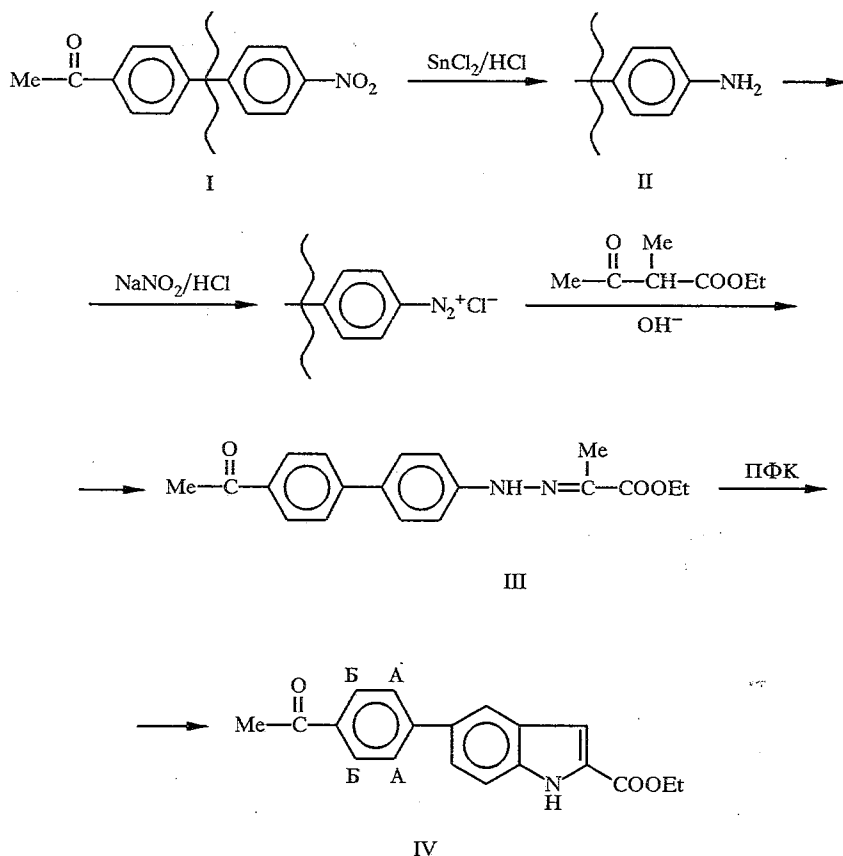


Э. О. Гогричани, И. Ш. Чикваидзе, Л. И. Джибладзе,
М. Б. Цотадзе, Ш. А. Самсония, Н. Н. Суворов

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ АРИЛИНДОЛОВ

Из 4-ацетил-4'-нитродифенила синтезированы новые производные индола — 2-этоксикарбонил-5-(*n*-ацетилфенил)индол и 2-(*n*-аминодифенил)индола (VII) из 4-ацетил-4'-нитродифенила (I). Путь синтеза индола IV из бифенила I представлен на схеме. 4-Ацетил-4'-нитродифенил (I) восстанавливали хлоридом олова (II) при кипячении в этаноле.

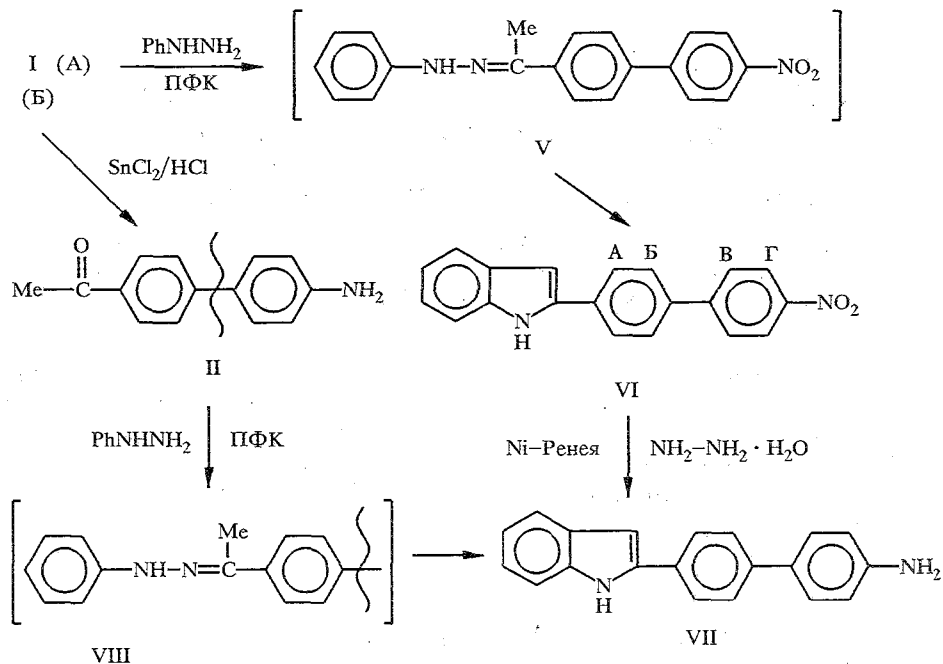
В настоящей работе описан синтез некоторых новых, ключевых производных индола — 2-этоксикарбонил-5-(*n*-ацетилфенил)индола (IV) и 2-(*n*-аминодифенил)индола (VII) из 4-ацетил-4'-нитродифенила (I). Путь синтеза индола IV из бифенила I представлен на схеме. 4-Ацетил-4'-нитродифенил (I) восстанавливали хлоридом олова (II) при кипячении в этаноле.



n-Ацетилдифенилгидразон этилового эфира пировиноградной кислоты (III) получали диазотированием [1] соединения II и последующим азосочетанием с этиловым эфиром метилацетоуксусной кислоты по схеме реакции Яппа—Клингемана [2].

Индолизацию гидразона III удалось осуществить в полифосфорной кислоте при температуре 75...80 °С.

2-(*n*-Аминодифенил)индол (VII) получали двумя путями:



Первый путь (А) заключается в предварительном получении 2-(*n*-нитродифенил)индола (VI) с последующим восстановлением нитрогруппы. Индол VI синтезирован нагреванием смеси 4-ацетил-4'-нитродифенила (I) и фенилгидразина в полифосфорной кислоте при температуре 80...85 °С без промежуточного выделения гидразона V. Нитрогруппу восстанавливали гидразингидратом в присутствии Ni-Ренея.

Встречный синтез индола VII (путь Б) из 4-ацетил-4'-аминодифенила (II) и фенилгидразина проводили аналогично — в полифосфорной кислоте при температуре 85...90 °С.

Данные ИК, УФ, ПМР и масс-спектров соединений IV, VI, VII представлены в таблице.

В ИК спектре соединения IV наблюдаются полосы поглощения, характерные для групп: CO ацильной, CO сложноэфирной и N—H индольной при 1670, 1685 и 3310 см⁻¹ соответственно.

В ИК спектре соединения VII в области 3200 см⁻¹ проявляется полоса поглощения, характерная для группы NH₂, которая отсутствует в спектре соединения VI. В ИК спектрах обоих соединений VI и VII наблюдаются полосы валентных колебаний в области 3380...3410 см⁻¹ индольной группы NH.

В спектре ПМР соединения VI отсутствует сигнал протонов группы NH₂, проявляющийся в спектре соединения VII при 4,80 м. д. в виде синглета. Мультиплетность и интенсивность сигналов остальных протонов в спектрах соединений VI и VII идентичны. Кроме того, сигналы всех протонов соединения VII смещены в область сильных полей, что еще раз свидетельствует о наличии электродонорной аминогруппы в молекуле соединения VII.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, УФ спектры — на спектрофотометре Сресорд в этаноле, спектры ПМР — на спектрометрах WP-200SY (200 МГц) и Varian SC-300 (300 МГц) в ацетоне-*d*₆, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре Ribermag 10-10-В, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

Характеристики синтезированных соединений IV, VI, VII

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}$, °C	R_f	ИК спектр, ν , см ⁻¹	УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ)	Спектр ПМР*2, δ , м. д. (J, Гц)	Выход, %
IV	C ₁₉ H ₁₇ NO ₃	189...191	0,71	3310 (NH), 1685 (CO сл. эф.), 1670 (CO)	208 (4,46), 297 (4,59)	12,02 (1H, с, 1-H); 7,21 (1H, с, 3-H); 8,03 (1H, д, $J_{46} = 1,6$, 4-H); 7,64 (1H, д, $J_{67} = 8,2$; $J_{64} = 1,6$, 6-H); 7,55 (1H, д, $J_{76} = 8,2$, 7-H); 3,30 (3H, с, CH ₃ CO); 4,34 (2H, к, CH ₂ CH ₃); 1,30 (3H, т, CH ₂ CH ₃); 7,81 (2H, д, А-H); 8,01 (2H, д, В-H); J_{AB}	8
VI	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₂	295 (с разл.)	0,32*	3410 (NH), 1320, 1490 (NO ₂)	207 (4,50), 241 (4,04) пл, 287 (3,97) пл, 305 (4,00)	10,8 (1H, с, 1-H); 7,04 (1H, м, 3-H); 7,60 (1H, д, $J_{45} = 8,4$); 7,04 (1H, м, 5-H); 7,15 (1H, м, 6-H); 7,44 (1H, д, 7-H); 8,01 (2H, д, А-H); 7,91 (2H, д, В-H); 7,97 (2H, д, В-H); 8,36 (2H, д, Г-H)	74
VII	C ₂₀ H ₁₆ N ₂	300 (с разл.)	0,64	3380 (NH), 3200 (NH ₂)	208 (4,80), 285 (4,09) пл, 339 (4,79)	10,66 (1H, ш. с, 1-H); 6,90 (1H, д, $J_{37} = 1,1$, 3-H); 7,57 (1H, д, $J_{45} = 8,4$, 4-H); 7,01 (1H, м, 5-H); 7,10 (1H, м, 6-H); 7,43 (1H, д, 7-H, $J_{67} = 8,4$); 4,80 (2H, с, NH ₂); 7,88 (2H, д, А-H); 7,65 (2H, д, В-H); 7,46 (2H, д, В-H); 6,78 (2H, д, Г-H)	49 (А), 25 (Б)

* Бензол—гексан, 3 : 1.

Контроль за ходом реакций и чистотой соединений, а также определение значений R_f проводили на пластинках Silufo! UV-254, элюент бензол—ацетон, 7 : 1. В качестве сорбента для колоночной хроматографии применяли силикагель с размером частиц 100...250 мкм.

Данные элементного анализа на С, Н и N для соединений IV, VI и VII соответствуют расчетным.

4-Ацетил-4'-аминодифенил (II). К раствору 3,6 г (15 ммоль) 4-ацетил-4'-нитродифенила (I) в 80 мл этанола при перемешивании прибавляют по каплям заранее приготовленный и охлажденный раствор 33,9 г (150 ммоль) SnCl₂·2H₂O и 52,5 мл HCl в 75 мл этанола. Кипятят в течение 1 ч. Упаривают растворитель до начала кристаллизации, добавляют 100 мл воды и подщелачивают до pH 8...9. Выпавший желтый осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизуют из 100 мл бензола. Выход 2,86 г (90%). $T_{пл}$ 173...174,5 °C.

n-Ацетилдифенилгидразон этилового эфира пировиноградной кислоты (III). К раствору 0,56 г (10 ммоль) КОН в 20 мл этанола добавляют 10 мл (10 ммоль) этилового эфира метилацетоксусной кислоты, 10 мл воды, охлаждают до -5 °C и быстро приливают раствор, полученный диазотированием 2,1 г (10 ммоль) 4-ацетил-4'-аминодифенила (II), с последующим добавлением ацетата натрия до pH 5...6. Перемешивают 2 ч, экстрагируют эфиром, сушат безводным CaCl₂ и растворитель упаривают. Остаток растворяют в бензоле, осаждают гексаном, фильтруют и сушат. Выход 2,34 г (72%).

2-Этоксикарбонил-5-(*n*-ацетилфенил)индол (IV). Смесь 1,9 г (6 ммоль) гидразона III и 20 мл ПФК перемешивают при 70...80 °C в течение 40 мин. Охлаждают до 30...35 °C и тонкой струей вливают в 200 мл воды. Выпавшие темно-желтые кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Очищают на колонке, элюент бензол. Выход 0,14 г.

2-(*n*-Нитрофенил)индол (VI). Смесь 12 г (50 ммоль) 4-ацетил-4'-нитродифенила (I), 5 мл (50 ммоль) фенилгидразина и 150 г ПФК перемешивают при 80...85 °C в течение 1,5 ч. Охлаждают и тонкой струей вливают в 500 мл холодной воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывают,

промывают водой, сушат. Перекристаллизовывают из ацетона. Выход 11,7 г. Найдено: М⁺ 314. С₂₀Н₁₄Н₂О₂. Вычислено: М 314.

2-(*n*-Аминодифенил)индол (VII). А. В суспензию 15 г (5 ммоль) 2-(*n*-нитродифенил)индола (VI) в 15 мл этилового спирта вносят 2 г Ni-Ренея и при 30...40 °С прибавляют по каплям 400 мл гидразингидрата. Реакционную смесь кипятят в течение 1 ч при перемешивании. Горячий раствор фильтруют, охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат. Перекристаллизовывают из октана. Выход 0,7 г.

Б. Смесь 0,21 г (1 ммоль) 4-ацетил-4'-аминодифенила (II), 0,1 мл (1 ммоль) фенилгидразина и 5 мл ПФК медленно нагревают до 85...90 °С. Перемешивают в течение 1 ч. Охлаждают и тонкой струей вливают в 150 мл воды. Экстрагируют эфиром и сушат безводным СаСl₂. Растворитель упаривают. Очищают на колонке, элюент бензол. Выход 0,07 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общий практикум по органической химии / Под ред. А. Н. Коста. — М.: Мир, 1965. — С. 518.
2. Органические реакции / Под ред. И. Л. Луценко. — М.: Иностранная литература, 1963. — Сб. 10. — С. 148.

*Тбилисский государственный университет
им. Ив. Джавахишвили, Тбилиси 380028*

Поступило в редакцию 15.09.94