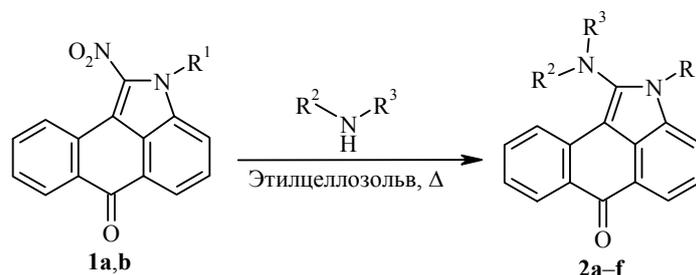
СИНТЕЗ 1-АМИНОНАФТО[1,2,3-*cd*]ИНДОЛ-6(2*H*)-ОНОВ

Разработан новый метод получения *N*-замещённых 1-аминонафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-онов нуклеофильным замещением нитрогруппы в 1-нитронафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-онах.

Ключевые слова: 1-аминонафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-оны, 1-нитронафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-оны, нуклеофильное замещение.

Нафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-он и его производные перспективны в качестве люминофоров [1], лазерных красителей [2], сенсбилизаторов [3]. В последнее время предложены новые удобные способы получения [4, 5] простейшего нафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-она (пирролантрона), что позволяет вести расширенный поиск его производных.

Мы изучили отношение 1-нитронафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-онов **1a,b** к первичным и вторичным алифатическим аминам. Найдено, что пирролантроны **1a,b** достаточно легко взаимодействуют с аминами путём нуклеофильного замещения нитрогруппы.



1 a R¹ = H, **b** R¹ = Me; **2 a** R¹ = H, R²+R³ = (CH₂CH₂)₂O; **b** R¹ = H, R²+R³ = (CH₂)₄;
c R¹ = H, R²+R³ = (CH₂CH₂)₂NCOOEt; **d** R¹ = Me, R²+R³ = (CH₂)₅;
e R¹ = Me, R² = H, R³ = Pr; **f** R¹ = Me, R² = H, R³ = *i*-Bu

Полученные при этом 1-аминонафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-оны **2a–f**, подобно простейшему пирролантрону, обладают люминесцентными свойствами, а введение замещённой аминогруппы в положение 1 приводит к bathochromic сдвигу длинноволновых максимумов поглощения на 30–50 нм.

Ранее отмечалось [6], что положение 1 в нафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-онах чувствительно к действию нуклеофилов. Так, многочасовым кипячением 2-метилнафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-она с бутиламином в присутствии амида натрия был получен, по-видимому, в результате нуклеофильного замещения атома водорода 1-бутиламино-2-метилнафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-он с выходом 30%. В этой же работе сообщалось, что 1-бромнафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-он (**3**) при кипячении в избытке бутиламина превращается в 1-бутиламинонафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-он.

Кинетические измерения, проведённые нами на примере 1-нитропирролантрона **1a** и 1-бромпирролантрона **3** в реакции с пирролидином при кипячении в диоксане, свидетельствуют о том, что нитрогруппа примерно в 2.5 раза менее подвижна, чем атом брома.

Следует отметить, что в моноциклических пирролах нуклеофильное замещение нитрогруппы реализуется только при наличии в пиррольном кольце других активирующих заместителей [7]. Так *N*-метил-2,5-динитропиррол подвергался замещению одной из нитрогрупп при действии пиперидина [8], а подвижность нитрогруппы, находящейся в положении 2 в *N*-метил-2,3-динитропирроле, по отношению к метоксид-иону оказалась выше, чем в 1,4-динитробензоле [9].

По-видимому, высокая активность нитропирролантронов **1a,b** к аминам объясняется структурными особенностями этих веществ, а именно электроноакцепторным влиянием антронового ядра на пиррольный цикл.

Таким образом, нами разработан удобный способ получения 1-аминонафто[1,2,3-*cd*]индол-6-(2*H*)-онов из легкодоступных 1-нитронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-(2*H*)-онов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры зарегистрированы на приборе Evolution 300 (кюветы 1 мм) в толуоле. Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker DRX (500 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Finnigan MAT 8200 (ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ проводили на приборе EURO EA 3000. Температуры плавления определены на микронагревательном столике Voetius. Ход реакций и чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент толуол–ацетон, 4:1).

Исходные соединения – 1-нитронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-(2*H*)-он (**1a**), *N*-метил-1-нитронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-(2*H*)-он (**1b**) и 1-бромнафто[1,2,3-*cd*]индол-6-(2*H*)-он (**3**) получены по известной методике [6].

1-Морфолинонафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-он (2a). Смесь 0.60 г (2.27 ммоль) соединения **1a** и 1.00 г (11.49 ммоль) морфолина кипятят в 5 мл этилцеллозольва в течение 3 ч, затем охлаждают до 40 °С и добавляют при перемешивании 3 мл воды. Выпавший после охлаждения до 10–15 °С осадок отфильтровывают, промывают водой. Выход 0.58 г (92%). Т. пл. 306–307 °С (PhMe). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 432 (4.06), 446 (4.07). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 3.49 (4H, с, CH_2NCH_2); 3.85 (4H, с, CH_2OCH_2); 7.33–7.40 (2H, м, H-4,9); 7.64 (1H, д, *J* = 7.0, H-3); 7.74 (1H, т, *J* = 6.5, H-8); 7.81 (1H, д, *J* = 7.0, H-5); 7.89 (1H, д, *J* = 7.0, H-10); 8.38 (1H, д, *J* = 7.0, H-7); 11.80 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 304 [$\text{M}]^+$ (100), 218 (33), 190 (40), 164 (21), 95 (23), 57 (23). Найдено, %: С 75.13; Н 4.92; N 8.76. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 74.98; Н 5.30; N 9.20.

1-Пирролидинонафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-он (2b). Смесь 0.60 г (2.27 ммоль) соединения **1a** и 0.87 г (12.19 ммоль) пирролидина кипятят в 5 мл этилцеллозольва в течение 20 мин, охлаждают до 40 °С и добавляют при перемешивании 3 мл воды. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывают, промывают водой. Выход 0.52 г (80%). Т. пл. 243–244 °С (PhMe). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 443 (4.09), 465 (4.16). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.03–2.07 (4H, м, 3,4- CH_2 пирролидин); 3.77 (4H, т, *J* = 7.0, CH_2NCH_2); 7.23–7.30 (2H, м, H-4,9); 7.46 (1H, д, *J* = 7.0, H-3); 7.63 (1H, т, *J* = 7.0, H-8); 7.82 (1H, д, *J* = 7.0, H-5); 7.94 (1H, д, *J* = 7.0, H-10); 8.42 (1H, д, д, $J_{7,9} = 1.5$, $J_{8,7} = 7.0$, H-7); 11.30 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 288 [$\text{M}]^+$ (100), 218 (12), 190 (19), 95 (17). Найдено, %: С 79.12; Н 5.63; N 9.29. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 79.14; Н 5.59; N 9.71.

Этиловый эфир 4-(6-оксо-2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-1-ил)пиперазин-1-карбоновой кислоты (2с). Смесь 0.60 г (2.27 ммоль) соединения **1a** и 1.08 г (6.83 ммоль) 1-*N*-этоксикарбонилпиперазина кипятят в 5 мл этилцеллозольва в течение 4 ч, охлаждают до 40 °С и добавляют при перемешивании 4 мл воды. Выпавший после охлаждения осадок фильтруют, промывают водой. Выход 0.66 г (79%). Т. пл. 285–286 °С (PhMe). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 431 (4.04), 446 (4.04). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.23 (3H, т, *J* = 7.0, CH_2CH_3); 3.42 (4H, уш. с, 2 CH_2 пиперазин); 3.72 (4H, уш. с, 2 CH_2 пиперазин); 4.12 (2H, к, *J* = 7.0, CH_2CH_3); 7.35–7.39 (2H, м, H-4,9); 7.64 (1H, д, *J* = 7.0, H-3); 7.74 (1H, т, *J* = 7.0, H-8); 7.84 (1H, д, *J* = 7.0, H-5); 7.88 (1H, д, *J* = 7.0, H-10); 8.38 (1H, д, *J* = 7.0, H-7); 11.40 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 375 [$\text{M}]^+$ (30), 218 (13), 190 (24), 56 (100). Найдено, %: C 70.66; H 5.24; N 11.02. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 70.38; H 5.64; N 11.19.

2-Метил-1-пиперидинонафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2H)-он (2d). Смесь 0.70 г (2.50 ммоль) соединения **1b** и 0.862 г (10.14 ммоль) пиперидина кипятят в 5 мл этилцеллозольва в течение 30 мин, охлаждают до 40 °С и добавляют при перемешивании 3 мл воды. Выпавший после охлаждения осадок фильтруют, промывают водой. Выход 0.45 г (56%). Т. пл. 193–194 °С (PhMe). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 434 (4.05). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 1.74–1.83 (6H, м, 3 CH_2 пиперидин); 3.44 (4H, т, *J* = 5.0, CH_2NCH_2); 3.85 (3H, с, CH_3); 7.39 (1H, т, *J* = 7.5, H-4); 7.46 (1H, т, *J* = 7.5, H-9); 7.76 (1H, т, *J* = 7.5, H-8); 7.80 (1H, д, *J* = 7.5, H-3); 7.91 (1H, д, *J* = 7.5, H-5); 8.11 (1H, д, *J* = 7.5, H-10); 8.35 (1H, д, *J* = 7.5, H-7). Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 316 [$\text{M}]^+$ (100), 233 (20), 190 (20), 41 (69). Найдено, %: C 79.42; H 6.23; N 8.89. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 79.72; H 6.37; N 8.85.

2-Метил-1-пропиламинонафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2H)-он (2e). Смесь 0.70 г (2.50 ммоль) соединения **1b** и 0.72 г (12.15 ммоль) пропиламина кипятят в 5 мл этилцеллозольва в течение 40 мин, охлаждают до 40 °С и добавляют при перемешивании 3 мл воды. Выпавший после охлаждения осадок фильтруют, промывают водой. Выход 0.58 г (79%). Т. пл. 235–236 °С (PhMe). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 442 (4.08). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 0.91 (3H, т, *J* = 7.3, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.65–1.73 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.49 (2H, к, *J* = 7.0, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.80 (3H, с, 2- CH_3); 6.53 (1H, т, *J* = 6.5, NH); 7.30–7.35 (2H, м, H-4,9); 7.65 (1H, д, *J* = 7.0, H-3); 7.69 (1H, т, *J* = 7.5, H-8); 7.86 (1H, д, *J* = 7.0, H-5); 8.08 (1H, д, *J* = 7.5, H-10); 8.39 (1H, д, *J* = 7.5, H-7). Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 290 [$\text{M}]^+$ (100), 247 (98), 220 (53), 190 (23), 165 (91), 41 (86). Найдено, %: C 78.62; H 6.18; N 9.65. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 78.59; H 6.25; N 9.65.

1-изо-Бутиламино-2-метилнафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2H)-он (2f). Смесь 0.70 г (2.50 ммоль) соединения **1b**, 0.736 г (10.08 ммоль) *изо*-бутиламина кипятят в 5 мл этилцеллозольва в течение 40 мин, охлаждают до 40 °С и добавляют при перемешивании 4 мл воды. Выпавший после охлаждения осадок фильтруют, промывают водой. Выход 0.58 г (76%). Т. пл. 183–184 °С (PhMe). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 442 (3.99). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 0.92 (6H, д, *J* = 6.0, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.92–1.97 (1H, м, CH_2CHMe_2); 3.38 (2H, т, *J* = 6.0, CH_2CHMe_2); 3.80 (3H, с, 2- CH_3); 6.63 (1H, т, *J* = 6.0, NH); 7.30–7.34 (2H, м, H-4,9); 7.64 (1H, д, *J* = 7.5, H-3); 7.69 (1H, т, *J* = 7.5, H-8); 7.85 (1H, д, *J* = 7.5, H-5); 8.11 (1H, д, *J* = 7.5, H-10); 8.39 (1H, д, *J* = 7.5, H-7). Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 304 [$\text{M}]^+$ (80), 247 (58), 220 (35), 165 (69), 41 (100). Найдено, %: C 78.84; H 6.72; N 9.19. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 78.92; H 6.62; N 9.20.

Кинетические измерения. В раствор 1 ммоль 1-нитропирролантрона **1a** или 1-бромпирролантрона **3** в 10 мл диоксана (концентрация $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л) вносят 0.5 мл (6 ммоль) пирролидина. Через определенные промежутки времени (10–20 с) из реакционной смеси отбирают по 0.1 мл раствора, вносят пробы в 10 мл уксусной кислоты и записывают УФ спектры полученных растворов. Расчёт констант скорости псевдопервого порядка проводят обычным образом [10], используя значения оптической плотности в длинноволновом максимуме поглощения (500 нм) продукта аминирования **2b**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Arai, T. Yamagishi, M. Hida, *Chem. Lett.*, 1789 (1981).
2. S. Arai, S. Yamauchi, Y. Moriya, T. Tanaka, Y. Yamazaki, H. Inoue, T. Yamagishi, M. Hida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3417 (1991).
3. N. Takahashi, Y. Iizumi, JP Pat. Appl. 200683; *Chem. Abstr.*, **133**, 112220t (2000).
4. Л. М. Горностаев, В. А. Береснев, Т. И. Лаврикова, И. Л. Мезрина, *Журн. орган. химии*, **40**, 555 (2004).
5. Л. М. Горностаев, В. А. Береснев, *Журн. орган. химии*, **42**, 632 (2006).
6. М. В. Казанков, Е. Г. Садовых, *ХГС*, 1356 (1978). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **14**, 1100 (1978).]
7. Дж. Джоуль, К. Миллс, *Химия гетероциклических соединений*, Мир, Москва, 2004, с. 321.
8. G. Doddi, P. Mencarelli, F. Stegel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 273 (1975).
9. A. Di Lorenzo, P. Mencarelli, F. Stegel, *J. Org. Chem.*, **51**, 2125 (1986).
10. К. Лейдлер, *Кинетика органических реакций*, Мир, Москва, 1966, с. 18.

Красноярский государственный педагогический
университет им. В. П. Астафьева,
ул. А. Лебедевой, 89, Красноярск 660049, Россия
e-mail: gornostaev@kspu.ru

Поступило 7.06.2011