

А. В. Бутин, Т. А. Строганова, В. Т. Абаев, В. Е. Заводник

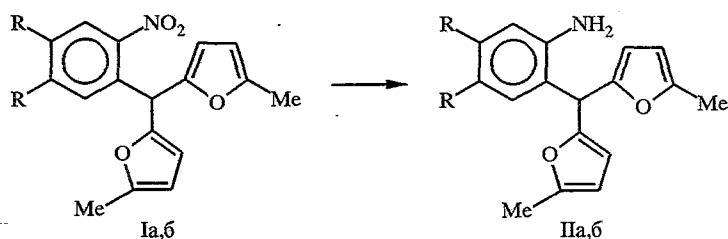
ПОЛИФУРИЛ(АРИЛ)АЛКАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

15*. ПРОДУКТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 2-НИТРОАРИЛДИФУРИЛМЕТАНОВ. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛА

Восстановление 2-нитрофенилдифурилметана SnCl_2 приводит к индоленильному кетону в результате внутримолекулярной реакции гетероциклоприсоединения промежуточно образующегося нитрозопроизводного. При восстановлении 2-нитроарилдифурилметанов в системах $\text{Zn} + \text{HCl}$ или $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Pd/C}$ образуются 2-аминоарилдифурилметаны; их ацетилпроизводные при обработке триэтилперхлоратом превращаются в перхлораты индола [2,3-*h*]-1-оксазулиния.

Арилдифурилметаны являются удобными предшественниками в синтезе гетероциклических систем. Деоксигенация 2-нитроарилдифурилметанов триэтилфосфитом приводит к образованию производных карбазола [2, 3]. Нами описаны синтезы производных бензофурана [4, 5] из 2-гидроксиарилдифурилметанов, а также опубликовано предварительное сообщение о синтезе производного индола [6]. В продолжение наших исследований в области применения *орто*-замещенных арилдифурилметанов в синтезе гетероциклов изучены продукты реакций восстановления 2-нитроарилдифурилметанов и превращения их в производные индола.

В качестве исходных соединений были выбраны легкодоступные 2-нитроарилдифурилметаны Ia,б [7], при восстановлении которых цинковой пылью в метаноле в присутствии HCl или Me_3SiCl , а также системой $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Pd/C}$ с довольно высокими выходами были получены соответствующие анилины (IIa,б).



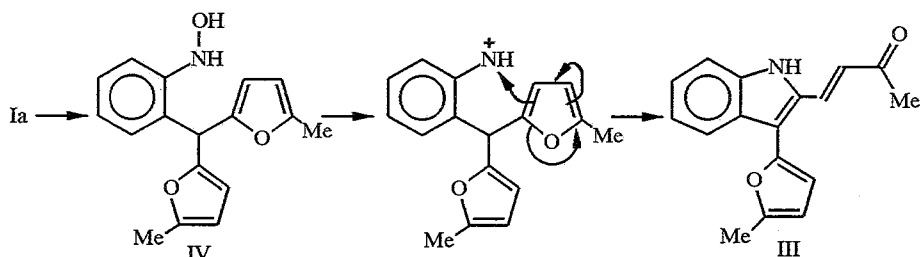
I, II а R = H, б R = OMe

При использовании в качестве восстановителя $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается иная картина. Соединение Ib по-прежнему восстанавливается до анилина IIб, тогда как соединение Ia в этих условиях превращается в непредельный кетон (III). Структура продукта III, предложенная на основании спектральных данных (наличие в ИК спектре полос при ν 3320, 1680 cm^{-1} , а в спектре ПМР — сигналов двух олефиновых протонов в области 8,12 и 6,78 м. д. с КССВ 16 Гц), была подтверждена рентгеноструктурным исследованием его монокристалла. Проекция пространственной модели молекулы соединения III представлена на рисунке, координаты атомов отражены в табл. 1, длины связей и валентные углы, не отличающиеся от обычных значений и не требующие комментариев, приведены в табл. 2 и 3.

* Сообщение 14 см. [1].

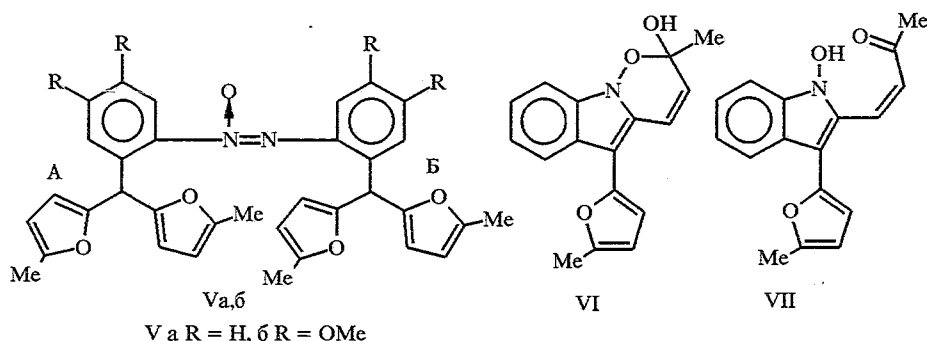
Отметим только, что плоскости фуранового цикла $C_{(9)}C_{(10)}C_{(11)}C_{(12)}O_{(1)}$ и оксобутенильного фрагмента $C_{(14)}C_{(15)}C_{(16)}O_{(2)}$ повернуты по разные стороны относительно плоскости индольного фрагмента соответственно на 8,1 и 6,2°. В кристалле молекулы кетона III попарно связаны двумя водородными связями, образованными атомом водорода при атоме азота одной из молекул и атомом кислорода карбонильной группы другой молекулы. Параметры водородной связи: длина связи $O_{(2)}-H_{(1Na)}$ 2,030(3) Å, угол $O_{(2)}-H_{(1Na)}-N_{(a)}$ — 151,1(2)°.

Первоначально мы предполагали [6], что превращение Ia → III протекает через промежуточное образование гидроксиламина (IV) с последующей атакой электрофильного азота по положению 2 фуранового цикла.



Для проверки этой гипотезы восстановлением соединения Ia системой $Zn + NH_4Cl$ или комплексными тиолатами олова [8] нами был синтезирован гидроксиламин IV. Оказалось, однако, что в присутствии кислотных катализаторов ($HClO_4$, Me_3SiCl , HCl , $BF_3 \cdot OEt_2$, Amberlist 15) соединение IV не образует кетон III. Только при использовании в качестве катализатора $FeCl_3$ наблюдалось непосредственное образование продукта III.

С другой стороны, было установлено, что гидроксиламин IV, являясь крайне нестойким соединением, при хранении и при очистке методом колоночной хроматографии образует смесь соединений. Так, при попытке его очистки на колонке с адсорбентом Al_2O_3 из сложной смеси разнообразных продуктов, образовавшихся в ходе элюирования, наряду с исходным соединением IV были выделены и идентифицированы азоксипроизводное (Va) и оксазин (VI).



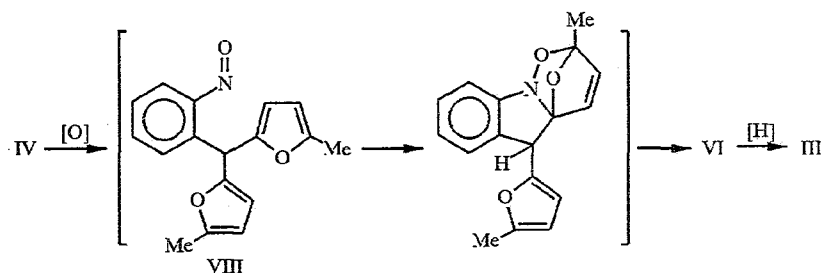
Структура соединения Va доказана на основании данных масс-спектра (m/z 547 M^+) и спектра ПМР, в котором наблюдается двойной набор сигналов фрагментов А и Б. Особенностью этого спектра является сильное смещение сигнала 3-Н бензольного цикла протона фрагмента А в область слабого поля за счет дезэкранирующего влияния связи $N \rightarrow O$ (8,06 м. д.), тогда как мультиплетный сигнал всех других ароматических протонов находится в области 7,43...7,25 м. д. Строение соединения Va было также подтверждено встречным синтезом из гидроксиламина IV в присутствии метилата натрия.

На основании спектра ПМР (см. экспериментальную часть), данных масс-спектрометрии и элементного анализа второму соединению можно было приписать структуру VI или VII. Однако в ИК спектре этого соединения обнаружена только полоса поглощения при 3380 см^{-1} , которая может свидетельствовать о наличии группы OH, а отсутствие поглощения, характерного для карбонильной группы, также говорит в пользу оксазиноиндольной структуры VI.

При хранении растворов соединения IV при комнатной температуре происходит постепенное накопление продукта VI. Кипячение гидросиламина IV в толуоле ускоряет этот процесс. Указанные факты позволяют предположить, что образование оксазина VI является, по-видимому, результатом окисления гидросиламина IV кислородом воздуха. Это подтверждается получением соединения VI с выходом 80% при окислении гидросиламина IV бихроматом калия.

Предлагаемый нами механизм образования оксазина VI включает внутримолекулярную реакцию Дильса—Альдера между фурановым циклом и нитрозогруппой промежуточного нитрозосоединения (VIII) с последующим разрывом мостиковой эфирной связи в напряженном аддукте. Подобное гетероциклоприсоединение хорошо известно и уже рассматривалось [9] в качестве основной стадии в синтезе митомицина.

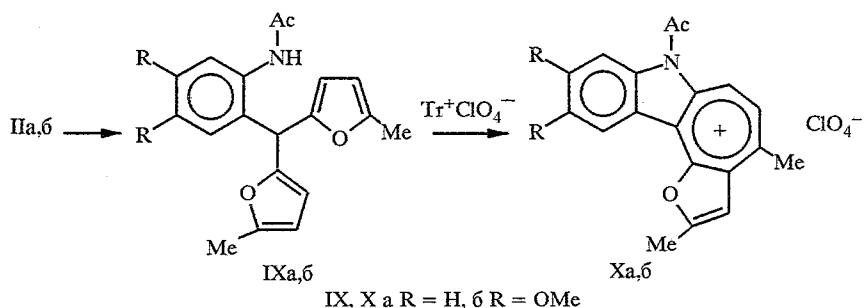
Восстановление оксазина VI в системе $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ довольно гладко приводит к образованию индоленильного кетона III. Таким образом, наиболее вероятным интермедиатом превращения метана Ia в производное индола III можно считать нитрозосоединение VIII.



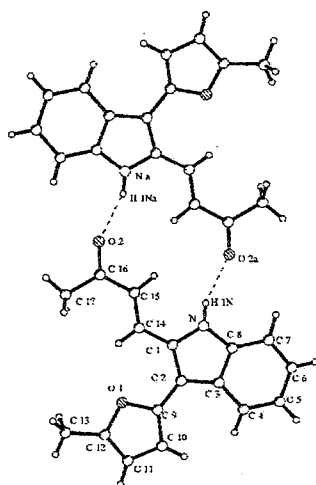
На основании предложенного механизма становится понятным превращение гидросиламина IV в присутствии FeCl_3 непосредственно в кетон III. В данном случае FeCl_3 промотирует окисление исходного соединения IV до оксазина VI, а образующийся в ходе реакции FeCl_2 выступает в роли восстановителя последнего. С другой стороны, объясним и тот факт, что восстановление Ib в присутствии $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ не приводит к индольному производному, а завершается образованием амина IIб, поскольку в этом случае нитрозогруппа промежуточного продукта реакции восстановления дезактивируется под влиянием донорного заместителя.

Попытка получения производного гидросиламина из соединения Ib упомянутыми методами к успеху не привела. При этом в качестве основного продукта реакции был выделен амин IIб, а минорным продуктом оказалось азоксипроизводное Vб.

Учитывая некоторую аналогию в химических свойствах фенольной, гидроксильной и ациламиногрупп в ароматических соединениях, мы получили ациламинопроизводные (IXа,б) с целью превращения их в тетрациклические производные индола. Действительно, при взаимодействии этих соединений с тритилперхлоратом были синтезированы соли (Ха,б), механизм образования которых, по нашему мнению, практически не отличается от аналогичного в случае производных бензофурана [5].



В спектре ПМР соли Xб, записанном в CF_3COOD при комнатной температуре, наблюдаются двойные наборы сигналов всех групп эквивалентных протонов (соотношение интенсивностей $\sim 2 : 3$), а в соответствующем спектре соединения Xа — уширение сигналов, что свидетельствует о наличии двух конформеров, обусловленном замедленным вращением ацетильной группы.



Проекция пространственных моделей и водородные связи молекул
3-(5-метилфур-2-ил)-2-(3-оксобут-1-енил)индола III

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на приборах Tesla BS-467 (60 МГц, внутренний стандарт ГМДС) и Bruker AMX-400 (400 МГц, внутренний стандарт TMS). Масс-спектры получены на масс-спектрометре Varian MAT-112 с прямым вводом образца в источник ионов. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Температура ионизационной камеры 100...180 °С. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью конечных продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254; элюент в каждом случае подбирали индивидуально.

Рентгеноструктурное исследование соединения III. Моноклинные кристаллы соединения III состава $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ выращены из метанола; параметры элементарной ячейки: $a = 6,9590(10)$, $b = 24,230(6)$, $c = 8,454(2)$ Å, $\beta = 105,010(10)^\circ$, $V = 1376,8(5)$ Å³. Пространственная группа $P 2(1)/c$, $Z = 4$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 770 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ получены на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 без монохроматора (MoK_α -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование до $2\theta = 45^\circ$). Структура расшифрована прямым методом с помощью комплекса программ SHELXTL Plus (версия PC) и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении до факторов расходимости $R = 0,0237$ и $R_w = 0,0607$.

Координаты водородных атомов можно получить у авторов.

Таблица 1

Координаты неводородных атомов ($\text{\AA} \times 10^4$) и температурные факторы ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) молекулы соединения III

Атом	x	y	z	U_{eq}
O(1)	5237(3)	3742(1)	6275(2)	51(1)
O(2)	2108(4)	5423(1)	734(3)	71(1)
N	7542(4)	3977(1)	2094(3)	50(1)
C(1)	6483(5)	3979(1)	3270(4)	44(1)
C(2)	7355(5)	3592(1)	4461(4)	43(1)
C(3)	9036(5)	3367(1)	3999(4)	44(1)
C(4)	10530(6)	2987(1)	4696(4)	53(1)
C(5)	11988(6)	2877(2)	3916(5)	59(1)
C(6)	11987(7)	3131(2)	2445(5)	61(1)
C(7)	10547(6)	3498(2)	1708(4)	55(1)
C(8)	9086(5)	3615(1)	2511(4)	45(1)
C(9)	6744(5)	3438(1)	5905(4)	46(1)
C(10)	7309(6)	3040(2)	7046(4)	61(1)
C(11)	6112(6)	3095(2)	8159(5)	67(1)
C(12)	4886(6)	3518(2)	7667(4)	55(1)
C(13)	3274(9)	3780(2)	8246(7)	76(1)
C(14)	4832(5)	4336(1)	3157(4)	47(1)
C(15)	4236(6)	4732(2)	2033(4)	53(1)
C(16)	2534(5)	5093(2)	1868(4)	51(1)
C(17)	1294(8)	5069(2)	3060(6)	63(1)

Бис(5-метилфур-2-ил)-2-нитрофенилметан (Ia) и бис(5-метилфур-2-ил)-4,5-диметокси-2-нитрофенилметан (Ib) получены по методу работы [7].

Бис(5-метилфур-2-ил)-2-аминофенилметан (IIa). А. К перемешиваемой суспензии 10 г цинковой пыли в 4 мл триметилхлорсилана и 50 мл метанола добавляют 2,97 г (10 ммоль) соединения Ia в 15 мл диоксана. Перемешивают при комнатной температуре до исчезновения исходного соединения (контроль ТСХ), затем выливают в воду и экстрагируют эфиром. Экстракт промывают раствором NaHCO_3 , сушат Na_2SO_4 и упаривают досуха, после чего продукт IIa выделяют на небольшой колонке (силикагель, CH_2Cl_2 —гексан). Выход 1,87 г (70%).

Б. К раствору 1,0 г (3,4 ммоль) соединения Ia в 15 мл метанола последовательно добавляют 0,7 г 5% Pd/C , 10 мг $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0,33 мл $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Смесь кипятят 4 ч до исчезновения

Таблица 2

Длины связей (d) молекулы соединения III

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
O(1)—C(12)	1,375(4)	C(4)—C(5)	1,372(5)
O(1)—C(9)	1,381(4)	C(5)—C(6)	1,387(5)
O(2)—C(16)	1,225(4)	C(6)—C(7)	1,364(5)
N—C(8)	1,360(4)	C(7)—C(8)	1,390(5)
N—C(1)	1,383(4)	C(9)—C(10)	1,349(4)
C(1)—C(2)	1,395(4)	C(10)—C(11)	1,415(5)
C(1)—C(14)	1,422(4)	C(11)—C(12)	1,329(5)
C(2)—C(3)	1,433(4)	C(12)—C(13)	1,479(6)
C(2)—C(9)	1,442(4)	C(14)—C(15)	1,339(5)
C(3)—C(4)	1,401(5)	C(15)—C(16)	1,449(5)
C(3)—C(8)	1,402(4)	C(16)—C(17)	1,488(5)

Валентные углы (ω) в молекуле соединения III

Угол	ω , град	Угол	ω , град
C(12)—O(1)—C(9)	107,3(3)	N—C(8)—C(3)	107,9(3)
C(8)—N—C(1)	110,4(3)	C(7)—C(8)—C(3)	122,8(3)
N—C(1)—C(2)	107,7(3)	C(10)—C(9)—O(1)	108,5(3)
N—C(1)—C(14)	121,7(3)	C(10)—C(9)—C(2)	134,0(3)
C(2)—C(1)—C(14)	130,6(3)	O(1)—C(9)—C(2)	117,5(3)
C(1)—C(2)—C(3)	106,9(3)	C(9)—C(10)—C(11)	107,2(4)
C(1)—C(2)—C(9)	128,1(3)	C(12)—C(11)—C(10)	107,8(3)
C(3)—C(2)—C(9)	125,0(3)	C(11)—C(12)—O(1)	109,3(3)
C(4)—C(3)—C(8)	118,1(3)	C(11)—C(12)—C(13)	135,1(4)
C(4)—C(3)—C(2)	134,8(3)	O(1)—C(12)—C(13)	115,6(4)
C(8)—C(3)—C(2)	107,1(3)	C(15)—C(14)—C(1)	125,5(3)
C(5)—C(4)—C(3)	119,1(3)	C(14)—C(15)—C(16)	126,6(3)
C(4)—C(5)—C(6)	121,1(4)	O(2)—C(16)—C(15)	119,7(3)
C(7)—C(6)—C(5)	121,9(4)	O(2)—C(16)—C(17)	119,3(3)
C(6)—C(7)—C(8)	117,0(3)	C(15)—C(16)—C(17)	121,0(4)
N—C(8)—C(7)	129,3(3)		

исходного соединения. Охлажденную реакционную массу фильтруют, фильтрат упаривают, хроматографированием остатка на колонке (Al_2O_3 , гексан) выделяют продукт Па. Выход 0,6 г (65%). Масло. Спектр ПМР (CDCl_3): 7,12 (1H, д. д. д, $J = 1,3$; 8,0; 8,5 Гц, 4- H_{Ar}); 6,90 (1H, д. д, $J = 1,3$; 7,5 Гц, 6- H_{Ar}); 6,77 (1H, д. д. д, $J = 0,9$; 7,5; 8,5 Гц, 5- H_{Ar}); 6,71 (1H, д. д, $J = 0,9$; 8,0 Гц, 3- H_{Ar}); 5,93 (4H, с, H_{Fur}); 5,41 (1H, с, CH); 3,67 (1H, уш. с, NH_2); 2,28 м. д. (6H, с, CH_3). Найдено, %: C 76,38; H 6,41; N 5,24. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 76,41; H 6,38; N 5,27.

Бис(5-метилфур-2-ил)-2-амино-4,5-диметоксифенилметан (Пб). Получают по методу А с выходом 73%. $T_{\text{пл}} 81^\circ\text{C}$ (гексан— CH_2Cl_2). ИК спектр (вазелиновое масло, NaCl): 3450, 3380 cm^{-1} (NH_2). Спектр ПМР (CDCl_3): 6,41 (1H, с, 6- H_{Ar}); 6,23 (1H, с, 3- H_{Ar}); 5,83 (4H, с, H_{Fur}); 5,27 (1H, с, CH); 3,73 (3H, с, OCH_3); 3,62 (3H, с, OCH_3); 3,20 (2H, уш. с, NH_2); 2,18 м. д. (6H, с, CH_3). Найдено, %: C 69,71; H 6,47; N 4,28. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 69,75; H 6,51; N 4,26.

3-(5-Метилфур-2-ил)-2-(3-оксобут-1-енил)индол (III). К раствору 2,97 г (10 ммоль) соединения Ia в 50 мл эфира добавляют раствор 10 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл соляной кислоты и 20 мл H_2O . Смесь перемешивают 4...5 ч при комнатной температуре до исчезновения исходного соединения. Затем отделяют эфирный слой, сушат его над прокаленным K_2CO_3 и упаривают. Остаток перекристаллизовывают из толуола. Выход 1,4 г (53%). $T_{\text{пл}} 216...217^\circ\text{C}$ (толуол). ИК спектр (вазелиновое масло, NaCl): 3320 (NH), 1680 cm^{-1} (CO). Спектр ПМР (ацетон- D_6): 10,92 (1H, уш. с, NH); 8,12 (1H, д, $J = 16$ Гц, β -H); 7,91 (1H, д. д, $J = 8,0$; 0,5 Гц, 4-H); 7,42 (1H, д. д, $J = 8,0$; 0,5 Гц, 7-H); 7,29 (1H, м, $J = 9,0$; 8,0; 0,5 Гц, 5-H); 7,13 (1H, м, $J = 9,0$; 8,0; 0,5 Гц, 6-H); 6,78 (1H, д, $J = 16$ Гц, α -H); 6,68 (1H, д, $J = 3,2$ Гц, 3- H_{Fur}); 6,25 (1H, д, $J = 3,2$ Гц, 4- H_{Fur}); 2,43 (3H, с, CH_3); 2,37 м. д. (3H, с, COCH_3). Найдено, %: C 76,96; H 5,70; N 5,28. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 76,91; H 5,67; N 5,32.

Бис(5-метилфур-2-ил)-2-гидроксиаминофенилметан (IV). К раствору 1,2 г (4 ммоль) соединения Ia в 20 мл ТГФ добавляют 0,24 г NH_4Cl в 8 мл H_2O и 1,12 г цинковой пыли. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч до полного расходования исходного соединения (контроль ТСХ), далее фильтруют, фильтрат разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат над Na_2SO_4 и упаривают при пониженном давлении. Выход маслообразного технического продукта IV, пригодного для дальнейших синтезов, 0,92 г (80%). Спектр ПМР (CDCl_3): 7,32...6,87 (4H, м, H_{Ar}); 5,82 (4H, с, H_{Fur}); 5,33 (1H, с, CH); 2,19 м. д. (6H, с, 2CH_3).

При попытке очистить соединение IV колоночной хроматографией на силикагеле (элюент петролейный эфир—хлороформ, 1 : 1) или Al_2O_3 (элюент петролейный эфир—толуол, 5 : 1) выделяют соединения Va и VI.

2,2'-Ди[бис(5-метилфур-2-ил)метил]азоксибензол (Va). $T_{\text{пл}} 131...132^\circ\text{C}$ (гексан—бензол). Спектр ПМР (CDCl_3): 8,06 (1H, д. д, $J = 0,9$; 8,0 Гц, 3- $\text{H}_{\text{Ar(A)}}$); 7,43...7,25 (7H, м, 3-, 4-, 5- $\text{H}_{\text{Ar(A)}}$ и 3-, 4-, 5-, 6- $\text{H}_{\text{Ar(B)}}$); 6,12 (1H, с, $\text{CH}_{\text{(A)}}$); 5,99 (1H, с, $\text{CH}_{\text{(B)}}$); 5,90 (2H, д, $J = 3,2$ Гц,

3-Н_{Fur}(А); 5,87 (2Н, д, $J = 3,2$ Гц, 4-Н_{Fur}(А)); 5,86 (2Н, д, $J = 3,2$ Гц, 3-Н_{Fur}(Б)); 5,83 (2Н, д, $J = 3,2$ Гц, 4-Н_{Fur}(А)); 2,28 (3Н, с, СН₃); 2,17 м. д. (3Н, с, СН₃). Масс-спектр, m/z : 547 (M^+). Найдено, %: С 74,67; Н 5,50; N 5,15. $C_{34}H_{30}N_2O_5$. Вычислено, %: С 74,70; Н 5,53; N 5,13.

Из соединения Ib в условиях синтеза продукта IV получают смесь продуктов Ib и Vb, которую разделяют колоночной хроматографией на Al_2O_3 (элюент петролейный эфир—диэтиловый эфир, 1 : 1). Выход соединения Ib 65%, соединения Vb — 3%.

2,2'-Ди[бис(5-метилфур-2-ил)метил]-4,4',5,5'-тетраметоксиазоксибензол (Vb). Выход 3%. $T_{пл}$ 151...152 °С (гексан—бензол). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 8,42 (1Н, с, 3-Н_{Ar}(А)); 7,27 (1Н, с, 3-Н_{Ar}(Б)); 6,83 (1Н, с, 6-Н_{Ar}(А)); 6,79 (1Н, с, 6-Н_{Ar}(Б)); 6,22 (1Н, с, СН(А)); 6,16 (1Н, с, СН(Б)); 5,90 (2Н, д, $J = 3,2$ Гц, 3-Н_{Fur}(А)); 5,86 (2Н, д, $J = 3,2$ Гц, 4-Н_{Fur}(А)); 5,85 (2Н, д, $J = 3,2$ Гц, 3-Н_{Fur}(Б)); 5,82 (2Н, д, $J = 3,2$ Гц, 4-Н_{Fur}(Б)); 3,93 (3Н, с, ОСН₃); 3,86 (3Н, с, ОСН₃); 3,83 (3Н, с, ОСН₃); 3,82 (3Н, с, ОСН₃); 2,20 (6Н, с, 2 СН₃); 2,21 м. д. (6Н, с, 2 СН₃). Масс-спектр, m/z : 667 (M^+). Найдено, %: С 68,49; Н 5,76; N 4,15. $C_{38}H_{38}N_2O_9$. Вычислено, %: С 68,45; Н 5,74; N 4,20.

2-Гидрокси-2-метил-5-(5-метилфур-2-ил)-2Н-1,2-оксазино[2,3-а]индол (VI). К охлажденному до 0 °С раствору 0,3 мл H_2SO_4 ($d = 1,84$ г/см³) в 4 мл воды при энергичном перемешивании добавляют раствор 0,92 г (3,2 ммоль) соединения IV в 25 мл ТГФ, а затем реактор 0,3 г (1 ммоль) $K_2C_2O_7$ в 7 мл H_2O . Перемешивание продолжают 20 мин, после чего реакционную смесь выливают в воду и экстрагируют эфиром. Экстракт промывают раствором $NaHCO_3$ и водой, фильтруют через слой силикагеля, упаривают и получают 0,68 г (75%) соединения VI в виде масла. ИК спектр ($NaCl$): 3380 см⁻¹ (ОН). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 7,86 (1Н, д, д, $J = 8,0$; 0,5 Гц, 6-Н); 7,50 (1Н, д, д, $J = 8,0$; 0,5 Гц, 9-Н); 7,32...7,28 (1Н, м, 7-Н); 7,22 (1Н, д, $J = 10$ Гц, 3-Н); 7,20...7,16 (1Н, м, 8-Н); 6,50 (1Н, д, $J = 3,2$ Гц, 3-Н_{Fur}); 6,12 (1Н, д, $J = 3,2$ Гц, 4-Н_{Fur}); 6,06 (1Н, д, $J = 10$ Гц, 4-Н); 3,49 (1Н, уш. с, ОН); 2,42 (3Н, с, СН₃); 1,81 м. д. (3Н, с, СН₃). Масс-спектр, m/z : 281 (M^+). Найдено, %: С 72,58; Н 5,37; N 4,98. $C_{17}H_{15}NO_3$. Вычислено, %: С 72,62; Н 5,38; N 5,01.

Бис(5-метилфур-2-ил)-2-ацетиламинофенилметан (IXa). А. К раствору 2,67 г (10 ммоль) соединения Ia в 10 мл диоксана добавляют 1,18 мл (12,5 ммоль) уксусного ангидрида и 1,74 мл (12,5 ммоль) триэтиламина. Смесь перемешивают при комнатной температуре 5 мин и осаждают продукт VIIa избытком воды. После перекристаллизации из смеси гексан— CH_2Cl_2 получают 2,65 г соединения IXa (90%).

Б. К суспензии 20 г цинковой пыли в 20 мл уксусного ангидрида при комнатной температуре и перемешивании добавляют раствор 2,97 г (10 ммоль) соединения Ia в 20 мл диоксана. Реакционную смесь перемешивают 1 ч, фильтруют через слой силикагеля, который затем промывают 20 мл диоксана. Продукт IXa осаждают из фильтрата избытком воды и перекристаллизовывают из смеси гексан— CH_2Cl_2 . Выход 2,24 г (80%). $T_{пл}$ 136...137 °С (гексан— CH_2Cl_2). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 7,79 (1Н, д, $J = 8,0$ Гц, 6-Н_{Ar}); 7,58 (1Н, уш. с, NH); 7,30...7,12 (3Н, м, 3-, 4- и 5-Н_{Ar}); 5,96...5,91 (4Н, м, Н_{Fur}); 5,46 (1Н, с, СН); 2,25 (6Н, с, 2 СН₃); 2,01 м. д. (3Н, с, $COCH_3$). Найдено, %: С 73,81; Н 6,26; N 4,41. $C_{19}H_{19}NO_3$. Вычислено, %: С 73,77; Н 6,19; N 4,52.

Бис(5-метилфур-2-ил)-2-ацетиламино-4,5-диметоксифенилметан (IXб) получен аналогично соединению IXa по методу Б с выходом 84%. $T_{пл}$ 144...145 °С (гексан— CH_2Cl_2). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 7,42 (1Н, с, NH); 7,33 (1Н, с, 6-Н_{Ar}); 6,63 (1Н, с, 3-Н_{Ar}); 5,92...5,87 (4Н, м, Н_{Fur}); 5,36 (1Н, с, СН); 3,84 (3Н, с, ОСН₃); 3,76 (3Н, с, ОСН₃); 2,23 (6Н, с, 2 СН₃); 2,00 м. д. (3Н, с, $COCH_3$). Найдено, %: С 68,44; Н 6,09; N 3,85. $C_{21}H_{23}NO_5$. Вычислено, %: С 68,28; Н 6,28; N 3,79.

Перхлорат 2,4-диметилиндола[2,3-*h*]-1-оксазуленина (Ха). К раствору 3,09 г (10 ммоль) амида VIIa и 2,6 г (10 ммоль) трифенилметанола в 10 мл диоксана добавляют 0,4 мл 70% $HClO_4$ и кипятят 5 мин. После охлаждения реакционной массы выпавший осадок продукта Ха отфильтровывают, промывают диоксаном, эфиром и сушат на воздухе. Выход 2,34 г (60%). $T_{разл} > 290$ °С. Спектр ПМР (CF_3COOD): 8,53 (1Н, д, $J = 11,2$ Гц, 6-Н); 8,52 (1Н, д, $J = 8,1$ Гц, 11-Н); 8,13 (1Н, д, $J = 11,2$ Гц, 5-Н); 7,69...7,65 (1Н, м, 9-Н); 7,57 (1Н, д, $J = 8,3$ Гц, 8-Н); 7,44...7,40 (1Н, м, 10-Н); 6,97 (1Н, с, 3-Н); 3,82 (3Н, с, $COCH_3$); 2,89 (3Н, с, 2- CH_3); 2,66 м. д. (3Н, с, 4- CH_3). Найдено, %: С 58,50; Н 4,17; Cl 9,05; N 3,60. $C_{19}H_{16}ClNO_6$. Вычислено, %: С 58,54; Н 4,14; Cl 9,10; N 3,59.

Перхлорат 2,4-диметил-9,10-диметоксииндола[2,3-*h*]-1-оксазуленина (Хб) получен аналогично Ха; выход 65%. В спектре ПМР, записанном при комнатной температуре, различимы два конформера. Для первого конформера спектр ПМР (CF_3COOD): 9,44 (1Н, д, $J = 11,5$ Гц, 6-Н); 8,39 (1Н, с, 11-Н); 8,31 (1Н, д, $J = 11,5$ Гц, 5-Н); 7,73 (1Н, с, 8-Н); 7,19 (1Н, с, 3-Н); 4,06 (3Н, с, ОСН₃); 4,02 (3Н, с, ОСН₃); 3,02 (3Н, с, $COCH_3$); 2,99 (3Н, с, 2- CH_3); 2,79 м. д. (3Н, с, 4- CH_3); 1620

для второго: 8,57 (1H, д, $J = 11,5$ Гц, 6-H); 8,16 (1H, с, 11-H); 8,12 (1H, д, $J = 11,5$ Гц, 5-H); 7,28 (1H, с, 8-H); 7,04 (1H, с, 3-H); 4,02 (3H, с, OCH₃); 3,96 (3H, с, OCH₃); 3,02 (3H, с, COCH₃); 2,94 (3H, с, 2-CH₃); 2,72 м. д. (3H, с, 4-CH₃). Соотношение интенсивностей сигналов первого и второго конформеров ~3 : 2. Найдено, %: С 56,02; Н 4,52; Cl 7,93; N 3,13. C₂₁H₂₀ClNO₈. Вычислено, %: С 56,07; Н 4,48; Cl 7,88; N 3,11.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутин А. В., Строганова Т. А., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1996. — № 6. — С. 738.
2. Jones G., McKinley W. H. // Tetrah. Lett. — 1977. — N 28. — P. 2457.
3. Jones G., McKinley W. H. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1979. — N 3. — P. 599.
4. Бутин А. В., Крапивин Г. Д., Заводник В. Е., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1993. — № 5. — С. 616.
5. Бутин А. В., Абаев В. Т., Заводник В. Е., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1993. — № 5. — С. 627.
6. Бутин А. В., Абаев В. Т., Строганова Т. А. // ХГС. — 1995. — № 11. — С. 1578.
7. Строганова Т. А., Бутин А. В., Абаев В. Т., Заводник В. Е. // ХГС. — 1996. — № 2. — С. 168.
8. Bartra M., Romea P., Urpi F., Vilarrasa J. // Tetrahedron. — 1990. — Vol. 46. — P. 587.
9. Danishefsky S. J., Schkeryantz J. M. // Synlett. — 1995. — N 5. — P. 475.

Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар 350072

Поступило в редакцию 25.04.97
После переработки 01.09.97

Северо-Осетинский государственный
университет, Владикавказ 362040
