

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

ПИРРОЛОФЕНОКСАТИИНДИОКСИДЫ

1. СИНТЕЗ 3Н-ПИРРОЛО[2,3-*c*]ФЕНОКСАТИИН-11,11-ДИОКСИДА И 1Н-ПИРРОЛО[3,2-*b*]ФЕНОКСАТИИН-10,10-ДИОКСИДА ПО РЕАКЦИИ Э. ФИШЕРА

При циклизации 2-феноксатиин-10,10-диоксигидраза этилового эфира пировиноградной кислоты в этиловом эфире полифосфорной кислоты одновременно образуются соответствующие циклические эфиры как ангулярного, так и линейного строения, из которых синтезированы родоначальники новой гетероциклической конденсированной системы пирролофеноксатииндиоксидов.

В продолжение исследований в области химии тетрациклических пирролсодержащих конденсированных соединений нами осуществлен синтез не описанных 3Н-пирроло[2,3-*c*]феноксатиин-11,11-диоксида и 1Н-пирроло[3,2-*b*]феноксатиин-10,10-диоксида на основе 2-аминофеноксатиин-10,10-диоксида (I) по реакции Э. Фишера.

Гидразон III получен в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров, разделенных с применением колоночной хроматографии. Спектры ПМР растворов стереоизомеров гидразона III значительно отличаются друг от друга (табл. 1) — в *син*-форме гидразона отмечается значительное смещение сигнала протона NH в слабое поле (до 12,2 м. д.) по сравнению с *анти*-формой (8 м. д.) за счет участия протона группы NH в сильной внутримолекулярной водородной связи. Соответствующие изменения, вызванные образованием внутримолекулярной водородной связи, отмечаются также в ИК и УФ спектрах соединений III.

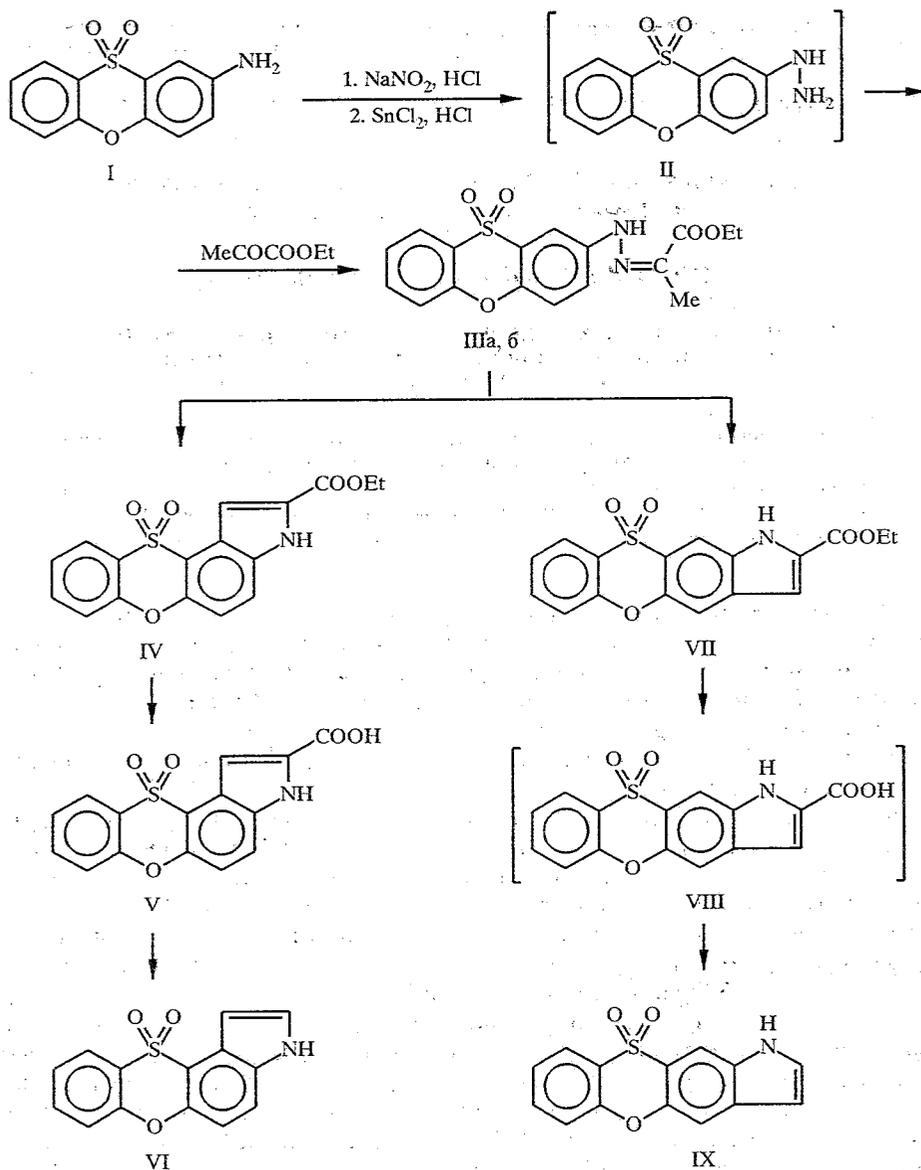
При циклизации в условиях реакции Фишера [1] действием этилового эфира полифосфорной кислоты на смесь изомеров гидразона из реакционной смеси были выделены два изомерных тетрациклических пирролсодержащих эфира: 3Н-пирроло[2,3-*c*]феноксатиин-11,11-диоксид-2-карбоновой (IV) и 1Н-пирроло[3,2-*b*]феноксатиин-10,10-диоксид-2-карбоновой кислот (VII), и хотя линейный изомер VII образуется в следовых количествах, нам удалось разделить и охарактеризовать каждый из них.

Омылением циклических эфиров IV и VII с последующим декарбокислированием соответствующих кислот V и VIII (декарбокислирование кислоты VIII проводили без ее выделения в чистом виде по причине, отмеченной выше) были получены незамещенные соединения VI и IX.

Т а б л и ц а 1

Спектры ПМР гидразонов III
(в CDCl₃)

Соединение	Химические сдвиги, δ, м. д.				
	CH ₃	CH ₂ -CH ₃	CH ₂ -CH ₃	NH	J _{CH₂CH₃} , Гц
<i>син</i> -III	2,18	4,27	1,35	12,2	6,8
<i>анти</i> -III	2,13	4,24	1,31	8,0	7,3



Данные ИК, УФ и ПМР спектроскопии подтверждают строение всех синтезированных нами соединений (табл. 1, 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и чистотой соединений осуществляли на пластинках Silufol UV-254, элюент бензол—ацетон, 8 : 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 тетраметилсилана как внутреннего стандарта.

2-Феноксагин-10,10-диоксигидразон этилового эфира пировиноградной кислоты (III). К 5 г (0,02 моль) 2-аминофеноксагин-10,10-диоксида [2] и 1,4 г (0,02 моль) нитрита Na в 30 мл воды в течение 15 мин по каплям добавляют 1,9 г (0,027 моль) HCl в 8 мл воды при 0 °С. Смесь перемешивают 30 мин при той же температуре. К полученному раствору диазониевой соли при -2°С добавляют раствор 13,5 г (0,06 моль) SnCl₂ · H₂O в 67,7 мл концентрированной HCl и перемешивают 3 ч. Выделенный осадок гидрохлорида гидразина II отфильтровывают, растворяют в горячей воде и вновь быстро фильтруют. Добавляют насыщенный раствор ацетата

Параметры спектров ПМР соединений IV—VII, IX (в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$)

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д.										J , Гц
	NH	2-R	1-H	4-H	5-H	7-H	8-H	9-H	10-H		
IV	11,65	4,43, 1,41	7,64	7,95	7,43	7,55	7,82	7,56	8,11		$J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 6,94$, $J_{14} = 0,73$, $J_{\text{NH},1} = 2,19$, $J_{45} = 9,14$
V	11,59	—	7,67	7,95	7,44	7,57	7,82	7,56	8,11		$J_{14} = 0,73$, $J_{45} = 9,14$
VI	10,95	7,65	7,05	7,84	7,23	7,51	7,78	7,51	8,08		$J_{21} = 2,92$, $J_{\text{NH},2} = 2,56$, $J_{\text{NH},1} = 2,19$, $J_{14} = 0,74$, $J_{45} = 8,77$
	NH	2-R	3-H	4-H	6-H	7-H	8-H	9-H	11-H		
VII	11,55	4,79, 1,40	7,33	7,87	~7,5	~7,8	~7,5	8,05	8,23		$J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 7,31$
IX	10,88	7,75	6,68	7,73	7,53	7,77	7,49	8,04	8,15		$J_{\text{NH},2} = 2,56$, $J_{\text{NH},3} = 2,20$, $J_{23} = 2,92$, $J_{4,15} \sim J_{3,11} \sim$ $J_{\text{NH},3} = 0,4$

натрия до pH 3 и при перемешивании постепенно добавляют раствор 2,21 г (0,02 моль) этилового эфира пировиноградной кислоты в 13 мл этанола. Бесцветный осадок гидразона (III) отфильтровывают, промывают водой и высушивают, выход 4,2 г (57%). Стереизомерные формы разделяют на колонке с силикагелем 100/250 мк (элюент бензол—ацетон, 8 : 1), соотношение *син*- и *анти*-форм гидразона — 1 : 9. Для *син*-изомера: $T_{\text{пл}} 190...193^\circ\text{C}$, $R_f 0,4$. ИК спектр: 3370 (NH), 1690 cm^{-1} (C=O). УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ): 219 (4,07), 255 (3,36), 328 (3,43), 360 нм (3,34). Найдено, %: C 56,5, H 4,5, N 7,8, S 8,5. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 56,7, H 4,4, N 7,8, S 8,9. Для *анти*-изомера: $T_{\text{пл}} 175...178^\circ\text{C}$, $R_f 0,78$. ИК спектр: 3320 (NH), 1720 cm^{-1} (C=O). УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ): 208 (4,05), 220 (4,16), 321 (4,20), 340 нм (3,86). Найдено, %: C 56,4, H 4,6, N 7,8, S 8,7. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 56,7, H 4,4, N 7,8, S 8,9.

Этиловые эфиры 3Н-пирроло[2,3-с]феноксатиин-11,11-диоксид- (IV) и 1Н-пирроло[3,2-б]феноксатиин-10,10-диоксид-2-карбоновой кислот (VII). К 40 г этилового эфира полифосфорной кислоты при постоянном перемешивании добавляют 4 г смеси изомеров III, нагревают до 100...110 $^\circ\text{C}$ 1 ч, охлаждают и выливают в ледяную баню. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Образующуюся смесь соединений IV и VII разделяют на колонке с силикагелем 100/250 мк (элюент бензол—ацетон, 8 : 1). Выход соединения IV 3 г (75%), $T_{\text{пл}} 220...223^\circ\text{C}$, $R_f 0,28$. ИК спектр: 3590 (NH), 1710 cm^{-1} (C=O). УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ): 209 (4,15), 220 (4,18), 240 (3,92), 320 нм (3,87). Найдено, %: C 59,3, H 3,9, N 4,2, S 9,1. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 59,5, H 3,8, N 4,1, S 9,3. Соединение VII получено в виде следов, $T_{\text{пл}} 216...219^\circ\text{C}$, $R_f 0,54$. ИК спектр: 3590 (NH), 1710 cm^{-1} (C=O). УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ): 209 (4,34), 220 (4,37), 248 (4,03), 320 нм (3,99). Найдено, %: C 59,2, H 3,7, N 4,2, S 9,4. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 59,5, H 3,8, N 4,0, S 9,3.

3Н-Пирроло[2,3-с]феноксатиин-11,11-диоксид-2-карбоновая кислота (V). Смесь 0,3 г (0,008 моль) эфира IV, 0,18 г (0,003 моль) КОН и 4,5 г (0,09 моль) этанола кипятят при постоянном перемешивании 1 ч. Раствор охлаждают, отфильтровывают, фильтрат доводят до pH 1 разбавленным раствором HCl. Выделенные кристаллы промывают водой и высушивают. Выход соединения VI количественный, $T_{\text{пл}} 300^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр: 3570 (NH), 1700 cm^{-1} (C=O).

УФ спектр, λ_{\max} (lg ϵ): 217 (4,50), 240 (4,35), 265 (4,60), 340 нм (4,32). Найдено, %: С 57,3, Н 2,5, N 4,4, S 10,5. $C_{15}H_9NO_5S$. Вычислено, %: С 57,1, Н 2,9, N 4,4, S 10,1.

3Н-Пирроло[2,3-*c*]феноксатин-11,11-диоксид (VI). Декарбоксилируют 0,2 г (0,0005 моль) циклической кислоты V при температуре 290...300 °С. После охлаждения вещество очищают на колонке с силикагелем 100/250 мк (элюент бензол—ацетон, 8 : 1), выход соединения VI 0,13 г (59%), $T_{пл}$ 314...316 °С, R_f 0,24. ИК спектр: 3590 cm^{-1} (NH). УФ спектр, λ_{\max} (lg ϵ): 209 (4,16), 220 (4,30), 242 (4,04), 250 нм (3,91). Найдено, %: С 62,3, Н 3,3, N 5,2, S 12,0. $C_{14}H_9NO_3S$. Вычислено, %: С 62,0, Н 3,3, N 5,2, S 12,0.

1Н-Пирроло[3,2-*b*]феноксатин-10,10-диоксид (IX). Получают аналогично соединению VI из кислоты VIII (без ее выделения в чистом виде). $T_{пл}$ 321...323 °С, R_f 0,42. ИК спектр: 3580 cm^{-1} (NH). УФ спектр, λ_{\max} (lg ϵ): 212 (4,30), 250 (4,40), 268 (4,05), 340 нм (4,15). Найдено, %: С 62,3, Н 3,2, N 5,3, S 12,0. $C_{14}H_9NO_3S$. Вычислено, %: С 62,0, Н 3,3, N 5,2, S 12,0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палавандишвили Г. А., Хоитария Т. Е., Курковская Л. Н., Суворов Н. Н. // ХГС. — 1981. — № 12. — С. 1637.
2. Nobis G. F., Brazdinell A. G., Blaney D. G. // J. Amer. Chem. Soc. — 1953. — Vol. 75. — P. 3384.

Грузинский технический университет,
Тбилиси 380075

Поступило в редакцию 01.07.95

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