

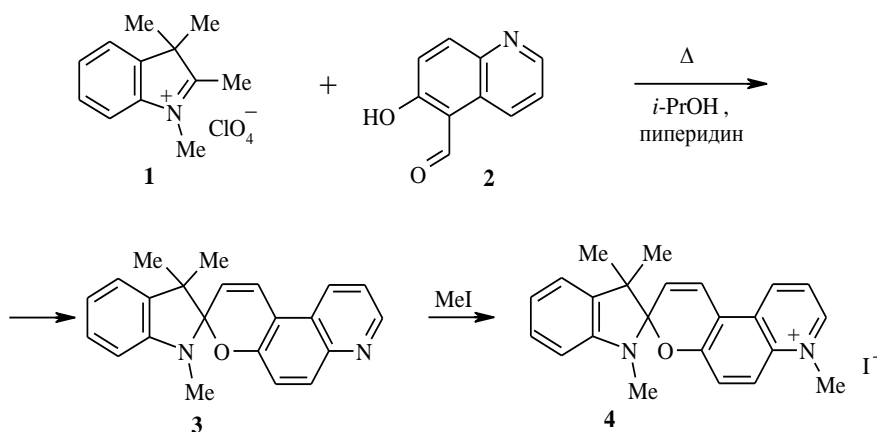
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НОВЫЕ ФОТОХРОМНЫЕ ИНДОЛИНОСПИРОПИРАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ХИНОЛИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ, КОНДЕНСИРОВАННЫЙ С 2Н-ПИРАНОВЫМ КОЛЬЦОМ

Ключевые слова: 6-гидроксихинолин-5-альдегид, индолиноспиропиран, фотохромизм.

Ранее сообщалось, что стандартные методы синтеза, основанные на конденсации метиленовых оснований или их предшественников с гете-роциклическими альдегидами, приводят к образованию только нециклических изомеров [1]. Было показано, что при получении спиропиранов индолинового ряда, включающих 2Н-тиа- или 2Н-селенапирановые кольца, конденсированные с гетероциклическим пиразольным ядром, выделяется открытая мероцианиновая форма, превращение которой в циклическую (спиропирановую) осуществляется лишь в результате изомеризации в процессах вакуумного термического напыления полученного мероцианина на твердую подложку (кварц, стекло, пластины KBr) [2].

Однако при использовании для синтеза спиропиранов 6-гидроксихинолин-5-альдегида (**2**) циклическая форма индолиноспиропирана **3**, содержащая конденсированный с 2Н-пирановым кольцом хинолиновый фрагмент, образуется непосредственно в результате реакции. Наличие в молекуле **3** основного атома азота позволяет получить иодметилат **4**.



Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе Varian Unity-300 (300 МГц), отнесение сигналов проводили относительно остаточных протонов сигнала дейтерорастворителя – CDCl_3 , 7.26 м. д.

Спиро(1,3,3-триметилиндолино-2,3'-3Н-пирано[3,2-f]хинолин) (3). К кипящей смеси 2.74 г (0.01 моль) перхлората 1,2,3,3-тетраметилиндолинилия и 1.90 г (0.011 моль) альдегида **2** [3] в 15 мл *i*-PrOH, прибавляют по каплям 1.073 г (~1.1 мл, 0.013 моль) пиперидина. Реакционную смесь кипятят 5 мин и оставляют на 12 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают. Т. пл. 162 °С (из гексана), выход 65%. ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 1593–1673 (C=C). УФ спектр (этанол), λ_{max} , нм (ϵ): 247 (48 390), 289 (11 060), 317 пл. (4450), 336 пл. (4000), 352 (4440), 367 пл. (3660). Спектр ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.20 (3H, с, гем. $(\text{CH}_3)_2$); 1.32 (3H, с, гем. $(\text{CH}_3)_2$); 2.73 (3H, с, N- CH_3); 5.83 (1H, д, $J = 10.4$, H-2'); 6.53 (1H, д, $J = 8.1$, H-6'); 6.85 (1H, т, $J = 7.3$, H-5); 7.09 (1H, д, $J = 6.1$, H-7); 7.16–7.22 (2H, м, H-6,4); 7.39 (1H, к, $J = 8.5$, H-9'); 7.5 (1H, д, $J = 10.4$, H-1'); 7.86 (1H, д, $J = 9.3$, H-10'); 8.34 (1H, д, $J = 8.1$, H-5'); 8.74 (1H, д, $J = 4.2$, H-8'). Найдено, %: С 80.4; Н 6.23; N 8.47. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 80.46; Н 6.14; N 8.53.

Иодид спиро(1,3,3,7'-триметилиндолино-2,3'-3Н-пирано[3,2-f]хинолиния) (4). Кипятят 328 мг (1 ммоль) соединения **3** и 213 мг (~0.09 мл, 5 ммоль) MeI в 11 мл абсолютного ацетона в течение 3 ч. Реакционную смесь оставляют на 20 ч для выпадения осадка, который отфильтровывают и промывают абсолютным ацетоном. Т. пл. >250 °С (из ацетона), выход 80%. ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 1527–1600 (C=C). УФ спектр (этанол), λ_{max} , нм (ϵ): 271 (42 090), 321 (4090), 334 (3870), 399 (3490).

Спектр ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.23 (3H, с, гем. $(\text{CH}_3)_2$); 1.32 (3H, с, гем. $(\text{CH}_3)_2$); 2.74 (3H, с, $\text{N}_{(1)}\text{-CH}_3$); 4.83 (3H, с, $\text{N}_{(7')}\text{-CH}_3$); 6.1 (1H, д, $J = 10.6$, H-2'); 6.57 (1H, д, $J = 7.8$, H-7); 6.91 (1H, т, $J = 7.4$, H-5); 7.12–7.22 (2H, м, H-6,4); 7.61 (1H, д, $J = 9.6$, H-6'); 7.72 (1H, д, $J = 10.7$, H-1'); 8.12 (1H, д, $J = 9.6$, H-5'); 8.17 (1H, м, $J = 8.8$, H-9'); 9.35 (1H, д, $J = 8.8$, H-10'); 10.08 (1H, д, $J = 5.6$, H-8'). Найдено, %: С 58.74; Н 4.85; N 6.03. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{IN}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 58.73; Н 4.93; N 5.96.

Максимумы длинноволновых полос поглощения фотоиндуцированных форм (облучение Hg-лампой ДРШ-250 со

светофильтром 365 нм в стационарном режиме ($T = 297$ К, $c \sim 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л в этаноле) регистрируются в электронных спектрах при 527, 562 и 434, 564 нм для соединений **3** и **4** соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 04-03-32485), гранта Президента РФ НШ-4849.2006.3, гранта CRDF RUX0-004-RO-06 и госконтракта 02.442.11.7273.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Photochromism. Molecules and Systems*, Н. Duerr, Н. Bouas-Laurent (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1990.
2. Н. В. Волбушко, Б. С. Лукьянов, А. В. Метелица, В. И. Минкин, А. Л. Ниворожкин, *ДАН*, **315**, 873 (1990).
3. В. Bobranski, *J. Prakt. Chem.*, 146 (1932).

**К. Н. Халанский, Ю. С. Алексеенко^а, Б. С. Лукьянов,
А. Н. Утенышев, С. О. Безуглый^б**

*Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного университета,
Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail bluk@ipoc.rsu.ru*

Поступило 02.05.2006

^а*Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону 344006*

^б*Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка 142432, Московской обл.*
