

С. А. Ямашкин, Е. А. Орешкина, И. С. Романова, М. А. Юровская^а

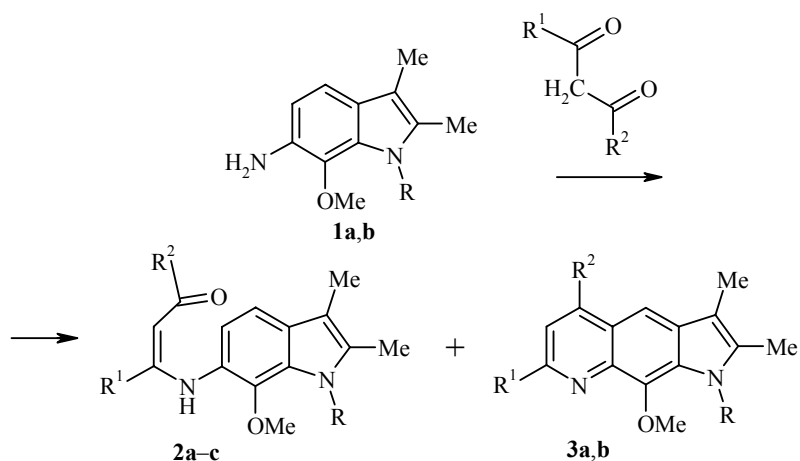
СИНТЕЗ
 ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛО[3,2-*g*]ХИНОЛИНОВ
 ИЗ 6-АМИНО-1,2,3-ТРИМЕТИЛ-7-МЕТОКСИИНДОЛА

Изучена сравнительная реакционная способность 1,2,3-триметил- и 6-амино-2,3-диметил-7-метоксииндолов в реакциях с ацетилацетоном, дибензоилметаном, ацето- и трифторацетоуксусными эфирами. Разработаны способы получения некоторых функционально замещенных пирроло[3,2-*g*]хинолинов.

Ключевые слова: 6-амино-1,2,3-триметил-7-метоксииндол, ацетилацетон, ацетоуксусный эфир, дибензоилметан, функционально замещенные пирроло[3,2-*g*]хинолины, трифторацетоуксусный эфир.

Енамины, полученные из 6-амино-2,3-диметил-7-метоксииндола (**1a**) и дикарбонильных соединений в условиях кислотной или термической циклизации, превращаются в соответствующие пирроло[3,2-*g*]хинолины [1]. Продолжая исследования в этом направлении, мы изучили поведение 6-амино-1,2,3-триметил-7-метоксииндола (**1b**) в реакциях с теми же β-дикарбонильными соединениями, а также с трифторацетоуксусным эфиром.

Результат взаимодействия аминоиндола **1b** с ацетилацетоном зависит от продолжительности процесса. Так, при кипячении соединения **1b** в избытке ацетилацетона в течение 1 ч в основном образуется енаминокетон **2a**, содержащий следы пирролохинолина **3a**. Более длительное кипячение (3 ч) приводит исключительно к продукту **3a**. Неожиданно оказалось, что в результате непродолжительного (1 ч 30 мин) выдерживания аминоиндола **1b** с дибензоилметаном при 180–185 °С сразу образуется соответствующий пирролохинолин **3b** с примесью лишь следов енаминокетона **2b**.



1a R = H; **1b**, **2a–c**, **3a** R = Me; **2a**, **3a** R¹ = R² = Me; **2b**, **3b** R¹ = R² = Ph;
2c R¹ = Me, R² = OEt

Следует отметить, что в тех же условиях метилированный аминокетон **1a** как с ацетилацетоном, так и с дибензоилметаном образует только продукты первичной конденсации – соответствующие енаминкетоны типа **2** (R = H) [1].

В спектрах ЯМР ^1H енаминкетонов **2a,b** (табл. 1) имеются синглетные сигналы протонов метоксильной и трех метильных групп индольного фрагмента, винильного протона и протона группы NH заместителя в положении 6, а также два сигнала в форме дублетов протонов Н-4 и Н-5. Нахождение сигнала протона группы NH в слабом поле (12.27 для соединения **2a** и 13.15 м. д. для соединения **2b**) указывает на то, что ее протон хелатирован [2]. В рассматриваемых спектрах присутствуют также сигналы протонов заместителей R¹ и R²: два синглета метильных групп в случае соединения **2a** или мультиплетный сигнал десяти протонов двух фенильных заместителей соединения **2b**.

Для масс-спектров енаминкетонов **2a,b** характерны пики молекулярных ионов (28 и 32% соответственно), а также пики 43* (для соединения **2a**) или 105 (для **2b**) максимальной интенсивности (100%), свидетельствующие о легком отщеплении ацетильной или бензоильной группы соответственно. Это хорошо согласуется с известными литературными данными [3].

УФ спектры соединений **2a,b** и их аналогов, полученных ранее из аминокетона **1a** [1], практически одинаковы, что также подтверждает их строение.

Соединения **2a,b** циклизуются в соответствующие пирролохинолины **3a,b** при 140–180 °С или в трифторуксусной кислоте без нагревания, в отличие от их не метилированных по атому азота индольного фрагмента аналогов [1], которые превращаются в пирролохинолины только при нагревании в трифторуксусной кислоте. Строение соединений **3a,b** подтверждают данные спектров ЯМР ^1H . Так, в спектре пирролохинолина **3a** имеются синглетные сигналы протонов групп 1-, 2-, 3-, 5-, 7-CH₃, 9-OCH₃, а также протонов Н-4 и Н-6. Спектр соединения **3b** отличается отсутствием сигналов протонов групп 5- и 7-CH₃ и наличием сигналов протонов фенильных заместителей (две АВС-системы), причем сигналы протонов 7-C₆H₅ проявляются в более слабом поле, чем 5-C₆H₅, особенно *o*-протонов (сдвиг на 0.7 м. д.). Это, по-видимому, связано с влиянием близко расположенного атома азота пиридинового цикла.

В масс-спектрах соединений **3a,b** пики молекулярных ионов имеют максимальную интенсивность, что говорит об устойчивости молекул к электронному удару. Имеются также малоинтенсивные пики ионов [M – 15]⁺ (9%) и [M – 15 – 28]⁺ (21%), характерные для 7-OCH₃ замещенных индолов [4]. Электронные спектры соединений **3a,b** хорошо согласуются со спектрами не метилированных по атому азота аналогов (R = H) [1]. Последние при действии диметилсульфата в щелочной среде легко превращаются в пирролохинолины **3a,b**.

* Здесь и далее для пиков ионов указано значение m/z ($I_{\text{отн}}$, %).

Так же легко, как и с дикетонами, аминокетон **1b** взаимодействует с

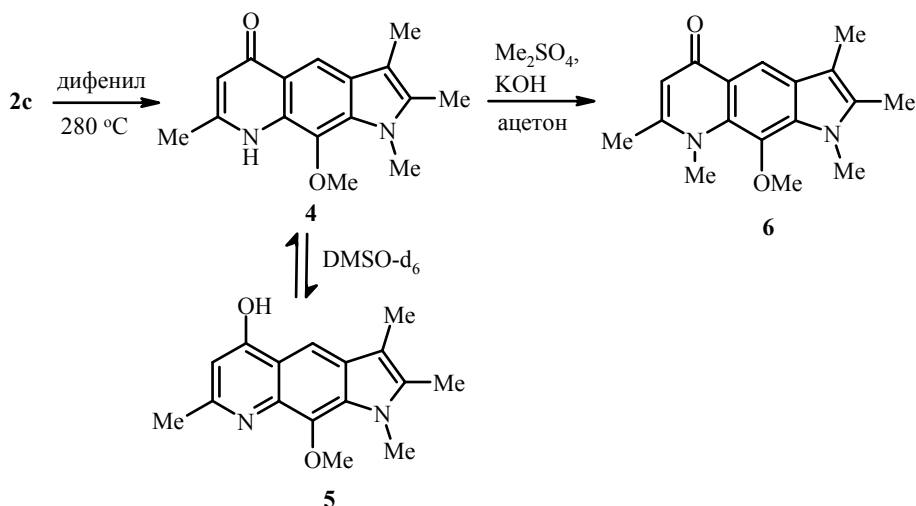
1530

ацетоуксусным эфиром. При этом в реакции участвует ацетильная группа и образуется аминокротонат **2c**.

Спектр ЯМР ^1H соединения **2c** содержит характерные сигналы протонов группы OC_2H_5 , синглетные сигналы протонов пяти метильных групп, винильного протона и протона группы NH , а также дублетные сигналы Н-5 и Н-4. Положение сигнала протона группы NH (10.09 м. д.) свидетельствует о том, что он хелатирован [2].

Самыми интенсивными в масс-спектре соединения **2c** являются сигнал молекулярного иона (100%) и сигнал иона $[\text{M}-46]^+$. Дальнейшая фрагментация аналогична фрагментации продукта циклизации аминокротоната **2c** – пирролохинолина **4** (см. ниже), что указывает на образование последнего в условиях масс-спектрометрии.

При кратковременном кипячении (5–10 мин) соединения **2c** в дифениле оно легко циклизуется в пирролохинолин **4**.

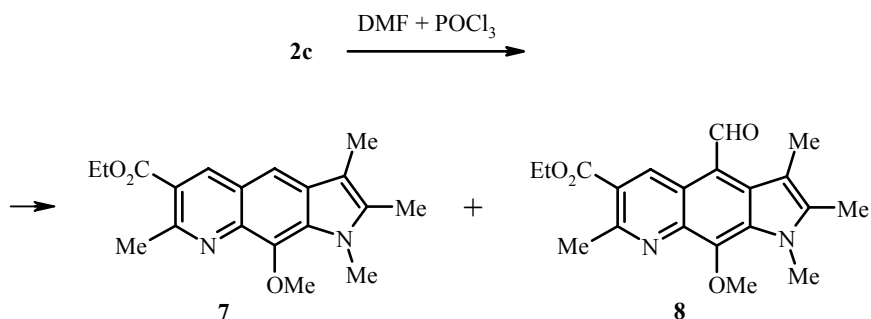


Характер спектра ЯМР ^1H соединения **4** свидетельствует о том, что в DMSO-d_6 оно существует в равновесии со своим таутомером **5**. По интенсивности сигналов характеристических протонов Н-6, 7- CH_3 , которые для оксихинолоновой структуры **5** проявляются в более слабом поле, соотношение **4** : **5** равно 3:1. Спектр содержит также два близких по химическому сдвигу синглета протонов Н-4 каждого таутомера и четыре сигнала метильных групп, которые для обоих таутомеров совпадают.

Пирролохинолин **4** при действии диметилсульфата в щелочной среде превращается в метилированное по обоим атомам азота соединение **6**. Спектр ЯМР ^1H пирролохинолона **6** хорошо согласуется со спектром γ -хинолона **4**. В масс-спектре соединения **4** кроме пика молекулярного иона (100%) имеются сигналы фрагментных ионов 255 (58%) и 277 (28%), соответствующие потере молекулярным ионом метильного радикала и далее молекулы CO . По той же схеме протекает распад метилированного по обоим азотам пирролохинолона **6**.

Поведение кротоната **2c** в условиях реакции Вильсмайера отличалось

от его поведения неметилированного аналога (R = H) [1]. После 6 ч кипячения соединения **2c** с комплексом ДМФА + POCl₃ в хлороформе были получены два пирролохинолина **7** и **8**.



Строение соединения **7** подтверждает спектр ЯМР ¹H, который содержит сигналы всех заместителей, а также ароматических протонов Н-4 и Н-5. Распад пирролохинолина **7** под действием электронного удара принципиально не отличается от такового для уже рассмотренных структур **4**, **6**.

Образование второго продукта реакции **8** обусловлено формилированием в условиях реакции Вильсмайера пирролохинолина **7** по положению 4. По сравнению со спектром ЯМР ¹H пирролохинолина **7** в спектре соединения **8** отсутствует сигнал протона Н-4 и имеется синглетный сигнал протона группы СНО при 10.60 м. д. Альдегидная группа в положении 4 вызывает смещение сигнала протона Н-5 (7.02 м. д. в соединении **7**) в слабое поле (10.04 м. д. в соединении **8**).

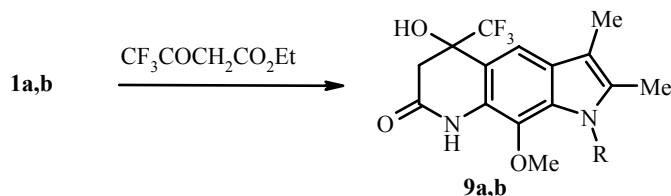
Наличие формильной группы в пирролохинолине **8** подтверждают и данные ИК спектра, в котором помимо полосы валентных колебаний сложноэфирного карбонила (1711 см⁻¹) присутствует интенсивная полоса в области 1665 см⁻¹.

В масс-спектре соединения **8** кроме пиков 354 [M]⁺ (100%), 339 [M-15]⁺ (15%), 311 [M-15-28]⁺ (15%), характерных и для пирролохинолинов **4**, **6**, имеется пик иона 329 [M-29]⁺ (14%), соответствующий потере молекулярным ионом группы СНО.

Легкость формилирования по положению 4 в пирролохинолине **7**, по-видимому, обусловлена электронодонорным влиянием группы NMe, которая несколько повышает не только основность исходного амина **1b**, но и способствует созданию достаточной электронной плотности на атоме С-4 для введения формильной группы в условиях реакции Вильсмайера. Действительно, в тех же условиях индивидуальное соединение **7** превращается в 4-формилпроизводное **8**, в то время как другие пирролохинолины типа **3** (R = H) не формилируются [1].

На направление реакции аминоиндолы **1a,b** с трифторацетоуксусным эфиром существенное влияние оказывают условия ее проведения. Так,

в отличие от не фторированного аналога, при кипячении в бензоле в присутствии следов ледяной уксусной кислоты реакция идет по сложноэфирной группе и получаются циклические амиды **9a,b**, образующиеся также из аминов **1a,b** при 10–15 °С в присутствии водоотнимающего средства (в отличие от 5-аминоиндолов, для которых в этих условиях основными продуктами реакции являются аминокротонаты [5]).

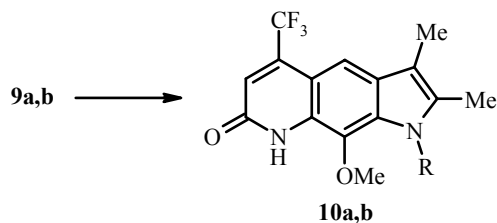


a R = H; **b** R = Me

Об образовании циклических амидов из 7-аминоиндолов мы уже сообщали ранее [6]. Строение соединений **9a,b** подтверждают данные спектров ЯМР ^1H , в которых имеются сигналы протонов трех (для соединения **9a**) или четырех (для соединения **9b**) метильных групп, одиночные синглеты протонов Н-1 (для структуры **9a**), Н-4,8, 5-ОН, два сигнала в форме дублетов метиленовых протонов в области 2.8–3.0 м. д. с КССВ 15 Гц. Неэквивалентность этих протонов, по-видимому, связана с неоднозначным влиянием трифторметильной и гидроксильной групп. Две полосы в области 1661 и 1698 cm^{-1} в ИК спектрах свидетельствуют, вероятно, о наличии для каждого из соединений **9a,b** двух конформеров.

Самыми интенсивными сигналами в масс-спектрах амидов **9a,b** являются пики ионов $[\text{M}-69]^+$ (100%), которые соответствуют протонированным формам пирролохинолинов с гидроксильными группами в положениях 5 и 7. Последние под действием электронного удара образуются из $[\text{M}]^+$ амидов (55% для **9a**, 83% для **9b**) за счет элиминирования трифторметильного радикала.

В термических (250 °С) или кислотных условиях (CF_3COOH , 20–78 °С) легко протекает ароматизация соединений **9a,b** с отщеплением молекулы воды. При этом с хорошими выходами образуются трифторметилзамещенные пирролохинолоны **10a,b**.



a R = H; **b** R = Me

Спектральные характеристики соединений 2–11

Соединение	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)	УФ спектр		Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)
		λ_{max}	$\lg \epsilon$	
2a	286 $[\text{M}]^+$ (29), 271 (16), 243 (6), 229 (24), 214 (31), 188 (22), 43 (100)	234 310	4.80 4.48	1.72 (3H, c, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 1.99 (3H, c, CH_3CO); 2.10 (3H, c, 3- CH_3); 2.24 (3H, c, 2- CH_3); 3.89 (6H, c, 7- OCH_3 , 1- CH_3); 5.20 (1H, c, CHCO); 6.55 (1H, д, $J = 8$, H-5); 6.65 (1H, д, $J = 8$, H-4); 12.27 (1H, c, NH)
2b	410 $[\text{M}]^+$ (32), 305 (21), 291 (10), 290 (11), 105 (87), 77 (100)	230 300 (пл) 340	4.71 4.17 4.27	2.30 (3H, c, 3- CH_3); 2.43 (3H, c, 2- CH_3); 3.76 (3H, c, 1- CH_3); 3.89 (3H, c, 7- OCH_3); 6.10 (1H, д, $J = 8.0$, H-5); 6.11 (1H, c, CHCO); 6.30 (1H, д, $J = 8.0$, H-4); 7.50–8.00 (10H, м, $2\text{C}_6\text{H}_5$); 13.15 (1H, c, NH)
2c	316 $[\text{M}]^+$ (100), 301 (12), 270 (71), 255 (43), 229 (24), 227 (46), 214 (19), 188 (20)	233 303	4.68 4.41	1.29 (3H, т, $J = 7.0$, OCH_2CH_3); 1.70 (3H, c, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2.11 (3H, c, 3- CH_3); 2.25 (3H, c, 2- CH_3), 3.87 (3H, c, 1- CH_3); 3.89 (3H, c, 7- OCH_3); 4.04 (2H, к, $J = 7.0$, OCH_2CH_3); 4.60 (1H, c, CHCO); 6.55 (1H, д, $J = 8.0$, H-5); 6.65 (1H, д, $J = 8.0$, H-4); 10.09 (1H, c, NH)
3a	268 $[\text{M}]^+$ (100), 253 (9), 225 (21)	211 233 263 345	4.59 4.76 4.67 4.19	2.33 (3H, c, 3- CH_3); 2.59 (3H, c, 2- CH_3); 2.61 (3H, c, 5- CH_3); 2.69 (3H, c, 7- CH_3); 3.99 (3H, c, 1- CH_3); 4.02 (3H, c, 9- OCH_3); 6.84 (1H, c, H-6); 7.05 (1H, c, H-4)
3b	392 $[\text{M}]^+$ (100), 377 (15), 359 (2)	211 250 294 364	4.82 4.92 4.69 4.36	2.39 (3H, c, 3- CH_3); 2.84 (3H, c, 2- CH_3); 3.84 (3H, c, 1- CH_3); 4.01 (3H, c, 9- OCH_3); 6.80 (1H, c, H-4); 7.44 (1H, т, $J = 8.0$, H-4 _{5-Ph}); 7.54 (3H, т, $J = 8.0$, H-3 _{5-Ph} , H-4 _{7-Ph}); 7.60 (2H, т, $J = 8.0$, H-3 _{7-Ph}); 7.67 (2H, д, $J = 8.0$, H-2 _{5-Ph}); 7.80 (1H, c, H-6); 8.34 (2H, т, $J = 8.0$, H-2 _{7-Ph})
4*	270 $[\text{M}]^+$ (100), 269 (58), 255 (58), 241 (10), 239 (13), 227 (28), 225 (10)	208 237 263 345	4.10 4.48 4.40 3.89	2.31 (3H, c, 3- CH_3); 2.40 (3H, c, 2- CH_3); 2.58 (3H, c, 7- CH_3); 3.92 (3H, c, 1- CH_3); 3.98 (3H, c, 9- OCH_3); 5.90 (1H, c, H-6); 7.17 (1H, c, H-4); 9.28 (1H, c, H-8)
5*				2.31 (3H, c, 3- CH_3); 2.40 (3H, c, 2- CH_3); 2.65 (3H, c, 7- CH_3); 3.92 (3H, c, 1- CH_3); 3.98 (3H, c, OCH_3); 6.60 (1H, c, H-6); 7.00 (1H, c, H-4); 10.45 (1H, c, 5-OH)

6	284 [M] ⁺ 100, 283 (16), 269 (64), 241 (21)	217 238 256 323	4.16 4.37 4.28 3.75	2.32 (3H, c, 3-CH ₃); 2.59 (3H, c, 7-CH ₃); 2.67 (3H, c, 2-CH ₃); 3.97 (6H, c, 1-,8-CH ₃); 3.98 (3H, c, OCH ₃); 6.77 (1H, c, H-6); 6.96 (1H, c, H-4)
7	326 [M] ⁺ (100), 311 (11), 398 (12), 283 (35), 255 (18)			1.37 (3H, т, J = 7.0, OCH ₂ CH ₃); 2.35 (3H, c, 3-CH ₃); 2.70 (3H, c, 2-CH ₃); 2.85 (3H, c, 7-CH ₃); 4.02 (6H, c, 1-CH ₃ , OCH ₃); 4.36 (2H, κ, J = 7.0, OCH ₂ CH ₃); 7.02 (1H, c, H-4); 8.65 (1H, c, H-5)
8	354 [M] ⁺ (100), 339 (12), 325 (10), 311 (12)	217 274 364	4.33 4.57 4.05	1.39 (3H, т, J = 7.0, OCH ₂ CH ₃); 2.43 (3H, c, 3-CH ₃); 2.71 (3H, c, 2-CH ₃); 2.89 (3H, c, 7-CH ₃); 4.04 (3H, c, 1-CH ₃); 4.10 (3H, c, OCH ₃); 4.40 (2H, κ, J = 7.0, COCH ₂ CH ₃); 10.04 (1H, c, H-5); 10.60 (1H, c, CHO)
9a	328 [M] ⁺ (55), 310 (12), 295 (10), 267 (18), 259 (100)	235 303	4.19 3.74	2.29 (3H, c, 3-CH ₃); 2.39 (3H, c, 2-CH ₃); 2.85 (1H, д, J = 15.0, -CH ₂ CO); 2.92 (1H, д, J = 15.0, -CH ₂ CO); 3.93 (3H, c, OCH ₃); 6.43 (1H, c, OH); 6.79 (1H, c, H-4); 8.40 (1H, c, H-8); 10.65 (1H, c, NH)
9b	342 [M] ⁺ (83), 327 (23), 324 (8), 309 (2), 285 (13), 281 (16), 273 (100)	230 303	4.58 4.04	2.25 (3H, c, 3-CH ₃); 2.39 (3H, c, 2-CH ₃); 2.83 (1H, д, J = 15.0, -CH ₂ CO); 2.97 (1H, д, J = 15.0, -CH ₂ CO); 3.85 (3H, c, 1-CH ₃); 3.90 (3H, c, OCH ₃); 6.74 (1H, c, OH); 6.80 (1H, c, H-4); 8.80 (1H, c, H-8)
10a	310 [M] ⁺ (74), 295 (35), 267 (100)	237 280 352	4.0 4.06 3.58	2.27 (3H, c, 3-CH ₃); 2.43 (3H, c, 2-CH ₃); 3.90 (3H, c, OCH ₃); 6.70 (1H, c, H-4); 6.79 (1H, c, H-6); 9.90 (1H, c, H-8); 11.31 (1H, c, NH)
10b	324 [M] ⁺ (100), 309 (33), 381 (79)	230 278 345	4.51 4.27 3.65	2.32 (3H, c, 3-CH ₃); 2.60 (3H, c, 2-CH ₃); 3.97 (3H, c, 1-CH ₃); 4.02 (3H, c, OCH ₃); 6.80 (1H, c, H-4); 6.90 (1H, c, H-6); 9.42 (1H, c, H-8)
11	338 [M] ⁺ (100), 323 (43), 295 (36)	233 274 370	4.69 4.30 3.74	2.35 (3H, c, 3-CH ₃); 2.68 (3H, c, 2-CH ₃); 4.00 (6H, c, 1-, 8-CH ₃); 4.08 (3H, c, OCH ₃); 6.85 (1H, c, H-6); 7.12 (1H, c, H-4)

* Данные спектра ЯМР ¹H получены из спектра смеси (3:1) соединений **4** и **5**.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **10a,b** имеются синглетные сигналы протонов трех (для соединения **10a**) и четырех (для соединения **10b**) метильных групп, а также протонов Н-1 (для соединения **10a**), Н-4, Н-6, Н-8. Характер распада пирролохинолинов **10a,b** под действием электронного удара аналогичен распаду соединений **4, 6**: в спектрах присутствуют интенсивные пики ионов $[\text{M}]^+$ (74% для **10a**, 100% для **10b**), $[\text{M}-5]^+$ (33%) и $[\text{M}-15-28]^+$ (100% для **10a**, 79% для **10b**).

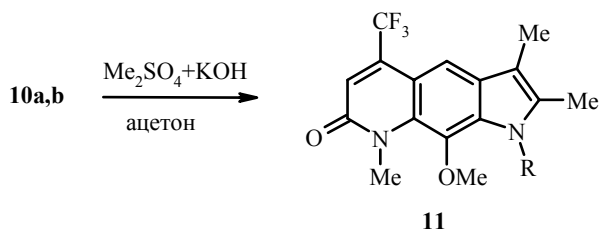
Т а б л и ц а 2

Физико-химические характеристики полученных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			R_f (система)	Т. пл., °С *	Выход, % (Метод)																																																																																																																																										
		С	Н	М																																																																																																																																													
2a	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>71.48</u>	<u>7.55</u>	<u>286</u>	0.59 (г)	96	73																																																																																																																																										
		71.30	7.74	286				2b	$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>78.71</u>	<u>6.75</u>	<u>410</u>	0.56 (а)	165–166	3	79.00	6.38	410	2c	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>67.96</u>	<u>8.18</u>	<u>316</u>	0.60 (б)	123–124	69	68.33	7.65	316	3a	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$	<u>75.69</u>	<u>8.02</u>	<u>268</u>	0.35 (е)	174–175	25 (А), 48 (Б), 59 (В)	76.09	7.51	268	3b	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	<u>82.34</u>	<u>6.50</u>	<u>392</u>	0.75 (а)	184–185	31	82.62	6.16	392	4	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>70.79</u>	<u>7.11</u>	<u>270</u>	0.80 (ж)	252–253	81	71.09	6.71	270	6	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>71.47</u>	<u>7.54</u>	<u>284</u>	0.59 (з)	218–219	49 (А), 59 (Б)	71.81	7.09	284	7	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>69.66</u>	<u>6.22</u>	<u>326</u>	0.73 (в)	179–180	20	69.92	6.79	326	8	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	<u>67.63</u>	<u>6.60</u>	<u>354</u>	0.54 (в)	204–205	15	67.78	6.26	354	9a	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>54.76</u>	<u>4.78</u>	<u>328</u>	0.29 (д)	284	27	54.88	4.61	328	9b	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>56.00</u>	<u>5.22</u>	<u>342</u>	0.50 (е)	196–197	34	56.14	5.01	342	10a	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>57.96</u>	<u>4.37</u>	<u>310</u>	0.23 (д)	315	60	58.07	4.22	310	10b	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>59.13</u>	<u>4.84</u>	<u>324</u>	0.18 (е)	221–222	76	59.26	4.66	324	11	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>60.20</u>	<u>5.28</u>	<u>338</u>	0.84 (а)
2b	$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>78.71</u>	<u>6.75</u>	<u>410</u>	0.56 (а)	165–166	3																																																																																																																																										
		79.00	6.38	410				2c	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>67.96</u>	<u>8.18</u>	<u>316</u>	0.60 (б)	123–124	69	68.33	7.65	316	3a	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$	<u>75.69</u>	<u>8.02</u>	<u>268</u>	0.35 (е)	174–175	25 (А), 48 (Б), 59 (В)	76.09	7.51	268	3b	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	<u>82.34</u>	<u>6.50</u>	<u>392</u>	0.75 (а)	184–185	31	82.62	6.16	392	4	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>70.79</u>	<u>7.11</u>	<u>270</u>	0.80 (ж)	252–253	81	71.09	6.71	270	6	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>71.47</u>	<u>7.54</u>	<u>284</u>	0.59 (з)	218–219	49 (А), 59 (Б)	71.81	7.09	284	7	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>69.66</u>	<u>6.22</u>	<u>326</u>	0.73 (в)	179–180	20	69.92	6.79	326	8	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	<u>67.63</u>	<u>6.60</u>	<u>354</u>	0.54 (в)	204–205	15	67.78	6.26	354	9a	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>54.76</u>	<u>4.78</u>	<u>328</u>	0.29 (д)	284	27	54.88	4.61	328	9b	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>56.00</u>	<u>5.22</u>	<u>342</u>	0.50 (е)	196–197	34	56.14	5.01	342	10a	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>57.96</u>	<u>4.37</u>	<u>310</u>	0.23 (д)	315	60	58.07	4.22	310	10b	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>59.13</u>	<u>4.84</u>	<u>324</u>	0.18 (е)	221–222	76	59.26	4.66	324	11	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>60.20</u>	<u>5.28</u>	<u>338</u>	0.84 (а)	169–170	63 (А), 57 (Б)	60.35	5.06	338						
2c	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>67.96</u>	<u>8.18</u>	<u>316</u>	0.60 (б)	123–124	69																																																																																																																																										
		68.33	7.65	316				3a	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$	<u>75.69</u>	<u>8.02</u>	<u>268</u>	0.35 (е)	174–175	25 (А), 48 (Б), 59 (В)	76.09	7.51	268	3b	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	<u>82.34</u>	<u>6.50</u>	<u>392</u>	0.75 (а)	184–185	31	82.62	6.16	392	4	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>70.79</u>	<u>7.11</u>	<u>270</u>	0.80 (ж)	252–253	81	71.09	6.71	270	6	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>71.47</u>	<u>7.54</u>	<u>284</u>	0.59 (з)	218–219	49 (А), 59 (Б)	71.81	7.09	284	7	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>69.66</u>	<u>6.22</u>	<u>326</u>	0.73 (в)	179–180	20	69.92	6.79	326	8	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	<u>67.63</u>	<u>6.60</u>	<u>354</u>	0.54 (в)	204–205	15	67.78	6.26	354	9a	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>54.76</u>	<u>4.78</u>	<u>328</u>	0.29 (д)	284	27	54.88	4.61	328	9b	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>56.00</u>	<u>5.22</u>	<u>342</u>	0.50 (е)	196–197	34	56.14	5.01	342	10a	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>57.96</u>	<u>4.37</u>	<u>310</u>	0.23 (д)	315	60	58.07	4.22	310	10b	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>59.13</u>	<u>4.84</u>	<u>324</u>	0.18 (е)	221–222	76	59.26	4.66	324	11	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>60.20</u>	<u>5.28</u>	<u>338</u>	0.84 (а)	169–170	63 (А), 57 (Б)	60.35	5.06	338																	
3a	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$	<u>75.69</u>	<u>8.02</u>	<u>268</u>	0.35 (е)	174–175	25 (А), 48 (Б), 59 (В)																																																																																																																																										
		76.09	7.51	268				3b	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	<u>82.34</u>	<u>6.50</u>	<u>392</u>	0.75 (а)	184–185	31	82.62	6.16	392	4	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>70.79</u>	<u>7.11</u>	<u>270</u>	0.80 (ж)	252–253	81	71.09	6.71	270	6	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>71.47</u>	<u>7.54</u>	<u>284</u>	0.59 (з)	218–219	49 (А), 59 (Б)	71.81	7.09	284	7	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>69.66</u>	<u>6.22</u>	<u>326</u>	0.73 (в)	179–180	20	69.92	6.79	326	8	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	<u>67.63</u>	<u>6.60</u>	<u>354</u>	0.54 (в)	204–205	15	67.78	6.26	354	9a	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>54.76</u>	<u>4.78</u>	<u>328</u>	0.29 (д)	284	27	54.88	4.61	328	9b	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>56.00</u>	<u>5.22</u>	<u>342</u>	0.50 (е)	196–197	34	56.14	5.01	342	10a	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>57.96</u>	<u>4.37</u>	<u>310</u>	0.23 (д)	315	60	58.07	4.22	310	10b	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>59.13</u>	<u>4.84</u>	<u>324</u>	0.18 (е)	221–222	76	59.26	4.66	324	11	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>60.20</u>	<u>5.28</u>	<u>338</u>	0.84 (а)	169–170	63 (А), 57 (Б)	60.35	5.06	338																												
3b	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	<u>82.34</u>	<u>6.50</u>	<u>392</u>	0.75 (а)	184–185	31																																																																																																																																										
		82.62	6.16	392				4	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>70.79</u>	<u>7.11</u>	<u>270</u>	0.80 (ж)	252–253	81	71.09	6.71	270	6	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>71.47</u>	<u>7.54</u>	<u>284</u>	0.59 (з)	218–219	49 (А), 59 (Б)	71.81	7.09	284	7	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>69.66</u>	<u>6.22</u>	<u>326</u>	0.73 (в)	179–180	20	69.92	6.79	326	8	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	<u>67.63</u>	<u>6.60</u>	<u>354</u>	0.54 (в)	204–205	15	67.78	6.26	354	9a	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>54.76</u>	<u>4.78</u>	<u>328</u>	0.29 (д)	284	27	54.88	4.61	328	9b	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>56.00</u>	<u>5.22</u>	<u>342</u>	0.50 (е)	196–197	34	56.14	5.01	342	10a	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>57.96</u>	<u>4.37</u>	<u>310</u>	0.23 (д)	315	60	58.07	4.22	310	10b	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>59.13</u>	<u>4.84</u>	<u>324</u>	0.18 (е)	221–222	76	59.26	4.66	324	11	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>60.20</u>	<u>5.28</u>	<u>338</u>	0.84 (а)	169–170	63 (А), 57 (Б)	60.35	5.06	338																																							
4	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>70.79</u>	<u>7.11</u>	<u>270</u>	0.80 (ж)	252–253	81																																																																																																																																										
		71.09	6.71	270				6	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>71.47</u>	<u>7.54</u>	<u>284</u>	0.59 (з)	218–219	49 (А), 59 (Б)	71.81	7.09	284	7	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>69.66</u>	<u>6.22</u>	<u>326</u>	0.73 (в)	179–180	20	69.92	6.79	326	8	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	<u>67.63</u>	<u>6.60</u>	<u>354</u>	0.54 (в)	204–205	15	67.78	6.26	354	9a	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>54.76</u>	<u>4.78</u>	<u>328</u>	0.29 (д)	284	27	54.88	4.61	328	9b	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>56.00</u>	<u>5.22</u>	<u>342</u>	0.50 (е)	196–197	34	56.14	5.01	342	10a	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>57.96</u>	<u>4.37</u>	<u>310</u>	0.23 (д)	315	60	58.07	4.22	310	10b	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>59.13</u>	<u>4.84</u>	<u>324</u>	0.18 (е)	221–222	76	59.26	4.66	324	11	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>60.20</u>	<u>5.28</u>	<u>338</u>	0.84 (а)	169–170	63 (А), 57 (Б)	60.35	5.06	338																																																		
6	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>71.47</u>	<u>7.54</u>	<u>284</u>	0.59 (з)	218–219	49 (А), 59 (Б)																																																																																																																																										
		71.81	7.09	284				7	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>69.66</u>	<u>6.22</u>	<u>326</u>	0.73 (в)	179–180	20	69.92	6.79	326	8	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	<u>67.63</u>	<u>6.60</u>	<u>354</u>	0.54 (в)	204–205	15	67.78	6.26	354	9a	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>54.76</u>	<u>4.78</u>	<u>328</u>	0.29 (д)	284	27	54.88	4.61	328	9b	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>56.00</u>	<u>5.22</u>	<u>342</u>	0.50 (е)	196–197	34	56.14	5.01	342	10a	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>57.96</u>	<u>4.37</u>	<u>310</u>	0.23 (д)	315	60	58.07	4.22	310	10b	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>59.13</u>	<u>4.84</u>	<u>324</u>	0.18 (е)	221–222	76	59.26	4.66	324	11	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>60.20</u>	<u>5.28</u>	<u>338</u>	0.84 (а)	169–170	63 (А), 57 (Б)	60.35	5.06	338																																																													
7	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>69.66</u>	<u>6.22</u>	<u>326</u>	0.73 (в)	179–180	20																																																																																																																																										
		69.92	6.79	326				8	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	<u>67.63</u>	<u>6.60</u>	<u>354</u>	0.54 (в)	204–205	15	67.78	6.26	354	9a	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>54.76</u>	<u>4.78</u>	<u>328</u>	0.29 (д)	284	27	54.88	4.61	328	9b	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>56.00</u>	<u>5.22</u>	<u>342</u>	0.50 (е)	196–197	34	56.14	5.01	342	10a	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>57.96</u>	<u>4.37</u>	<u>310</u>	0.23 (д)	315	60	58.07	4.22	310	10b	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>59.13</u>	<u>4.84</u>	<u>324</u>	0.18 (е)	221–222	76	59.26	4.66	324	11	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>60.20</u>	<u>5.28</u>	<u>338</u>	0.84 (а)	169–170	63 (А), 57 (Б)	60.35	5.06	338																																																																								
8	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	<u>67.63</u>	<u>6.60</u>	<u>354</u>	0.54 (в)	204–205	15																																																																																																																																										
		67.78	6.26	354				9a	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>54.76</u>	<u>4.78</u>	<u>328</u>	0.29 (д)	284	27	54.88	4.61	328	9b	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>56.00</u>	<u>5.22</u>	<u>342</u>	0.50 (е)	196–197	34	56.14	5.01	342	10a	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>57.96</u>	<u>4.37</u>	<u>310</u>	0.23 (д)	315	60	58.07	4.22	310	10b	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>59.13</u>	<u>4.84</u>	<u>324</u>	0.18 (е)	221–222	76	59.26	4.66	324	11	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>60.20</u>	<u>5.28</u>	<u>338</u>	0.84 (а)	169–170	63 (А), 57 (Б)	60.35	5.06	338																																																																																			
9a	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>54.76</u>	<u>4.78</u>	<u>328</u>	0.29 (д)	284	27																																																																																																																																										
		54.88	4.61	328				9b	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>56.00</u>	<u>5.22</u>	<u>342</u>	0.50 (е)	196–197	34	56.14	5.01	342	10a	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>57.96</u>	<u>4.37</u>	<u>310</u>	0.23 (д)	315	60	58.07	4.22	310	10b	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>59.13</u>	<u>4.84</u>	<u>324</u>	0.18 (е)	221–222	76	59.26	4.66	324	11	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>60.20</u>	<u>5.28</u>	<u>338</u>	0.84 (а)	169–170	63 (А), 57 (Б)	60.35	5.06	338																																																																																														
9b	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$	<u>56.00</u>	<u>5.22</u>	<u>342</u>	0.50 (е)	196–197	34																																																																																																																																										
		56.14	5.01	342				10a	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>57.96</u>	<u>4.37</u>	<u>310</u>	0.23 (д)	315	60	58.07	4.22	310	10b	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>59.13</u>	<u>4.84</u>	<u>324</u>	0.18 (е)	221–222	76	59.26	4.66	324	11	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>60.20</u>	<u>5.28</u>	<u>338</u>	0.84 (а)	169–170	63 (А), 57 (Б)	60.35	5.06	338																																																																																																									
10a	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>57.96</u>	<u>4.37</u>	<u>310</u>	0.23 (д)	315	60																																																																																																																																										
		58.07	4.22	310				10b	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>59.13</u>	<u>4.84</u>	<u>324</u>	0.18 (е)	221–222	76	59.26	4.66	324	11	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>60.20</u>	<u>5.28</u>	<u>338</u>	0.84 (а)	169–170	63 (А), 57 (Б)	60.35	5.06	338																																																																																																																				
10b	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>59.13</u>	<u>4.84</u>	<u>324</u>	0.18 (е)	221–222	76																																																																																																																																										
		59.26	4.66	324				11	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>60.20</u>	<u>5.28</u>	<u>338</u>	0.84 (а)	169–170	63 (А), 57 (Б)	60.35	5.06	338																																																																																																																															
11	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$	<u>60.20</u>	<u>5.28</u>	<u>338</u>	0.84 (а)	169–170	63 (А), 57 (Б)																																																																																																																																										
		60.35	5.06	338																																																																																																																																													

* Растворитель для кристаллизации: гексан (**2a,b, 7, 8**), петролейный эфир (**2c, 9b**), бен-зол–петролейный эфир (**3a, 10b**), этанол (**3b, 4, 6, 11**), бензол (**9a, 10a**).

Полностью метилзамещенный по атомам азота пирролохинолон **11**, который легко получается метилированием соединений **10a,b**, еще более устойчив к электронному удару. Об этом свидетельствует соотношение интенсивностей молекулярного и фрагментных ионов: $[M]^+$ (100%), $[M-15]^+$ (43%), $[M-15-28]^+$ (36%).



УФ и ЯМР ^1H спектры соединения **11** полностью согласуются с данными спектров для пирролохинолонов **10a,b**.

Анализ результатов, полученных в настоящей работе и ранее [1], свидетельствует о том, что метилированный по атому N-1 аминокиндол **1b** в реакциях с β -дикарбонильными соединениями, несомненно, активнее, чем его не метилированный по указанному атому азота аналог **1a**, что можно объяснить положительным индуктивным влиянием N-метильной группы. Одним из критериев оценки реакционной способности ароматических аминов является величина заряда на атоме азота аминогруппы (первичная конденсация) и углерода в *орто*-положении к атому C, связанному с группой NH_2 (образование цикла). Мы провели квантово-химические расчеты аминов **1a,b** методом AM1 с использованием пакета программ Nupreg Chem.5.0. Полученные результаты показывают, что заряд на атоме азота аминогруппы не метилированного аминокиндола **1a** выше, чем на том же атоме метилированного аминокиндола **1b** (0.082 по сравнению с 0.067), что косвенно свидетельствует о повышении основности амина при введении метильной группы по атому N-1. Аналогично, но в меньшей степени, для аминов **1a,b** имеется различие в зарядах на *орто*-атоме C-5 (-0.157 для **1a**, -0.160 для **1b**). Достаточно высокая реакционная способность аминогруппы и нуклеофильность атомов углерода бензольного кольца дает возможность использовать аминокиндол **1b** для получения замещенных пирроло[3,2-*g*]хинолинов, причем проводить в довольно мягких условиях как первичную конденсацию, так и последующую циклизацию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker DRX-500 (500 МГц) в DMSO-d_6 относительно ТМС. Масс-спектры получены на масс-спектрометре Finnigan MAT. INCOS-50 с прямым вводом образца в источник ионов при энергии ионизации 70 эВ. Электронные спектры зарегистрированы на спектрофотометре Spereord в этаноле. Очистку продуктов реакции проводили методом колоночной хроматографии на Al_2O_3 (нейтральная, I и II ст. акт. по Брокману). Контроль за ходом реакций, чистотой полученных соединений, определении R_f осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системах бензол–этилацетат, 20:1 (а), 9:1 (б), 8:1 (в), 3:1 (г), 3:2 (д), 1:1 (е), этилацетат–метанол, 5:1 (ж), 4:1 (з), хлороформ–петролейный эфир, 2:1 (и).

Физико-химические и спектральные характеристики полученных соединений при-

ведены в табл. 1, 2.

(Z)-4-(1,2,3-Триметил-7-метокси-1H-индол-6-иламино)пент-3-ен-2-он (2a). Смесь 0.44 г (2.16 ммоль) аминоиндола **1b** и 3 мл ацетилацетона кипятят 30 мин. По окончании реакции избыток ацетилацетона удаляют в вакууме. Остаток растворяют в смеси бензола с петролейным эфиром, раствор концентрируют упариванием, охлаждают, выпавший осадок соединения **2a** отфильтровывают. Для очистки от следов соединения **3a** полученный осадок растворяют в бензоле и фильтруют через слой (2 см) Al_2O_3 . Выход чистого соединения **2a** 0.45 г.

(Z)-3-(1,2,3-Триметил-7-метокси-1H-индол-6-иламино)-1,3-дифенилпроп-2-ен-1-он (2b) и 1,2,3-триметил-9-метокси-5,7-дифенил-1H-пирроло[3,2-g]хинолин (3b). А. Смесь 0.3 г (1.47 ммоль) аминоиндола **1b** и 0.66 г (2.94 ммоль) дибензоилметана выдерживают 1 ч 30 мин при 180–185 °С. Продукты реакции **2b** и **3b** выделяют препаративной хроматографией на толстом слое Al_2O_3 в системе "з". Получают 0.019 г соединения **2b** и 0.18 г соединения **3b**.

Б. К раствору 0.068 г (0.18 ммоль) 2,3-диметил-9-метокси-5,7-дифенил-1H-пирроло[3,2-g]хинолина [1] в ацетоне прибавляют пятикратный избыток диметилсульфата и гидроксида калия. Смесь кипятят 4 ч, затем ацетон отгоняют, к остатку добавляют 30 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают многократно водой, сушат на воздухе. Получают 0.03 г соединения **3b**.

Этиловый эфир (Z)-3-(1,2,3-триметил-7-метокси-1H-индол-6-иламино)кродоновой кислоты (2c). Кипятят 5 ч с насадкой Дина–Старка смесь 1.3 г (6.37 ммоль) аминоиндола **1b** и 0.83 г (6.38 ммоль) ацетоуксусного эфира в 200 мл абсолютного бензола, содержащего следы ледяной уксусной кислоты. По окончании реакции бензол отгоняют, остаток растворяют в смеси петролейный эфир – бензол, раствор фильтруют через слой (3–4 см) Al_2O_3 . После упаривания раствора получают 1.4 г соединения **2c**.

1,2,3,5,7-Пентаметил-9-метокси-1H-пирроло[3,2-g]хинолин (3a). А. По методике синтеза соединения **2a** кипячением в течение 3 ч смеси 0.70 г (3.43 ммоль) аминоиндола **1b** и 3 мл ацетилацетона получают 0.23 г соединения **3a**.

Б. Раствор 0.1 г (0.35 ммоль) енаминокетона **2a** в десятикратном избытке трифторуксусной кислоты кипятят 20 мин. Охлажденную реакционную смесь выливают в 10–12% водный аммиак со льдом, выпавший осадок отфильтровывают, промывают многократно водой, сушат на воздухе. Получают 0.045 г соединения **3a**.

В. Метилированием аналогично синтезу соединения **3b** (но в течение 3 ч 30 мин) из 0.045 г (0.18 ммоль) 2,3,5,7-тетраметил-9-метокси-1H-пирроло[3,2-g]хинолина получают 0.08 г соединения **3a**.

1,2,3,7-Тетраметил-9-метокси-5,8-дигидро-1H-пирроло[3,2-g]хинолин-5-он (4). Смесь 0.2 г (0.63 ммоль) аминокродоната **2c** и 5 мл дифенила кипятят 5–10 мин. Горячий раствор разбавляют петролейным эфиром, осадок отфильтровывают, промывают многократно горячим гексаном. Получают 0.14 г пирролохинолона **4**.

1,2,3,7,8-Пентаметил-9-метокси-5,8-дигидро-1H-пирроло[3,2-g]хинолин-5-он (6). А. Метилированием 0.17 г (0.625 ммоль) пирролохинолина **4** в течение 5 ч по методике синтеза соединения **3b** получают 0.086 г соединения **6**.

Б. Аналогично метилированием 0.123 г (0.48 ммоль) 2,3,7-триметил-9-метокси-5,8-дигидро-1H-пирроло[3,2-g]хинолин-5-она, синтезированного ранее [1], в течение 6 ч 30 мин получают 0.08 г пирролохинолона **6**.

Этиловый эфир 1,2,3,7-тетраметил-9-метокси-1H-пирроло[3,2-g]хинолин-6-карбоновой кислоты (7) и этиловый эфир 1,2,3,7-тетраметил-9-метокси-4-формил-1H-пирроло[3,2-g]хинолин-6-карбоновой кислоты (8). К раствору 0.38 г (1.2 ммоль) соединения **2c** в 40 мл хлороформа добавляют реактив Вильсмайера, приготовленный из 1.5 мл (165.9 ммоль) ДМФА и 1 мл (10.6 ммоль) $POCl_3$. Реакционную смесь кипятят 7 ч, далее отгоняют хлороформ, к остатку приливают 2–3 мл этанола, а затем 20 мл водного раствора КОН до pH 9. Выпавший осадок отфильтровывают и многократно промывают водой до нейтральной реакции. Из промытого осадка препаративной ТСХ на пластинках с незакрепленным толстым слоем Al_2O_3 в системе "в" выделяют 0.052 г соединения **7** и 0.065 г соединения **8**.

5-Гидрокси-2,3-диметил-9-метокси-5-трифторметил-5,6,7,8-тетрагидро-1H-пирроло[3,2-g]хинолин-7-он (9a). По методике синтеза соединения **2c** смесь 0.55 г (2.89 ммоль) аминоиндола **1a** и 0.54 г (2.90 ммоль) этилового эфира (трифторацето)уксусной кислоты кипятят 17 ч. Далее объем реакционной смеси доводят отгонкой бензола до 20 мл.

Выпавший осадок амида **9a** отфильтровывают и промывают многократно бензолом. Выход 0.9 г.

5-Гидрокси-1,2,3-триметил-9-метокси-5-трифторметил-5,6,7,8-тетрагидро-1H-пирроло[3,2-g]хинолин-7-он (9b) получают аналогично синтезу соединения **9a** из 1.13 г (5.54 ммоль) аминоиндола **1b** за 10 ч с выходом 0.65 г.

2,3-Диметил-9-метокси-5-трифторметил-7,8-дигидро-1H-пирроло[3,2-g]хинолин-7-он (10a). Кипятят 0.9 г (2.7 ммоль) амида **9a** в десятикратном избытке трифторуксусной кислоты 2 ч. Охлажденную реакционную смесь выливают в водный 10–12% аммиак со льдом, осадок отфильтровывают, многократно промывают водой, сушат на воздухе, получают 0.5 г пирролохинолона **10a**.

1,2,3-Триметил-9-метокси-5-трифторметил-7,8-дигидро-1H-пирроло[3,2-g]хинолин-7-он (10b) получают аналогично синтезу соединения **10a** из 0.25 г (0.73 ммоль) амида **9b** за 1 ч с выходом 0.18 г.

1,2,3,8-Тетраметил-9-метокси-5-трифторметил-7,8-дигидро-1H-пирроло[3,2-g]хинолин-7-он (11). А. Метилированием (см. синтез соединения **3b**, способ Б) 0.13 г (0.42 ммоль) пирролохинолина **10a** в течение 4 ч получают 0.089 г соединения **11**.

Б. Аналогично метилированием 0.08 г (0.25 ммоль) пирролохинолина **10b** в течение 3 ч получают 0.047 г пирролохинолона **11**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. А. Ямашкин, Н. Я. Кучеренко, М. А. Юровская, *ХГС*, 75 (1997).
2. С. А. Ямашкин, М. А. Юровская, *ХГС*, 1336 (1999).
3. П. А. Шарбатян, С. А. Ямашкин, А. Н. Кост, Л. Г. Юдин, *ХГС*, 73 (1977).
4. П. Б. Терентьев, Р. А. Хмельницкий, О. А. Соловьев, Л. Г. Юдин, А. Н. Кост, Е. Я. Зинченко, *ХГС*, 1070 (1978).
5. С. А. Ямашкин, Г. А. Романова, М. А. Юровская, *Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия*, **45**, 6 (2004).
6. С. А. Ямашкин, Г. А. Романова, И. С. Романова, М. А. Юровская, *ХГС*, 1202 (2003).

*Мордовский государственный
педагогический институт,
Саранск 430007, Россия
e-mail: mgpi@si.moris.ru*

*Поступило в редакцию 25.03.2004
После доработки 01.10.2004*

^a*Московский государственный
университет им. М. И. Ломоносова,
Москва 11989, Россия
e-mail: yumar@org.chem.msu.ru*