

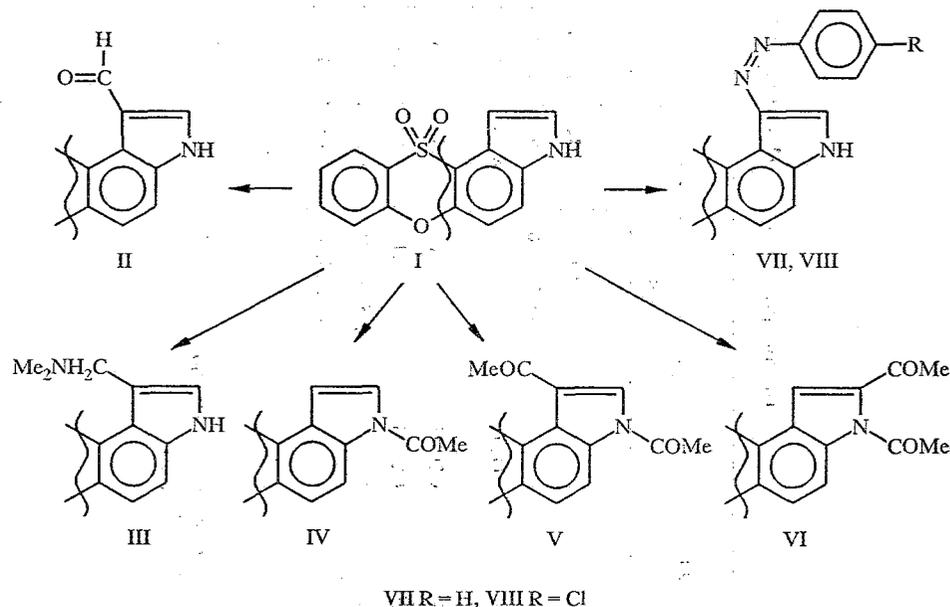
Т. Е. Хоштария, М. Г. Маисурадзе, Л. Н. Курковская,  
Н. Н. Суворов

ПИРРОЛОФЕНОКСАТИИНДИОКСИДЫ

2\*. НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ  
3Н-ПИРРОЛО[2,3-с]ФЕНОКСАТИИН-11,11-ДИОКСИДА

Поведение 3Н-пирроло[2,3-с]феноксатиин-11,11-диоксида в реакциях электрофильного замещения аналогично поведению других производных индольного ряда: получены соответствующие 1-замещенные соединения ряда пирролофеноксатииндиоксидов.

С целью изучения реакционной способности синтезированной нами ранее тетрациклической пирролсодержащей конденсированной системы 3Н-пирроло[2,3-с]феноксатиин-11,11-диоксида [1] мы исследовали некоторые типичные для индольного ряда реакции электрофильного замещения (реакции Вильсмайера, Манниха, ацилирования и азосочетания). Ввиду определенного структурного сходства между пирролофеноксатииндиоксидом и индолом перечисленные выше реакции с некоторыми изменениями проводились в условиях, описанных для самого индола [2—4].



Установлено, что соединение I довольно легко формилируется комплексом Вильсмайера с образованием 1-формил-3Н-пирроло[2,3-с]феноксатиин-11,11-диоксида (II). В ИК спектре соединения II помимо полосы при  $3330\text{ см}^{-1}$ , соответствующей группе NH, отмечается полоса при  $1640\text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями сопряженной карбонильной группы. В спектре ПМР соединения II наблюдается характерный

\* Сообщение 1 см. [1].

Параметры спектров ПМР соединений II—VIII в  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

Соединение	1-R	2-R	3-R	Химический сдвиг, $\delta$ , м. д.									J, Гц
				1-R	2-R	3-R	4-H	5-H	7-H	8-H	9-H	10-H	
II	CHO	H	H	10,11	8,34	10,85	8,02	7,40	7,55	7,83	7,65	8,29	$J_{45} = 9,40$
III	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$	H	H	4,00, 2,38	7,65	11,00	7,82	7,19	7,51	7,78	7,51	8,05	$J_{45} = 9,18$
IV	H	H	COCH <sub>3</sub>	7,19	8,10	2,78	8,72	7,45	~7,5	7,83	~7,5	8,09	$J_{12} = 3,66,$ $J_{45} = 9,14$
V	COCH <sub>3</sub>	H	COCH <sub>3</sub>	2,63	8,44	2,85	8,82	7,58	7,57	7,80	7,54	8,01	$J_{45} = 9,51$
VI	H	COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	8,11	2,59	2,85	7,91*	7,39	7,51	7,75	7,50	8,00	$J_{45} = 9,60$
VII	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}$	H	H	~7,5, 8,09* <sup>2</sup>	~8,1	11,6	7,93	7,33	~7,5	7,76	~7,5	8,14	$J_{45} = 8,77$
VIII	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N=N	H	H	~7,53, 8,10	~8,1	11,7	7,93	7,33	~7,5	7,77	~7,5	8,12	$J_{45} = 9,14,$ $J_{\text{om}} = 8,0$

\* Отсутствует свободное вращение и анизотропное влияние группы C=O заместителя 3-R из-за стерического взаимодействия с 2-R.

<sup>2</sup> Общий сдвиг *мета*- и *пара*-протонов заместителя.

для альдегидного протона сигнал — узкий синглет при 10,1 м. д. (таблица). Отсутствие сигнала протона 1-Н и значительное смещение сигнала протонов 2-Н, 3-Н и 10-Н в слабые поля по сравнению с незамещенным циклом I из-за дезэкранирующего влияния альдегидной группы указывает, что формилирование прошло по  $\beta$ -углеродному атому пиррольного кольца. Дезэкранирующее влияние формильной группы сказывается и на изменении химических сдвигов протонов 4-Н и 5-Н.

Соединение I вступает в реакцию Манниха с образованием 1-(N, N-диметиламинометил)-3-Н-пирроло[2,3-с]феноксатин-11,11-диоксида (III). Спектр ПМР соединения III подтверждает, что аминотетильная группа находится у первого углеродного атома пиррольного кольца. В ИК спектре указанного соединения сохраняется полоса валентных колебаний группы NH ( $3280 \text{ см}^{-1}$ ).

Реакцию ацилирования проводили уксусным ангидридом или смесью уксусный ангидрид—уксусная кислота в более жестких условиях, чем для индола. В первом случае, в отличие от индола, образующего смесь 3- и 1-ацетилиндолов с основным продуктом реакции — 1,3-диацетилиндолом [5], был получен один продукт реакции — 3-ацетил-3Н-пирроло[2,3-с]феноксатин-11,11-диоксид (IV). На наличие ацетильной группы именно в положении 3 пиррольного кольца указывает отсутствие сигнала протона NH. Ацилирование смесью ангидрида и кислоты дает смесь продуктов, которая состоит из 1,3-диацетил- (V) и 2,3-диацетилпроизводных (VI), что подтверждается данными спектроскопии ПМР.

Реакция азосочетания проводилась в смеси диоксан—вода, 1 : 1, в нейтральных средах с солями диазония, полученными из анилина и *l*-хлоранилина по известной методике. Данные спектров ПМР для азосоединений подтверждают их структуру. Отсутствие сигнала протона 1-Н указывает на замещение водорода именно в положении I пиррольного кольца.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и чистотой соединений осуществляли на пластинках Silufol UV-254 в системе этилацетат—гексан, 1 : 1. УФ спектры сняты на спектрометре ЛОМО СФ-26 (в этаноле), ИК спектры — на приборе UR-10W с призмами из NaCl и LiF (в вазелиновом масле). Спектры ПМР записаны на спектрометре Bruker WP-200 SY. Химические сдвиги измерены относительно ТМС как внутреннего стандарта.

1-Формил-3Н-пирроло[2,3-с]феноксатин-11,11-диоксид (II). К 1,72 мл (0,018 моль) свежеперегнанного ДМФА при 0 °С медленно добавляют 0,5 мл хлорокиси фосфора. Реакционную массу выдерживают 1 ч при комнатной температуре, добавляют 0,5 г (0,002 моль) раствора соединения I в 3 мл ДМФА. Смесь нагревают до 60 °С 4 ч, охлаждают, добавляют 10 г измельченного льда и подщелачивают 0,1 н. раствором NaOH. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Очищают на колонке с силикагелем (элюент этилацетат—гексан, 1 : 1), выход 0,35 г (60,3%),  $T_{\text{пл}} 302\text{--}304$  °С. ИК спектр: 3330 (NH),  $1640 \text{ см}^{-1}$  (C=O). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ): 238 (4,34), 241 (4,32), 247 нм (4,28). Найдено, %: С 60,1, Н 3,3, N 4,5, S 10,5.  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{NO}_4\text{S}$ . Вычислено, %: С 60,2, Н 3,0, N 4,6, S 10,7.

1-(N,N-Диметиламинометил)-3Н-пирроло[2,3-с]феноксатин-11,11-диоксид (III). К 4 мл (0,004 моль) 33% водного раствора диметиламина при охлаждении медленно добавляют 4 мл ледяной уксусной кислоты, затем 25 мл 40% формалина и 0,5 г (0,002 моль) соединения I. Смесь выдерживают 3 ч при 40 °С, выливают в воду и подщелачивают 10% раствором NaOH. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакуум-эксикаторе над KOH. Выход 0,52 г (85%),  $T_{\text{пл}} 152\text{--}154$  °С. ИК спектр: 3280 (NH),  $1470 \text{ см}^{-1}$  (C—N). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ): 232 (3,39), 241 (4,37), 247 нм (4,30). Найдено, %: С 62,2, Н 4,6, N 8,4, S 10,0.  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: С 62,1, Н 4,8, N 8,5, S 9,7.

3-Ацетил-3Н-пирроло[2,3-с]феноксатин-11,11-диоксид (IV). Смесь 0,2 г (0,0007 моль) соединения I и 40 мл уксусного ангидрида кипятят 10 ч. Реакционную смесь выливают в воду и выдерживают в течение ночи. Продукт реакции экстрагируют этилацетатом, тщательно

промывают раствором  $\text{NaHCO}_3$ , водой и сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После удаления растворителя продукт очищают на колонке с силикагелем (элюент этилацетат—гексан, 1 : 1). Выход 0,1 г (45%),  $T_{\text{пл}}$  238...240 °С. ИК спектр: 3320 (NH), 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ): 236 (4,13), 239 (4,37), 247 нм (4,24). Найдено, %: C 61,1, H 3,4, N 4,0, S 10,0.  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 61,3, H 3,5, N 4,4, S 10,2.

1,3-Диацетил- (V) и 2,3-диацетил-3Н-пирроло[2,3-с]феноксатиин-11,11-диоксиды (VI). Смесь 0,2 г (0,0007 моль) соединения I, 6 мл (0,0066 моль) свежеперегнанного уксусного ангидрида и 4 мл (0,05 моль) ледяной уксусной кислоты кипятят 25 ч. Реакционную смесь выливают в воду и выдерживают 12 ч. Продукт экстрагируют этилацетатом, тщательно промывают раствором  $\text{NaHCO}_3$ , водой и сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Выход смеси 0,1 г (43%). Смесь делят на колонке с силикагелем (элюент этилацетат—гексан, 1 : 1). Соединение V:  $T_{\text{пл}}$  266...268 °С. ИК спектр: 3300 (NH); 1700, 1590  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). УФ спектр:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ): 241 (4,88), 246 нм (4,71). Найдено, %: C 60,7, H 3,6, N 3,7, S 8,9.  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}$ . Вычислено, %: C 60,8, H 3,6, N 3,9, S 9,0. Соединение VI:  $T_{\text{пл}}$  182...184 °С. ИК спектр: 3280 (NH), 1710, 1590  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ): 233 (4,21), 239 (4,40), 246 нм (4,39). Найдено, %: C 60,6, H 3,5, N 4,1, S 9,2.  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}$ . Вычислено, %: C 60,8, H 3,5, N 3,9, S 9,0.

I-Фенилазо-3Н-пирроло[2,3-с]феноксатиин-11,11-диоксид (VII). К раствору 0,5 г (0,002 моль) соединения I в 20 мл диоксана и 20 мл воды в присутствии 1 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  при 0 °С добавляют раствор (0,002 моль) хлористого фенилдиазония, полученного по обычной методике. Сочетание проводят при pH 6...7 в течение 2 ч. Продукт реакции экстрагируют эфиром и хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент эфир—гексан, 1 : 1), выход 0,3 г (41%),  $T_{\text{пл}}$  196...198 °С. ИК спектр: 3240 (NH), 1460  $\text{cm}^{-1}$  (N=N). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ): 233 (3,98), 241 (4,23), 247 нм (4,21). Найдено, %: C 64,1, H 3,4, N 11,1, S 8,8.  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: C 64,0, H 3,4, N 11,2, S 8,5.

I-(4-Хлорфенилазо)-3Н-пирроло[2,3-с]феноксатиин-11,11-диоксид (IX). Получают по указанной выше методике из 0,5 г (0,002 моль) соединения I и эквимолярного количества хлористого *p*-хлорфенилдиазония. Выход 0,35 г (43%),  $T_{\text{пл}}$  224...225 °С. ИК спектр: 3250 (NH), 1460 (N=N); УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ): 238 (4,34), 241 (4,32), 247 нм (4,28). Найдено, %: C 58,3, H 2,8, Cl 8,9, N 10,0, S 7,9.  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: C 58,6, H 2,9, Cl 8,7, N 10,2, S 7,8.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хоштария Т. Е., Маисурадзе М. Г., Тевзадзе Л. Н., Курковская Л. Н., Суворов Н. Н. // ХГС. — 1996. — № 3. — С. 406.
2. Young H. P. // J. Chem. Soc. — 1958. — N 10. — P. 3493.
3. Жунгитету Г. И., Будьлин В. А., Кост А. Н. Препаративная химия индола. — Кишинев: Штиинца, 1975. — С. 91.
4. Авраменко В. Г., Назина В. Д., Суворов Н. И. // ХГС. — 1970. — № 8. — С. 1071.
5. Джоуль Дж., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. — М.: Мир, 1975. — С. 290.

Грузинский технический университет,  
Тбилиси 380075

Поступило в редакцию 01.07.95

Российский химико-технологический  
университет им. Д. И. Менделеева,  
Москва 125047