

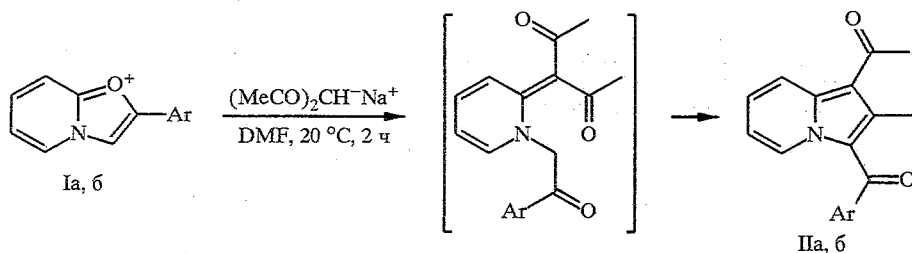
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ГЕТАРЕНЫ С МОСТИКОВЫМ АТОМОМ АЗОТА

5*. СИНТЕЗ ЯДРА ИНДОЛИЗИНА ТРАНСФОРМАЦИЕЙ КАТИОНА
ОКСАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИДИНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЦЕТИЛАЦЕТОНА

Стандартные схемы синтеза индолизинового ядра, как правило, представляют собой стратегии наращивания пиррольного (пиридинового) фрагмента на уже существующий моноцикл [2]. Синтезы индолизинов путем трансформации других двухъядерных гетероциклов весьма редки и представлены лишь изомеризацией солей пирроло[1,2-*a*]пиразиния в 6(8)-аминоиндолизины [3] и недавно обнаруженной авторами рециклизацией оксазолопиридиниевых катионов I под действием нитрометана [4]. В последней реакции одноуглеродный бинуклеофильный фрагмент нитрометана формально заменяет кислородный гетероатом в оксазольном фрагменте катиона I. В литературе описана другая возможность трансформации аннелированного оксазольного фрагмента в пиррольный на примере рециклизации катионов оксазоло[3,2-*b*]пиридазиния в пирроло[1,2-*b*]пиридазины под действием β -дикарбонильных соединений и производных β -кетокислот [5]. В этом случае в построении пиррольного фрагмента бицикла участвует двухуглеродный фрагмент СН-кислоты. Подобная стратегия, однако, до сих пор не применялась в синтезе индолизинов, предшественниками которых, очевидно, могли бы выступать катионы оксазолопиридиния I.

Нами найдено, что перхлорат 2-фенилоксазоло[3,2-*a*]пиридиния (Ia) в реакции с натриевой солью ацетилацетона с выходом 55% подвергается рециклизации с образованием 1-ацетил-2-метил-3-бензоилиндолизина (IIa).



Реакция легко протекает в течение 2 ч при 20 °С в растворе ДМФА. Реакционную смесь (1 ммоль перхлората Ia, 1,2 ммоль натриевой соли ацетилацетона в 10 мл ДМФА) обрабатывают водой, экстрагируют хлороформом; органический слой выдерживают над силикагелем 12 ч и хроматографируют на колонке (SiO_2 , CHCl_3). Получают 1-ацетил-2-метил-3-бензоилиндолизин (IIa) с выходом 55%, $T_{\text{пл}}$ 100...104 °С. Найдено, %: С 77,12; Н 5,69; N 4,53. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 77,96; Н 5,45; N 5,05.

* Сообщение 4 см. [1].

Спектр ПМР (200 МГц, CDCl_3): 9,41 (1H, д, $J_{56} = 7$ Гц, 5-H); 8,45 (1H, д, $J_{78} = 9$ Гц, 8-H); 7,72...7,50 (5H, м, C_6H_5); 7,39 (1H, д, $J_{67} = 7$ Гц, $J_{78} = 9$ Гц, 7-H); 6,97 (1H, т, $J_{56} = J_{67} = 7$ Гц, 6-H); 2,60 (3H, с, 1- COCH_3); 2,23 м. д. (3H, с, 2- CH_3). ИК спектр (ваз. масло): 1612, 1642 см^{-1} .

Строение полученного индолизина однозначно следует из данных его ПМР спектра. Наличие слабых сдвигов сигналов протонов как 5-H, так и 8-H является характерным для 1- и 3-ацилзамещенных индолизинов [6] вследствие известного эффекта *peri*-влияния в 1- и 3-замещенных индолизинах [7]; отнесение других сигналов как в ароматической, так и алифатической областях не вызывает сомнений. Возможная схема реакции включает, по-видимому, первоначальную нуклеофильную атаку карбаниона с разрывом связи CO , примыкающей к мостиковому атому углерода. В образовавшемся моноциклическом интермедиате ацетильная группа выступает в качестве карбонильной компоненты в реакции циклоконденсации с фенольным остатком у атома азота.

Предлагаемая новая (рециклизационная) схема построения скелета индолизина представляет, таким образом, формальное образование двух связей $\text{C}(2) - \text{C}(3)$ и $\text{C}(9) - \text{C}(1)$ в пиррольном фрагменте. При использовании более электрофильного 2-(*n*-нитрофенил)оксазолопиридиния Iб выход в реакции снижается. Так, 1-ацетил-2-метил-3-(*n*-нитробензоил)индолизин (Пб) получают аналогичным способом из перхлората Ia с выходом 15% ($T_{\text{пл}} 107...109^\circ\text{C}$; вещество с трудом поддается очистке). Масс-спектр: 322 (M^+), 307, 292, 279 ($\text{M}^+ - \text{COMe}$), 261, 204, 157. Спектр ПМР (CDCl_3): 9,62 (1H, д, $J_{56} = 7$ Гц, 5-H); 7,9...8,4 (5H, м, 8-H, C_6H_4); 7,47 (1H, м, 7-H); 7,06 (1H, т, $J_{56} = 7$ Гц, 6-H); 2,60 (3H, с, 1- COCH_3); 2,20 м. д. (3H, с, 2- CH_3). ИК спектр (ваз. масло): 1595, 1615, 615 см^{-1} .

Нам пока не удалось расширить предлагаемую схему за счет использования других СН-кислот. В реакциях малондинитрила и циануксусного эфира с катионами I в ДМФА образуются весьма нестабильные продукты, а замена растворителя на спирты приводит к доминированию побочных реакций раскрытия пиридинового фрагмента.

Финансирование работы проводилось фондом РФФИ (грант 96-03-32953) и Центром фундаментального естествознания, Санкт-Петербург (грант 95-0-9.4-222).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабаев Е. В., Зефилов Н. С. // ХГС. — 1996. — № 11/12. — С. 1564.
2. Flitsch W. // Comprehensive Heterocyclic Chemistry / Ed. A. R. Katritzky, C. W. Rees. — Pergamon Press, 1984. — Vol. 4. — P. 443.
3. Теренин В. И., Бабаев Е. В., Юровская М. А., Бундель Ю. Г. // ХГС. — 1992. — № 6. — С. 792.
4. Бабаев Е. В., Боженко С. В., Майборода Д. А. // Изв. РАН. Сер. хим. — 1995. — № 11. — С. 2298.
5. Satoh K., Miyasaka T., Arakawa T. // Yakugaku Zasshi. — 1977. — Vol. 97. — P. 422; C. A. — 1977. — Vol. 87. — 102255a.
6. Бабаев Е. В., Торочешников В. Н., Бобровский С. И. // ХГС. — 1995. — № 9. — С. 1235.
7. Dainis I. // Austral. J. Chem. — 1972. — Vol. 25. — P. 1003.

Е. В. Бабаев, С. В. Боженко