

Л. И. Крывенко, А. Т. Солдатенков, О. В. Зволинский,
Л. Н. Кулешова, В. Н. Хрусталева, В. Н. Гурышев,
С. А. Солдатова

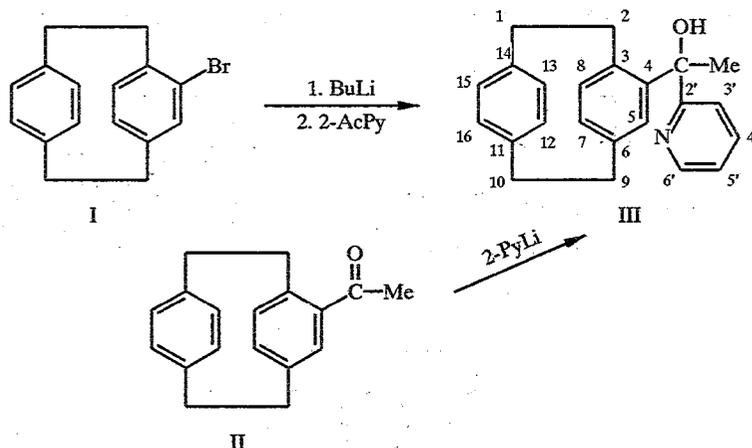
ИНДОЛОПИРИДИНЫ С УЗЛОВЫМ ГЕТЕРОАТОМОМ

10*. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-([2.2]ПАРАЦИКЛОФАН-4-ИЛ)-1-(2-ПИРИДИЛ)ЭТАНОЛА

Взаимодействием 2-ацетилпиридина с 4-([2.2]парацикофанил)литием или 4-ацетил[2.2]парацикофана с 2-литийпиридином синтезирован 1-([2.2]парацикофан-4-ил)-1-(2-пиридил)этанол. Методом РСА изучена его молекулярная и кристаллическая структура. Показано, что этот спирт при нагревании в кислой среде претерпевает дегидратацию и гетероциклизацию с образованием 1-парацикофанил-1-пиридилэтилена и 10-метил[2.2]парацикофано[4,5-*b*]индолизина.

При изучении кислотного катализируемой дегидратации серии арил-2-пиридилметанолов [3, 4] было установлено, что эти спирты превращаются в 5-арилзамещенные индолопиридины с узловым гетероатомом с низким выходом. При введении в арильные заместители подобных карбинолов электронодонорных групп выход продуктов этой электрофильной гетероциклизации резко возрастал (до 50...95%). В случае 1-арил-1-(2-пиридил)этанолов наблюдалась главным образом их дегидратация с образованием замещенных этиленов [4].

В продолжение наших работ по синтезу индолопиридинов и производных [2.2]парацикофана представляло интерес изучить кислотного катализируемые превращения карбинола, содержащего [2.2]парацикофановый, α -пиридилный и метильный заместители. С этой целью взаимодействием 4-литийпарацикофана с 2-ацетилпиридином был получен 1-([2.2]парацикофан-4-ил)-1-(2-пиридил)этанол (III). Однако выход спирта III по этому методу (бензол, 20...80 °С) составил лишь 5%. Выход карбинола III



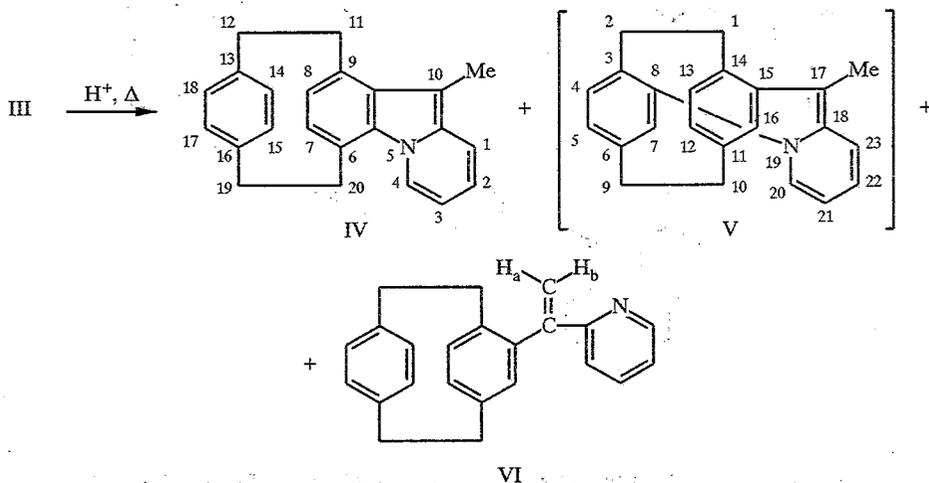
* Сообщение 9 см. [1]. Данная статья является также сообщением 5 серии «Синтез, строение и биологическая активность производных [2.2]парацикофана» (сообщение 4 см. [2]).

удалось увеличить до 45% взаимодействием 2-литийпиридина с 4-ацетилпарациклофаном (II) в абсолютном эфире при температуре $-70... -60^{\circ}\text{C}$.

В ИК спектре спирта III, снятом в таблетках КВг, наблюдается широкая полоса поглощения ассоциированных групп ОН в области $3224...3534\text{ см}^{-1}$, а свободные группы ОН проявляются в виде узкой полосы при 3424 см^{-1} . В спектре ПМР, снятом в CDCl_3 , гидроксильная группа регистрируется в виде уширенного синглета при 5,98 м. д., что свидетельствует о существовании внутримолекулярной водородной связи. Химические сдвиги и мультиплетность сигналов остальных протонов подтверждают строение полученного карбинола III (см. экспериментальную часть).

Методом РСА была установлена молекулярная и кристаллическая структура соединения III. На рис. 1 представлен молекулярный димер, реализующийся в кристалле за счет Н-связей. В табл. 1—4 приведены координаты атомов, длины связей и валентные углы, реализующиеся в молекуле III. Парациклофановая система в целом имеет обычные значения [5—7]. Отклонения ипсоатомов $\text{C}(3')$, $\text{C}(6')$, $\text{C}(11')$, $\text{C}(14')$ от плоскостей бензольных колец, как и в незамещенном парациклофане, составили в среднем $12,6^{\circ}$ (интервал значений $12,3...12,9^{\circ}$), вследствие этого бензольные кольца приобретают конформацию ванны. Расстояние между «донышками» ванн 3,05 Å. Плоскости бензольных колец повернуты друг от друга на 2° . В отличие от незамещенного парациклофана, в котором отклонение от плоскотригональной конфигурации ипсоатомов составляет $11,2^{\circ}$, ипсоатомы в молекуле III имеют плоскотригональную конфигурацию, как в случае описанного ранее 4-(2-ацетилметилентетрагидропиридил-4)парациклофана [8]. Один из диметиленовых мостиков парациклофана в молекуле III скручен: угол $\text{C}(3')-\text{C}(2')-\text{C}(1')-\text{C}(14')$ составил $12,3^{\circ}$, в то время как угол $\text{C}(6')-\text{C}(9')-\text{C}(10')-\text{C}(11')$ равен $2,3^{\circ}$. Пиридиновое кольцо молекулы плоское и имеет обычные значения [9]. В молекуле реализуется внутримолекулярная водородная связь $\text{O}(1)-\text{H}\dots\text{N}(1)$ с параметрами: $\text{O}(1)\dots\text{N}(1)$ 2,658 Å, $\text{H}\dots\text{N}(1)$ 2,12 Å, угол $\text{O}(1)\text{H}\dots\text{N}(1)$ 117° .

Пятичленник, образуемый внутримолекулярной водородной связью, неплоский: торсионный угол $\text{O}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{N}(1)$ составил $23,1^{\circ}$. Молекулы в кристалле объединены в centrosymmetric димеры за счет межмолекулярных Н-связей $\text{O}(1)-\text{H}\dots\text{N}(1\text{A})$ и $\text{O}(1\text{A})-\text{H}\dots\text{N}(1)$ со следующими параметрами: расстояние $\text{O}(1)\dots\text{N}(1\text{A})$ 2,970 Å, $\text{O}(1)-\text{H}\dots\text{N}(1\text{A})$ 2,34 Å и угол $\text{O}(1)-\text{H}\dots\text{N}(1\text{A})$ 127° . Заметное отклонение угла $\text{O}(1)\text{H}\dots\text{N}(1\text{A})$ от линейного значения характерно для вилочных связей [10]. В кристалле димеры упаковываются в стопки, параллельно оси x (см. рис. 2). Эти данные РСА, а также температурный интервал плавления спирта III ($\Delta T \sim 19^{\circ}\text{C}$, см.



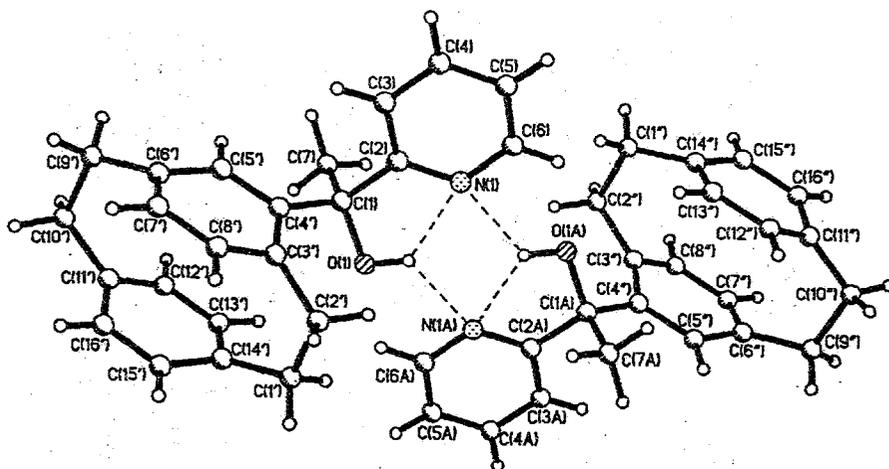


Рис. 1. Общий вид и нумерация атомов соединения III

экспериментальную часть) предполагают, что соединение III обладает жидкокристаллическими свойствами [11].

Дегидратацию спирта III проводили в растворе кипящей муравьиной кислоты в течение 2 ч. По данным ТСХ, в реакционной смеси образуется трехкомпонентная смесь продуктов. Хроматографированием на колонке с оксидом алюминия были получены четыре фракции. Фракция 1 (16%) содержала смесь полициклов IV и V, имеющих одинаковую хроматографическую подвижность, в соотношении 2 : 1, по данным ПМР; фракция 2 (16%) — индивидуальный индолопиридин IV; фракция 3 (26%) — дизамещенный этилен VI. Фракция 4 состояла из непрореагировавшего спирта (~33%).

В спектре ПМР алкена VI отсутствуют сигналы метильной и гидроксильной групп, что свидетельствует о дегидратации исходного спирта III. Геминальные протоны $H_{(a)}$ и $H_{(b)}$ этиленового фрагмента проявляются в виде двух дублетных сигналов при 5,77 и 6,33 м. д. соответственно, с константой спин-спинового взаимодействия (КССВ) 1,96 Гц. Значительный слабополюсный сдвиг сигнала от протона $H_{(b)}$, по-видимому, объясняется дезэкранирующим влиянием α -пиридинового заместителя, который находится в *цис*-положении к нему. Аналогичный эффект наблюдается также в отношении одного из протонов при C(2) парацикофановой части — его сигнал (в виде мультиплета) проявляется при 4,25 м. д., т. е. на 1,0 м. д. в более слабом поле по сравнению со спиртом III.

Спектр ПМР индолопиридина IV содержит в слабом поле два дублетных сигнала протонов пиридиновой части (при 8,34 и 7,46 м. д.), КССВ которых ($J_{4,3} = 7,1$ и $J_{1,2} = 9,1$ Гц) свидетельствуют о формировании дигидропиридинового фрагмента [4]. Сигнал группы CH_3 при пиррольном фрагменте регистрируется при 2,65 м. д., т. е. на 0,9 м. д. в более слабом поле, чем в случае исходного спирта. Ароматические протоны парацикофановой части дают четыре дублетных сигнала (по 1H каждый) с КССВ 7,4...7,8 Гц и один уширенный синглет ($J \sim 4,0$ Гц) интегральной интенсивностью в две протонных единицы, относящийся к протонам 17-Н и 18-Н. Протоны 14-Н и 15-Н дают сигнал (АВ-система) в сильном поле (при 5,8 и 5,2 м. д., $J = 7,8$ Гц) за счет экранирующего влияния индолизинового фрагмента. Образование индолизинового фрагмента в соединении IV подтверждается

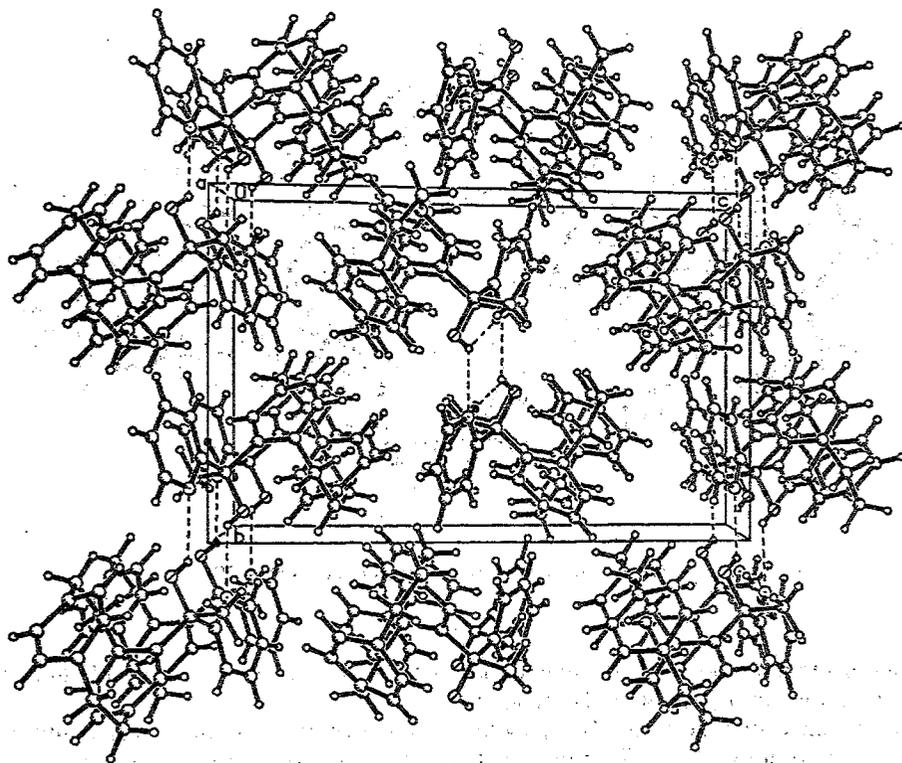


Рис. 2. Упаковка молекул в структуре III. Проекция вдоль оси x

также данными УФ спектра, в котором наблюдаются максимумы поглощения в области 408...470 нм, что характерно для индолизиновых систем [3].

Спектр ПМР фракции I включает наборы сигналов как соединения IV, так и полицикла V — продукта трансаннулярной гетероциклизации, который выделить в индивидуальном виде не удалось. В области резонанса ароматических протонов спектр соединения IV резко отличается от спектра соединения V. В последнем выделяются два уширенных синглетных сигнала при 7,15 и 7,57 м. д. ($J_{1/2} \sim 2$ Гц), которые относятся к бензольным протонам, что свидетельствует о трансаннулярной циклизации, приводящей к тризамещенным бензольным ядрам. Остальные четыре ароматических протона парациклофановой части резонируют в виде уширенного сигнала при 7,17 м. д. ($J_{1/2} \sim 6$ Гц) интегральной интенсивностью в четыре протонных единицы. Сигнал метильной группы проявляется на 0,13 м. д. в более сильном поле, чем в случае соединения IV (при 2,52 м. д.). Химические сдвиги дигидропиридиновых протонов полицикла V также несколько отличаются от химических сдвигов для соединения IV (см. экспериментальную часть). УФ спектр смеси этих соединений (IV и V), в отличие от спектра индивидуального индолопиридина IV, содержит дополнительные максимумы поглощения в коротковолновой области при 265, 272, 333 нм, которые могут быть отнесены к полициклу V.

Таким образом, впервые осуществлен синтез индолопиридиновой структуры с парациклофановым фрагментом на основе 1-арил-1-пиридилзамещенного этанола. Показано, что введение парациклофанового заместителя в α -пиридилэтанол приводит не только к процессу дегидратации, но и к последующей электрофильной N—C-циклизации. Образование в этом

Таблица 1

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные температурные параметры ($\text{Å}^2 \times 10^3$) неводородных атомов молекулы III

| Атом | x | y | z | $U_{\text{экв}}$ |
|--------|----------|---------|----------|------------------|
| O(1) | 1689(2) | 797(1) | 9444(1) | 62(1) |
| N(1) | -361(2) | 1503(1) | 10312(1) | 48(1) |
| C(1) | 2091(2) | 1864(1) | 9795(1) | 42(1) |
| C(2) | 668(2) | 2298(1) | 10153(1) | 36(1) |
| C(3) | 523(2) | 3437(1) | 10345(1) | 44(1) |
| C(4) | -708(2) | 3759(2) | 10721(1) | 48(1) |
| C(5) | -1771(2) | 2938(2) | 10888(1) | 52(1) |
| C(6) | -1562(2) | 1834(2) | 10671(1) | 57(1) |
| C(7) | 3543(3) | 1660(2) | 10426(1) | 61(1) |
| C(1') | 1451(2) | 953(2) | 7783(1) | 55(1) |
| C(2') | 416(2) | 1908(2) | 8111(1) | 57(1) |
| C(3') | 1485(2) | 2842(1) | 8513(1) | 40(1) |
| C(4') | 2475(2) | 2726(1) | 9217(1) | 36(1) |
| C(5') | 3871(2) | 3395(1) | 9370(1) | 41(1) |
| C(6') | 4331(2) | 4176(1) | 8868(1) | 44(1) |
| C(7') | 3164(2) | 4460(1) | 8268(1) | 48(1) |
| C(8') | 1770(2) | 3798(1) | 8100(1) | 45(1) |
| C(9') | 6110(2) | 4481(2) | 8906(1) | 60(1) |
| C(10') | 7072(3) | 3623(2) | 8484(2) | 69(1) |
| C(11') | 6044(2) | 2631(2) | 8148(1) | 51(1) |
| C(12') | 5818(2) | 1662(2) | 8557(1) | 51(1) |
| C(13') | 4420(2) | 1007(1) | 8386(1) | 47(1) |
| C(14') | 3203(2) | 1298(1) | 7796(1) | 45(1) |
| C(15') | 3620(2) | 2094(2) | 7298(1) | 52(1) |
| C(16') | 5019(2) | 2750(2) | 7471(1) | 53(1) |

случае продуктов гетероциклизации свидетельствует о существенной степени π -избыточности парациклофановой системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР синтезированных соединений записаны на спектрометре Bruker AM-200 в растворе CDCl_3 с ТМС в качестве внутреннего стандарта. ИК спектры записаны на приборе Spexord IR-75 в таблетках KBr, УФ спектры — на спектрофотометре UV-vis в этаноле. Масс-спектры получены на приборе MX-1303 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе растворителей гексан—этилацетат, 3 : 1.

Рентгеноструктурный анализ соединения III. Кристаллы соединения III моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, при 20 °С: $a = 8,304(1)$, $b = 11,694(2)$, $c = 18,402(3)$ Å, $\beta = 99,88(1)^\circ$, $V = 1760,5(5)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,243$ г/см³. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 3757 отражений измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/PC ($T = 20$ °С, $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$). Структура расфигурована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода, локализованные объективно в разностном Фурье-синтезе, уточнены в изотропном приближении. Окончательные факторы расходимости $R_1 = 0,043$ по 2550 независимым отражениям с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 = 0,109$ по всем 3468 независимым отражениям. Все расчеты проведены на IBM PC/AT-486 по программам SHELXTL PLUS и SHELXTL-93 [12].

1-([2.2]Парациклофан-4-ил)-1-(2-пиридил)этанол (III). А. К бензольному раствору 4-лит [2.2]парациклофана, приготовленному из 17 ммоль *n*-бутиллития и 4 г (14 ммоль) 4-бром[2.2]па-

Координаты ($\times 10^4$) и изотропные температурные параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) атомов водорода молекулы III

| Атом | x | y | z | U |
|--------|-----------|----------|-----------|--------|
| H(1) | 988(28) | 446(21) | 9698(13) | 101(8) |
| H(3) | 1289(21) | 3986(16) | 10215(9) | 54(5) |
| H(4) | -802(20) | 4566(16) | 10869(9) | 53(5) |
| H(5) | -2637(24) | 3107(16) | 11155(10) | 65(5) |
| H(6) | -2289(24) | 1221(18) | 10787(11) | 71(6) |
| H(7A) | 3850(26) | 2441(21) | 10715(12) | 85(7) |
| H(7B) | 4504(25) | 1331(17) | 10208(11) | 73(6) |
| H(7C) | 3204(23) | 1111(18) | 10738(11) | 67(6) |
| H(1A) | 1363(22) | 247(17) | 8076(10) | 63(6) |
| H(1B) | 880(23) | 797(16) | 7276(11) | 67(6) |
| H(2A) | -275(24) | 1508(17) | 8422(11) | 71(6) |
| H(2B) | -335(25) | 2294(17) | 7699(11) | 69(6) |
| H(5') | 4665(21) | 3265(15) | 9830(10) | 52(5) |
| H(7') | 3380(22) | 5057(16) | 7912(10) | 64(5) |
| H(8') | 1026(21) | 3922(14) | 7630(10) | 51(5) |
| H(9A) | 6605(24) | 4536(18) | 9439(12) | 76(6) |
| H(9B) | 6218(24) | 5249(20) | 8704(11) | 78(6) |
| H(10A) | 7558(30) | 4063(21) | 8110(13) | 99(8) |
| H(10B) | 7989(30) | 3376(20) | 8833(13) | 92(8) |
| H(12') | 6560(21) | 1504(15) | 9005(10) | 55(5) |
| H(13') | 4189(20) | 407(15) | 8727(9) | 50(5) |
| H(15') | 2791(22) | 2302(15) | 6847(10) | 55(5) |
| H(16') | 5189(23) | 3381(18) | 7143(11) | 72(6) |

рациклофана [13], прикапывают раствор 1,56 мл (14 ммоль) 2-ацетилпиридина в 5 мл бензола и нагревают при перемешивании 6 ч. После охлаждения реакционную смесь обрабатывают насыщенным раствором хлористого аммония. Органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром (3 \times 50 мл). Объединенные экстракты сушат над MgSO_4 . Эфир упаривают, продукт выде-

Длины связей (\AA) в молекуле III

| Связь | Длина, \AA | Связь | Длина, \AA |
|--------------|---------------------|---------------|---------------------|
| N(1)—C(1) | 1,418(2) | C(3')—C(4') | 1,418(2) |
| N(1)—C(2) | 1,329(2) | C(4')—C(5') | 1,387(2) |
| N(1)—C(6) | 1,344(2) | C(5')—C(6') | 1,398(2) |
| C(1)—C(2) | 1,534(2) | C(6')—C(7') | 1,379(2) |
| C(1)—C(4') | 1,537(2) | C(6')—C(9') | 1,510(3) |
| C(1)—C(7) | 1,542(3) | C(7')—C(8') | 1,383(2) |
| C(2)—C(3) | 1,389(2) | C(9')—C(10') | 1,569(3) |
| C(3)—C(4) | 1,381(2) | C(10')—C(11') | 1,509(3) |
| C(4)—C(5) | 1,374(3) | C(11')—C(16') | 1,389(3) |
| C(5)—C(6) | 1,371(3) | C(11')—C(12') | 1,391(2) |
| C(1')—C(14') | 1,507(3) | C(12')—C(13') | 1,381(2) |
| C(1')—C(2') | 1,590(3) | C(13')—C(14') | 1,393(2) |
| C(2')—C(3') | 1,517(2) | C(14')—C(15') | 1,391(2) |
| C(3')—C(8') | 1,395(2) | C(15')—C(16') | 1,383(3) |

Валентные углы ω (град.) в молекуле III

| Угол | ω | Угол | ω |
|--------------------|----------|----------------------|----------|
| C(2)—N(1)—C(6) | 117,8(1) | C(5')—C(4')—C(1) | 119,7(1) |
| O(1)—C(1)—C(2) | 110,3(1) | C(3')—C(4')—C(1) | 122,6(1) |
| O(1)—C(1)—C(4') | 108,8(1) | C(4')—C(5')—C(6') | 123,3(2) |
| C(2)—C(1)—C(4') | 110,3(1) | C(7')—C(6')—C(5') | 116,9(2) |
| O(1)—C(1)—C(7) | 107,4(2) | C(7')—C(6')—C(9') | 121,8(2) |
| C(2)—C(1)—C(7) | 106,7(1) | C(5')—C(6')—C(9') | 120,0(2) |
| C(4')—C(1)—C(7) | 113,2(1) | C(6')—C(7')—C(8') | 119,4(2) |
| N(1)—C(2)—C(3) | 121,8(1) | C(7')—C(8')—C(3') | 122,7(2) |
| N(1)—C(2)—C(1) | 115,8(1) | C(6')—C(9')—C(10') | 113,8(2) |
| C(3)—C(2)—C(1) | 122,2(1) | C(11')—C(10')—C(9') | 113,2(2) |
| C(4)—C(3)—C(2) | 119,6(2) | C(16')—C(11')—C(12') | 116,6(2) |
| C(5)—C(4)—C(3) | 118,7(2) | C(16')—C(11')—C(10') | 120,5(2) |
| C(6)—C(5)—C(4) | 118,3(2) | C(12')—C(11')—C(10') | 121,6(2) |
| N(1)—C(6)—C(5) | 123,8(2) | C(13')—C(12')—C(11') | 121,0(2) |
| C(14')—C(1')—C(2') | 112,9(1) | C(12')—C(13')—C(14') | 120,7(2) |
| C(3')—C(2')—C(1') | 112,4(1) | C(15')—C(14')—C(13') | 116,6(2) |
| C(8')—C(3')—C(4') | 116,7(1) | C(15')—C(14')—C(1') | 121,2(2) |
| C(8')—C(3')—C(2') | 116,8(2) | C(13')—C(14')—C(1') | 121,1(2) |
| C(4')—C(3')—C(2') | 125,1(2) | C(16')—C(15')—C(14') | 120,9(2) |
| C(5')—C(4')—C(3') | 117,7(1) | C(15')—C(16')—C(11') | 120,8(2) |

ляют хроматографически на колонке с Al_2O_3 ($h = 30$ см, $d = 2$ см, элюент гексан—этилацетат, 30 : 1). Получают 0,23 г (5%) бесцветных кристаллов спирта III.

Б. К раствору 2-литийпиридина в 40 мл абсолютного эфира, приготовленного из 40 ммоль *n*-бутиллития и 2 мл (20 ммоль) 2-бромпиридина [14], добавляют при -80°C 5 г (20 ммоль) 4-ацетил[2.2]парациклофана и перемешивают 1 ч при $-40\text{--} -30^\circ\text{C}$. Спирт III выделяют аналогично методу А с выходом 0,9 г (45%). $T_{\text{пл}} 124\text{--}163^\circ\text{C}$. $R_f 0,61$. Найдено, %: N 4,3. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}$. $M^+ 329$. Вычислено, %: N 4,26. $M 329$. ИК спектр: 3224...3534 (OH_{ac}), 3424 cm^{-1} ($\text{OH}_{\text{своб}}$). УФ спектр, λ_{max} : 217 (пл), 228, 256, 265, 272 (пл) нм. Масс-спектр, m/z (%): $M^+ 329$ (33), $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^+ = \Phi_1 250$ (47), 236 (53), $[\Phi_1 - \text{OH}]^+ 234$ (40), $[\text{M} - 104]^+ 225$ (47). Спектр ПМР: 8,52 (1H, д, д, $J = 4,8$ и $1,1$ Гц, 6'-H); 7,42 (1H, д, д, д, $J = 7,8$ и $1,7$ Гц, 4'-H); 7,13 (1H, м, 5'-H); 7,02 (1H, д, д, $J = 7,8$ и $1,5$ Гц, 3'-H); 6,85 (1H, д, $J = 1,5$ Гц, 5-H); 6,6...6,4 (5H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 6,27 (1H, д, $J = 7,6$ Гц, 8-H); 5,98 (1H, уш. с, OH); 3,25 и 3,0 (3H и 4H, оба м, CH_2); 2,45 (1H, м, 2-H); 1,75 м. д. (3H, с, CH_3). Спектр ^{13}C : 147,5 (2'-C), 146,1 (6'-C), 140,6, 140,2, 140,1, 139,2, 139,0 (Счетв. парациклофана), 136,9, 136,7, 134,2, 132,7, 132,6, 132,1, 131,9, 130,4 ($\text{CH}_{\text{парациклофана}}$), 120,9 и 121,7 (3'-С и 5'-С), 74,3 (С—О), 35,8...35,1 (CH_2), 31,1 м. д. (CH_3).

Дегидратация и циклизация карбинола III. Раствор 0,3 г (1 ммоль) карбинола III в 10 мл муравьиной кислоты кипятят с обратным холодильником 2 ч. Смесь охлаждают, выливают в 50 мл воды, подщелачивают раствором NaOH до pH 10. Экстрагируют эфиром (3×30 мл), сушат над MgSO_4 . Эфир упаривают, остаток хроматографируют на колонке с Al_2O_3 ($h = 30$ см, $d = 1,5$ см). Выделяют четыре фракции.

Из фракции 1 (элюент гексан) получают 30 мг смеси продуктов IV и V (16% на прореагировавший спирт) в виде ярко-желтого масла. $R_f 0,69$. УФ спектр смеси, λ_{max} : 218, 238, 265, 272, 293, 333, 345, 359, 402, 423, 455, 480 нм. Спектр ПМР соединения V (в смеси с соединением IV, соотношение 1 : 2 соответственно): 8,22 (1H, д, $J = 7,1$ Гц, 20-H); 7,78 (1H, д, $J = 9,1$ Гц, 23-H); 7,57 (1H, уш. с, 7-H); 7,17 (4H, уш. с, 4-, 5-, 12-, 13-H); 7,15 (1H, уш. с, 16-H); 2,52 м. д. (3H, с, CH_3). Сигналы остальных протонов накладываются на сигналы протонов соединения IV.

Из фракции 2 (элюент гексан) получают 30 мг (16%) индолопиридина IV в виде ярко-желтых кристаллов. $T_{\text{пл}} 132\text{--}135^\circ\text{C}$. $R_f 0,69$. Найдено, %: N 4,37. $M^+ 311$. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}$. Вычислено, %: N 4,5. $M 311$. УФ спектр, λ_{max} : 218, 238, 290 (пл), 300, 345, 361, 408, 428, 455, 470 нм. Масс-спектр,

m/z (%): M^+ 311 (50), $[M - 104]^+$ 207 (100). Спектр ПМР: 8,34 (1H, д, $J = 7,1$ Гц, 4-Н); 7,46 (1H, д, $J = 9,1$ Гц, 1-Н); 6,82 (1H, д, д, $J = 9,1$ и 6,4 Гц, 2-Н); 6,5 и 6,62 (по 1H, 2д, $J = 7,4$ Гц, 7-Н и 8-Н); 6,45 (1H, т, $J = 7,1$ и 6,4 Гц, 3-Н); 6,37 (2H, уш. с, 17-Н и 18-Н); 5,8 и 5,24 (по 1H, 2д, $J = 7,8$ Гц, 14-Н и 15-Н); 3,85 (2H, м, 20-Н); 2,95...3,3 (4H, м, 12-Н и 19-Н); 2,75 (2H, м, 11-Н); 2,65 м. д. (3H, с, CH_3).

Из фракции 3 (элюент гексан—этилацетат, 50 : 1) получают 50 мг (26%) алкена VI в виде белых кристаллов. $T_{пл}$ 151...153 °С. R_f 0,37. Найдено, %: N 4,4. M^+ 311. $C_{23}H_{21}N$. Вычислено, %: N 4,5. M 311. УФ спектр, λ_{max} 222, 278 нм. Масс-спектр, m/z (%): M^+ 311 (100), $[M - 104]^+$ 207 (50). Спектр ПМР: 8,64 (1H, уш. д, $J = 4,7$ Гц, 6'-Н); 7,5 (1H, д, д, д, $J = 7,7$ и 1,8 Гц, 4'-Н); 7,18 (1H, м, 5'-Н); 7,0 (1H, д, $J = 7,5$ Гц, 8-Н); 6,89 (1H, д, д, $J = 6,5$ и 1,5 Гц, 3'-Н); 6,65...6,5 (4H, м, Наром); 6,48 (1H, с, 5-Н); 6,45 (1H, д, $J = 7,7$ Гц, 7-Н); 6,33 (1H, д, $J = 1,96$ Гц, Нб); 5,77 (1H, д, $J = 1,96$ Гц, На); 3,25...2,5 м. д. (8H, м, CH_2).

Фракция 4 (элюент гексан—этилацетат, 30 : 1) содержала 100 мг (~33%) исходного спирта III.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солдатенков А. Т., Колядина Н. М., Кулешова Л. Н., Хрусталева В. Н. // ХГС. — 1996. — № 7. — С. 955.
2. Солдатенков А. Т., Бекро И. А., Мамырбекова Ж. А., Солдатова С. А., Чернышев А. И. // ХГС. — 1997. — № 5. — С. 653.
3. Wasserman H. H., Waterfield W. R. // Chem. and Ind. — 1961. — N 8. — P. 1220.
4. Аларкон Х. А. Р., Солдатенков А. Т., Солдатова С. А., Самальо А. У., Обандо Х. У., Простаков Н. С. // ХГС. — 1993. — № 9. — С. 1233.
5. Brown C. J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1953. — Vol. 75. — P. 3265.
6. Gantzel P., Trueblood K. // Acta crystallogr. — 1965. — Vol. B 18. — P. 958.
7. Sheehan M., Cram D. J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1969. — Vol. 91. — P. 3553.
8. Кулешова Л. Н., Хрусталева В. Н., Стручков Ю. Т., Солдатенков А. Т., Мамырбекова Ж. А., Бекро И. А., Солдатова С. А., Гурьев В. Н. // Ж. структур. химии. — 1996. — Т. 37. — С. 957.
9. Allen F. H., Kennard O., Watson D. S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — N 12. — P. 1.
10. Taylor R., Kennard O., Versichel W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1984. — Vol. 106. — P. 244.
11. Химическая энциклопедия / Под ред. И. Л. Кнунянца. — М.: Советская энциклопедия, 1990. — Т. 2. — С. 286.
12. Robison W., Sheldrick G. M. // Crystallographic Computing. Techniques and New Technologies / Eds. Isaacs N. W., Taylor M. R. — Oxford: Oxford Univ. Press, 1988. — P. 366.
13. Ying L. Y., Gorham W. F. // J. Org. Chem. — 1969. — Vol. 34. — P. 1366.
14. Malmberg H., Nilsson M. // Tetrahedron. — 1986. — Vol. 42. — P. 3981.

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198

Поступило в редакцию 28.02.97

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва 117813