

Е. О. Гогричани, Е. А. Кацадзе, Н. Г. Гавтадзе, Ш. А. Самсония,  
Х. Дюрр<sup>а</sup>

## ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

### 143\*. СИНТЕЗ ФОТОХРОМНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АРИЛИНДОЛОВ

Синтезированы новые производные 2-арилиндолов, содержащие (4-пиридил)алкильные заместители в различных положениях пиррольного цикла, которые реагируют с 2,3-диметоксикарбонилпирофлуоренилциклопропеном с образованием светочувствительных систем, принадлежащих к классу фотохромных дигидроиндолизинов.

**Ключевые слова:** 2-арилиндолы, дигидроиндолизины, пиридилиндолы, фотохромизм.

Фотохромные дигидроиндолизины составляют богатый и разносторонний класс светочувствительных соединений [2, 3]. Среди множества фотохромных материалов они отличаются высокой эффективностью, экономичностью и доступностью, что является основой возможности их потенциального применения в оптических линзах, для записи и хранения информации [4], в дентальных материалах [5].

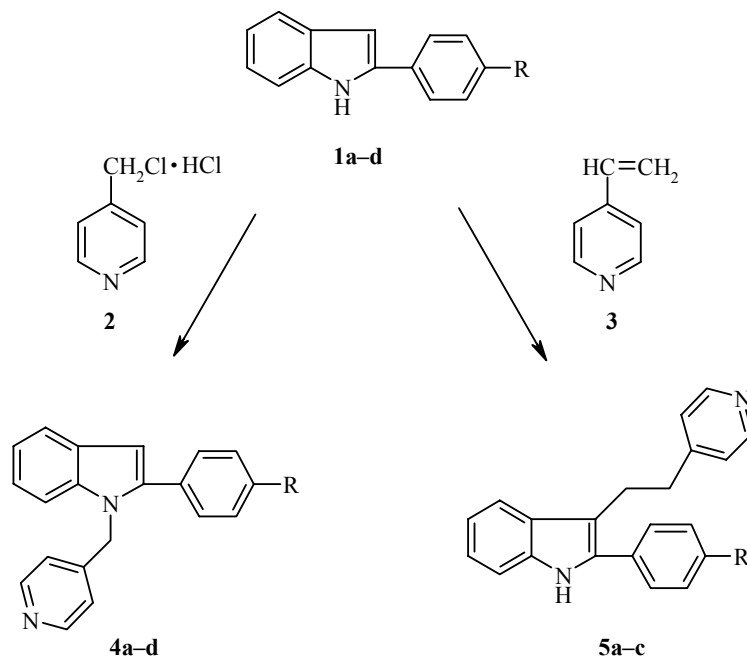
В настоящей работе описаны синтез и фотохромные свойства новых 2-арилиндольных систем, содержащих дигидроиндолизиновое кольцо. Нам представлялось актуальным сочетание качественных особенностей 2-арилиндолов, являющихся фундаментальным звеном многих биологически активных систем [6, 7], и фотохромных молекул. Модельные системы такого типа перспективны для применения в качестве маркер-молекул при изучении биологических процессов.

Стандартным и эффективным методом получения фотохромных дигидроиндолизинов является присоединение электроноизбыточных N-гетероциклических оснований к спироциклопропену. Такими основаниями для нас послужили синтезированные нами 1- и 3-(4-пиридил)алкилзамещенные 2-арилиндолы **4a–d**, **5a–c**.

Индолпиридин является основным структурным элементом многих природных продуктов [8], среди которых имеются противоопухолевые [9], антидиабетические [10] агенты. Исходя из этого, соединения **4a–d**, **5a–c** интересны сами по себе как возможные биологически активные вещества.

Синтез исходных оснований **4a–d**, **5a–c** осуществлен путем алкилирования соответствующих 2-арилиндолов, полученных по методу Фишера [11] (схема 1).

\* Сообщение 142 см. [1].



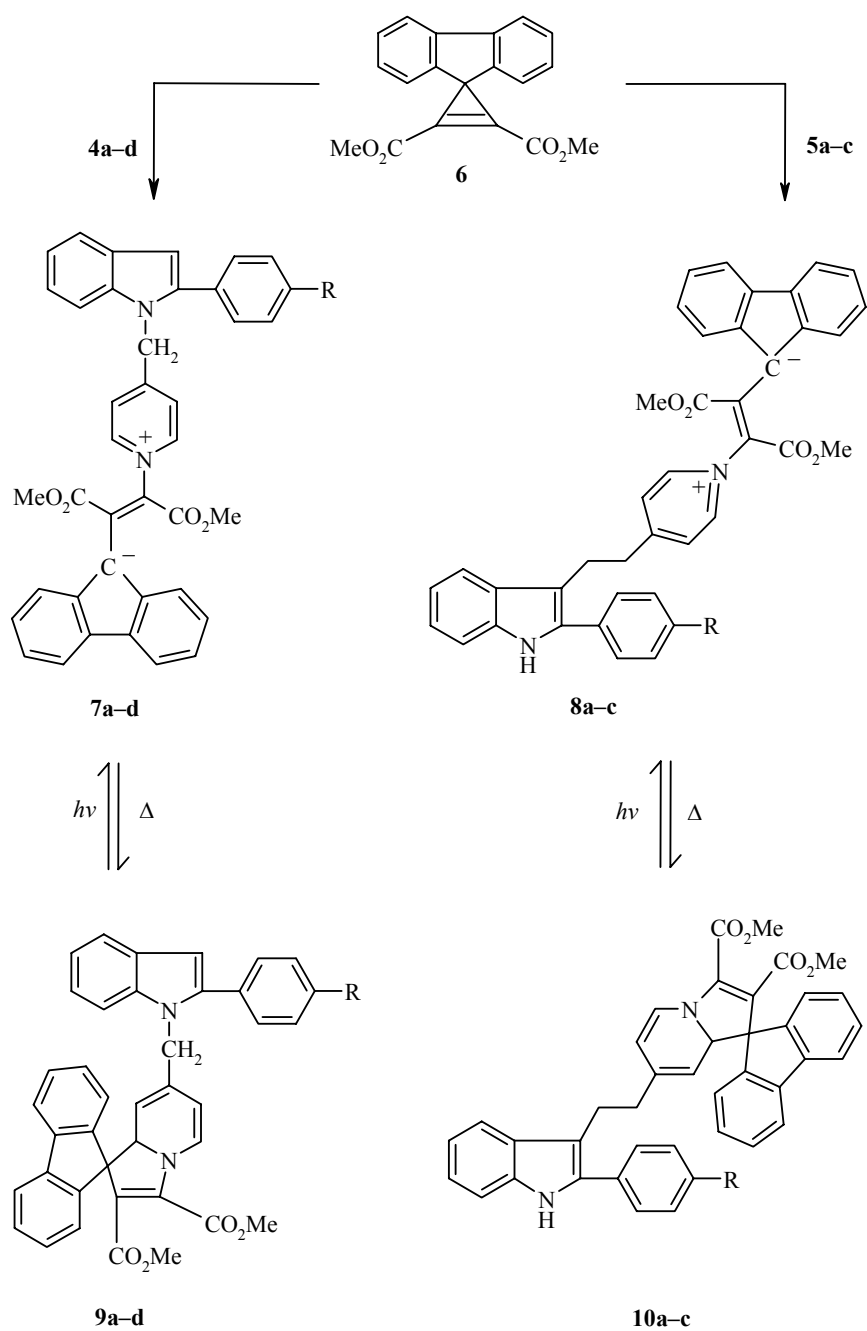
1, 4, 5 a R = H, b R = Ph, c R = Br; 1, 4 d R = NO<sub>2</sub>

1-(Пирид-4-илметил)-2-ариндолы **4a-d** получены N-алкилированием 2-ариндолов **1** 4-(хлорметил)пиридином в двухфазовой системе 50% водный KOH–бензол в присутствии бромида тетрабутиламмония.

Известно, что в кислой среде 4-винилпиридин алкилирует индольное кольцо в положении 3 [12]. И в нашем случае кипячением 2-ариндолов **1a-c** с 4-винилпиридином (**3**) были получены соответствующие 3-[2-(пирид-4-ил)этил]производные **5a-c**.

Основания **4a-d** и **5a-c** реагируют с 2',3'-диметоксикарбонилспирофлуоренилциклопропеном (**6**) в темноте, при комнатной температуре с образованием светочувствительных соединений **9a-d** и **10a-c** (схема 2).

При облучении УФ светом светло-желтые растворы соединений **9a-d** и **10a-c** окрашиваются в темно-зеленый цвет, за счет раскрытия дигидроиндолизинового кольца и перехода в бетаиновые формы **7a-d** и **8a-c**. В темноте цвет растворов восстанавливается в результате 1,5-электроциклизации бетаинов с образованием исходных дигидроиндолизинов **9a-d** и **10a-c**.



7–10 a R = H, b R = Ph, c R = Br; 7, 9 d R = NO<sub>2</sub>

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений 4a–d, 5a–c, 9a–d, 10a–c

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)
1	2
4a	5.50 (2H, с, $\text{CH}_2$ ), 6.69 (1H, с, H-3), 6.85 (2H, д, $J_{\alpha\beta} = 5.3$ , $\beta$ -H), 7.08–7.10 (2H, м, H-5, H-6), 7.34 (1H, д, $J_o = 8.0$ , H-7), 7.39–7.49 (5H, м, Ar-H), 7.62 (1H, д. д, $J_m = 1.3$ , $J_o = 7.1$ , H-4), 8.41 (2H, д. д, $J_{\alpha\alpha} = 1.3$ , $J_{\alpha\beta} = 5.7$ , $\alpha$ -H)
4b	5.56 (2H, с, $\text{CH}_2$ ), 6.76 (1H, с, H-3), 6.89 (2H, д, $J_{\beta\alpha} = 5.7$ , $\beta$ -H), 7.12 (2H, кв, $J_m = 1.8$ , $J_o = 7.5$ , H-5, H-6), 7.34 (1H, д, $J_o = 8.0$ , H-7), 7.38 (1H, т, $J_o = 7.5$ , H-1"), 7.48 (2H, т, $J_o = 8.0$ , H-2", H-6"), 7.57 (2H, д, $J_o = 8.0$ , H-3", H-5"), 7.64 (1H, д. д, $J_m = 1.8$ , $J_o = 6.6$ , H-4), 7.71 (2H, д, $J_o = 7.1$ , H-2', H-6'), 7.76 (2H, д, $J_o = 8.4$ , H-3', H-5'), 8.43 (2H, д. д, $J_{\alpha\alpha} = 1.3$ , $J_{\alpha\beta} = 5.8$ , $\alpha$ -H)
4c	5.50 (2H, с, $\text{CH}_2$ ), 6.73 (1H, с, H-3), 6.84 (2H, д. д, $J_{\beta\beta} = 1.7$ , $J_{\beta\alpha} = 5.72$ , $\beta$ -H), 7.09–7.17 (2H, м, H-5, H-6), 7.36 (1H, д, $J_o = 8.4$ , H-7), 7.43 (2H, д, $J_o = 9.3$ , A-H), 7.65 (3H, д, $J_o = 8.4$ , B-H, H-4), 8.42 (2H, д. д, $J_{\alpha\alpha} = 1.8$ , $J_{\alpha\beta} = 6.2$ , $\alpha$ -H)
4d	5.59 (2H, с, $\text{CH}_2$ ), 6.85 (2H, д, $J_{\beta\alpha} = 5.7$ , $\beta$ -H), 6.93 (1H, с, H-3), 7.14 (1H, т, $J_o = 7.5$ , H-5), 7.21 (1H, т, $J_o = 7.5$ , H-6), 7.43 (1H, д, $J_o = 8.0$ , H-7), 7.69 (1H, д, $J_o = 7.5$ , H-4), 7.78 (2H, д, $J_o = 8.4$ , B-H), 8.27 (2H, д, $J_o = 8.8$ , B-H), 8.41 (2H, д, $J_{\alpha\beta} = 5.7$ , $\alpha$ -H)
5a	2.94 (2H, м, $J = 10.6$ , $J = 8.8$ , 1'- $\text{CH}_2$ ), 3.14 (2H, м, $J = 10.2$ , $J = 8.8$ , 2'- $\text{CH}_2$ ), 7.02 (1H, т, $J_o = 8.0$ , H-5), 7.11 (1H, т, $J_o = 7.1$ , H-6), 7.21 (2H, д, $J_{\beta\alpha} = 5.8$ , $\beta$ -H), 7.37 (2H, т, $J_o = 7.5$ , H-7, Ar-H), 7.49 (2H, т, $J_o = 7.8$ , Ar-H), 7.55 (2H, д, $J_o = 7.8$ , Ar-H), 7.61 (1H, д, $J_o = 8.0$ , H-4), 8.40 (2H, д, $J_{\alpha\beta} = 5.7$ , $\alpha$ -H), 11.15 (1H, с, NH)
5b	2.98 (2H, т, $J = 5.8$ , 1'- $\text{CH}_2$ ), 3.18 (2H, т, $J = 5.8$ , 2'- $\text{CH}_2$ ), 7.03 (1H, т, $J_o = 7.0$ , H-5'), 7.12 (1H, т, $J_o = 7.1$ , H-6), 7.26 (2H, д. д, $J_{\beta\beta} = 1.8$ , $J_{\beta\alpha} = 6.2$ , $\beta$ -H), 7.39 (2H, т, $J_o = 7.5$ , H-7, H-1"), 7.50 (2H, т, $J_o = 8.0$ , H-2", H-6"), 7.62 (1H, д, $J_o = 7.5$ , H-4), 7.67 (2H, д, $J_o = 8.4$ , H-3", H-5"), 7.76 (2H, д. д, $J_m = 1.3$ , $J_o = 7.1$ , H-2', H-6'), 7.82 (2H, д, $J_o = 8.4$ , H-3', H-5'), 8.42 (2H, д. д, $J_{\alpha\alpha} = 1.8$ , $J_{\alpha\beta} = 6.2$ , $\alpha$ -H), 11.23 (1H, уш. с, NH)
5c	2.92 (2H, м, $J = 8.8$ , 1'- $\text{CH}_2$ ), 3.12 (2H, м, $J = 8.4$ , 2'- $\text{CH}_2$ ), 7.02 (1H, т, $J_o = 7.5$ , H-5), 7.13 (1H, т, $J_o = 8.0$ , H-6), 7.21 (2H, д, $J_{\beta\alpha} = 5.8$ , $\beta$ -H), 7.37 (1H, д, $J_o = 8.4$ , H-7), 7.50 (2H, д, $J = 8.4$ , A-H) 7.62 (1H, д, $J_o = 8.0$ , H-4), 7.69 (2H, м, $J = 8.6$ , B-H), 8.40 (2H, д, $J_{\alpha\beta} = 5.8$ , $\alpha$ -H), 11.21 (1H, с, NH)
9a	3.18 (3H, с, 2'- $\text{COOCH}_3$ ), 3.91 (3H, с, 3'- $\text{COOCH}_3$ ), 3.98 (1H, с, H-8'a), 4.50 (2H, уш. с, $\text{CH}_2$ ), 4.91 (1H, д. д, $J_{8'6'} = 1.4$ , $J_{8'8'a} = 7.5$ , H-8'), 5.45 (1H, уш. с, H-6'), 6.43 (1H, уш. с, H-5'), 6.67 (1H, д, $J_o = 7.5$ , Ar-H), 6.91 (1H, д, $J_o = 7.5$ , Ar-H), 7.00–7.04 (2H, т. д, $J_o = 7.0$ , $J_m = 1.3$ , Ar-H), 7.24–7.45 (11H, м, Ar-H), 7.58 (1H, д, $J_o = 7.5$ , Ar-H), 7.75 (2H, т, $J_o = 7.5$ , Ar-H)
9b	3.19 (3H, с, 2'- $\text{COOCH}_3$ ), 3.92 (3H, с, 3'- $\text{COOCH}_3$ ), 4.04 (1H, с, H-8'), 4.56 (2H, уш. с, $\text{CH}_2$ ), 4.96 (1H, д, $J_{6'5'} = 5.8$ , H-6'), 5.49 (1H, с, H-8'a), 6.50 (1H, с, H-3), 6.71 (1H, д, $J_{5'6'} = 5.8$ , H-5'), 6.94 (1H, д, $J_o = 6.6$ , Ar-H), 7.00–7.06 (2H, м, Ar-H), 7.24 (1H, т, $J_o = 5.8$ , Ar-H), 7.30–7.43 (7H, м, Ar-H), 7.47 (1H, д, $J_o = 6.6$ , Ar-H), 7.52 (2H, т, $J_o = 6.2$ , Ar-H) 7.58 (1H, д, $J_o = 5.8$ , Ar-H), 7.72–7.77 (6H, м, Ar-H)
9c	3.18 (3H, с, 2'- $\text{COOCH}_3$ ), 3.92 (3H, с, 3'- $\text{COOCH}_3$ ), 3.97 (1H, с, H-8'a), 4.50 (2H, уш. с, $\text{CH}_2$ ), 4.80 (1H, д, $J_{8'8'a} = 7.5$ , H-8'), 5.45 (1H, уш. с, H-6'), 6.47 (1H, ш. с, H-5'), 6.92–7.06 (3H, м, Ar-H), 7.18 (2H, д, $J_o = 7.5$ , A-H), 7.25–7.41 (6H, м, Ar-H), 7.47 (1H, д, Ar-H), 7.57 (1H, д, Ar-H), 7.61 (2H, д, $J_o = 8.4$ , B-H), 7.77 (2H, т, Ar-H)
9d	3.18 (3H, с, 2'- $\text{COOCH}_3$ ), 3.91 (3H, с, 3'- $\text{COOCH}_3$ ), 3.93 (1H, с, H-8'a), 4.58 (1H, д, $J_{\text{gem}} = 17.2$ , $\text{CH}_2$ ), 4.63 (1H, д, $J_{\text{gem}} = 17.7$ , $\text{CH}_2$ ), 4.88 (1H, д. д, $J_{8'6'} = 1.3$ , $J_{8'8'a} = 7.5$ , H-8'), 5.40 (1H, д, $J_{6'8'} = 1.3$ , H-6'), 6.68 (2H, т, $J_{5'6'} = 7.5$ , H-5', H-3), 7.02–7.19 (3H, м, Ar-H), 7.23–7.38 (5H, м, Ar-H), 7.51–7.56 (4H, м, Ar-H), 7.72–7.75 (2H, м, $J_o = 7.5$ , $J_m = 1.3$ , Ar-H), 8.32 (2H, д. д, $J_o = 7.7$ , Ar-H)

1	2
10a	2.10 (2H, м, 2'-CH <sub>2</sub> ), 2.65 (1H, м, 1'-CH <sub>2</sub> ), 2.79 (1H, м, 1'-CH <sub>2</sub> ), 3.20 (3H, с, 2'-COOCH <sub>3</sub> ), 3.95 (3H, с, 3'-COOCH <sub>3</sub> ), 4.01 (1H, с, H-8'), 5.26 (1H, д, д, J <sub>6'8'</sub> = 1.3, J <sub>6'5'</sub> = 7.5, H-6'), 5.38 (1H, с, H-8'a), 6.67 (1H, д, J <sub>5'6'</sub> = 7.5, H-5'), 6.95 (1H, т, J <sub>o</sub> = 8.0, H-5), 7.07 (1H, т, J = 8.0, H-6), 7.28–7.44 (4H, м, Ar-H), 7.52–7.59 (5H, м, Ar-H), 7.69–7.75 (4H, м, J <sub>o</sub> = 8.4, Ar-H), 7.82 (2H, д, J <sub>o</sub> = 7.5, Ar-H), 11.12 (1H, с, NH)
10b	2.09 (2H, м, 2'-CH <sub>2</sub> ), 2.63 (1H, м, 1'-CH <sub>2</sub> ), 2.72 (1H, м, 1'-CH <sub>2</sub> ), 3.20 (3H, с, 2'-COOCH <sub>3</sub> ), 3.98 (3H, с, 3'-COOCH <sub>3</sub> ), 4.01 (1H, с, H-8'), 5.36 (1H, с, H-8'a), 5.15 (1H, д, J <sub>6'5'</sub> = 7.0, H-6'), 6.66 (1H, д, J <sub>5'6'</sub> = 6.6, H-5'), 6.91 (1H, т, J <sub>o</sub> = 7.5, H-5), 7.06 (1H, т, J <sub>o</sub> = 7.0, H-6), 7.10–7.61 (17H, м, Ar-H), 7.84 (2H, д, J <sub>o</sub> = 7.1, Ar-H), 11.05 (1H, с, NH)
10c	2.08 (2H, м, 2'-CH <sub>2</sub> ), 2.56 (1H, м, 1'-CH <sub>2</sub> ), 2.72 (1H, м, 1'-CH <sub>2</sub> ), 3.21 (3H, с, 2'-COOCH <sub>3</sub> ), 3.96 (3H, с, 3'-COOCH <sub>3</sub> ), 4.01 (1H, с, H-8'), 5.23 (1H, д, J <sub>6'5'</sub> = 7.5, H-6'), 5.36 (1H, с, H-8'a), 6.66 (1H, д, J <sub>5'6'</sub> = 7.5, H-5'), 6.94 (1H, т, J <sub>o</sub> = 8.0, H-5), 7.07 (1H, т, J <sub>o</sub> = 8.0, H-6), 7.20 (2H, м, Ar-H), 7.29–7.37 (7H, м, Ar-H), 7.57–7.61 (3H, м, J = 8.8, Ar-H), 7.84 (2H, д, J = 7.6, Ar-H), 11.10 (1H, уш. с, NH)

На рис. 1 для примера приведены ЭСП соединения **8b** до (a) и после (b) облучения. В спектре a появляются интенсивные полосы поглощения при 248 и 307 нм и сравнительно малоинтенсивная – при 383 нм. После облучения пик при 383 нм, отнесенный к фрагменту дигидроиндолизина, исчезает и появляются две новые полосы поглощения в видимой области при 450 и 600 нм, которые соответствуют окрашенной открытой форме.

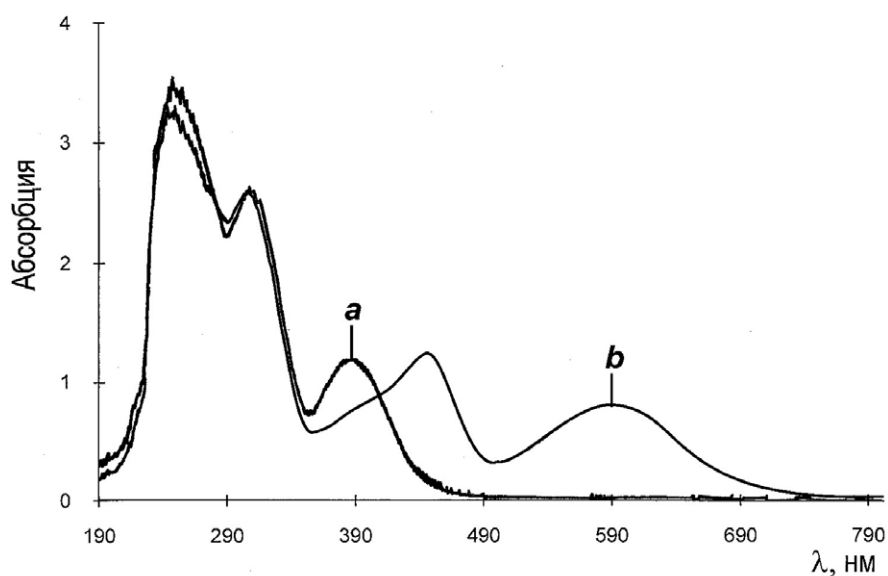


Рис. 1. Электронные спектры поглощения соединения **8b** до (a) и после (b) облучения

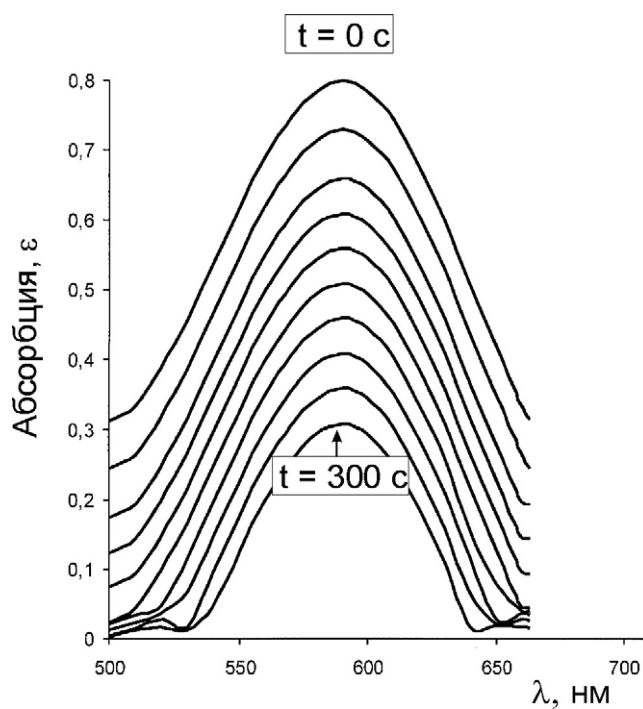


Рис. 2. Спектр реакции термического обесцвечивания соединения **10b** с образованием бетаина **8b** в растворе метилхлорида. Временной интервал 15 с

На рис. 2 приведены ЭСП облученных растворов соединения **8b**, зарегистрированные в темноте в течение 5 мин с интервалом 15 с. Уменьшение интенсивности полос поглощения в видимой области и их конечное исчезновение, а также возрастание интенсивности пика при 383 нм очевидно указывает на электроциклизацию бетаиновой формы. На основе кинетических данных определены константы полупревращения  $t_{1/2}$  бетаинов (табл. 4), которые варьируют в пределах 0.5–1 мин.

Физико-химические и спектральные характеристики соединений **4a–d**, **5a–с**, **9a–d**, **10a–с** приведены в табл. 1–4.

Данные элементного анализа соединений 4a–d, 5a–c, 9a–d, 10a–c

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			
		C	H	N	Br
<b>4a</b>	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	84.28	5.85	9.85	
		84.51	5.63	9.86	
<b>4b</b>	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>	86.46	5.39	8.00	
		86.67	5.55	7.77	
<b>4c</b>	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> Br N <sub>2</sub>	66.40	4.41	7.55	21.02
		66.11	4.13	7.71	22.04
<b>4d</b>	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	72.86	4.56	12.90	
		72.95	4.60	12.76	
<b>5a</b>	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>	84.00	5.73	9.80	
		84.56	6.04	9.39	
<b>5b</b>	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	86.82	5.28	8.00	
		86.63	6.88	7.48	
<b>5c</b>	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub>	66.75	4.38	7.49	21.08
		66.84	4.51	7.43	21.22
<b>9a</b>	C <sub>39</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	79.52	5.40	4.48	
		79.32	5.08	4.74	
<b>9b</b>	C <sub>45</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	80.00	5.08	4.00	
		81.08	5.10	4.20	
<b>9c</b>	C <sub>39</sub> H <sub>29</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	69.17	4.60	3.91	11.52
		70.95	4.33	4.18	11.96
<b>9d</b>	C <sub>39</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	73.75	4.31	6.50	
		73.70	4.57	6.61	
<b>10a</b>	C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	79.80	5.00	4.60	
		79.47	5.30	4.63	
<b>10b</b>	C <sub>46</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	81.00	5.20	4.08	
		81.18	5.29	4.12	
<b>10c</b>	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	70.20	4.52	4.05	11.69
		70.28	4.54	4.10	11.71

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в вазелиновом масле, а электронные спектры поглощения – на спектрофотометре FT-UV/VIS HP 8453 в метилхлориде. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H зарегистрированы на приборе Bruker AM-400 (400 МГц) в ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проводили на анализаторе LECO CHNS-932. Температуру плавления определяли в аппарате Buchi spm-20.

Контроль за ходом реакции и чистотой соединений, а также определение значений *R<sub>f</sub>* проводили на пластинках Silufol-254. В качестве сорбента для колоночной хроматографии применяли силикагель 100/250 мкм.

**1-(Пирид-4-илметил)-2-фенилиндолы 4a–d** (общая методика). К двухфазной системе 10 мл 50% водного КОН–бензол добавляют 3.5 ммоль гидрохлорида 4-(хлорметил)-пиридина (**2**) и интенсивно перемешивают 15 мин при 0 °С. Добавляют 0.15 ммоль бромида тетрабутиламмония и раствор 3 ммоль соответствующего 2-фенилиндола **1**. Кипятят 4 ч, охлаждают и экстрагируют бензолом. Экстракт промывают водой и сушат безводным CaCl<sub>2</sub>. Хроматографируют на колонке с силикагелем, элюенты: хлороформ–эфир, 7:1 (**4a**), CCl<sub>4</sub>–эфир, 4:1 (**4b,c**), бензол–эфир, 5:1 (**4d**). Перекристаллизовывают из бензола, соединение **4a** – из гексана. Получают бесцветные кристаллы, соединение **4d** выделяют в виде желтых игл.

**Физико-химические и спектральные характеристики соединений 4a–d, 5a–c, 9a–d, 10a–c**

Соединение	Т. пл., °С	$R_f^*$	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	ЭСП, $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ )	Выход, %
<b>4a</b>	114–115	0.28	1530 (C=N аром.), 1530 (C=C)	248 (4.27), 294 (4.36)	53
<b>4b</b>	165–167	0.45	1580 (C=N аром.), 1610 (C=C)	240 (4.34), 303 (4.19)	56
<b>4c</b>	142–142.5	0.36	1590 (C=C), 1595 (C=N аром.)	235 (4.35), 300 (4.20)	50
<b>4d</b>	183–184	0.30	1375 (NO <sub>2</sub> ), 1410 (C=C), 1590 (C=N аром.)	259 (4.38)	48
<b>5a</b>	191–192	0.27	1580 (C=N аром.), 3270 (NH)	232 (4.35), 240 (4.34), 305 (4.10)	63
<b>5b</b>	214–216	0.59	1590 (C=N аром.), 1465 (C=C), 3120 (NH)	229 (4.32), 257 (4.25), 317 (4.27)	39
<b>5c</b>	225–227	0.36	1590 (C=N аром.), 1630 (C=C), 3310 (NH)	230 (5.59), 244 (5.41), 307 (4.31)	37
<b>9a</b>	104–105	0.30	1600 (C=C), 1695, 1735 (CO сл. эф.)	384 (4.44)	44
<b>9b</b>	124–126	0.44	1560 (C=N аром.), 1690, 1740 (CO сл. эф.)	231 (2.88), 260 (3.50), 262 (3.52), 310 (2.36), 388 (0.87)	42
<b>9c</b>	162–163	0.37	1590 (C=C), 1680, 1740 (CO сл. эф.)	247 (3.65), 303 (2.66), 388 (4.13)	45
<b>9d</b>	135–136	0.26	1510 (NO <sub>2</sub> ), 1590 (C=N аром.), 1690, 1740 (CO сл. эф.)	428 (4.40)	53
<b>10a</b>	120–121	0.23	1695, 1735 (CO сл. эф.), 3310 (NH)	235 (4.43), 265 пл. (4.37), 305 (4.30), 362 (4.09)	32
<b>10b</b>	125–127	0.59	1685, 1740 (CO сл. эф.), 3250 (NH)	234 (4.43), 259 (4.49), 319 (4.38)	48
<b>10c</b>	190–190.5	0.36	1590 (C=N аром.), 1695, 1740 (CO сл. эф.), 3460 (NH)	248 (4.51), 307 (2.57), 383 (4.06)	35

\* Системы растворителей: бензол–эфир, 1 : 1 (соединения **4a–d**), бензол (соединения **5a–c**), гексан–эфир, 1 : 5 (соединения **9a–d**) и 1 : 1 (соединения **10a–c**).



**Кинетические данные термической обратной реакции – превращения бетаинов  
в циклические структуры 7а-d → 9а-d и 8а-с → 10а-с**

Соединение	7а-с, 8а-с, $\lambda_{\text{max}}$ , нм	9а-d, 10а-с, $\lambda_{\text{max}}$ , нм	$k$ , 1/с (7а-с → 9а-d) (8а-с → 10а-с)	$t_{1/2}$ , с (7а-с → 9а-d) (8а-с → 10а-с)
7а/9а	603	384	$1.26 \times 10^{-2}$	55
7b/9b	612	388	$0.80 \times 10^{-2}$	52
7с/9с	605	388	$2.17 \times 10^{-2}$	32
7d/9d	609	428	$1.58 \times 10^{-2}$	44
8а/10а	587	362	$1.27 \times 10^{-2}$	50
8b/10b	590	319	$1.37 \times 10^{-2}$	54
8с/10с	588	383	$1.03 \times 10^{-2}$	67

\*  $T = 24^\circ\text{C}$ ,  $c = 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**2-Арил-3-[2-(пирид-4-ил)этил]индолы (5а-с)** (общая методика). К раствору 5 ммоль 2-фенилиндола **1а** в 15 мл уксусной кислоты добавляют раствор 10 ммоль  $\gamma$ -винилпиридина **3** в 10 мл уксусной кислоты и кипятят 2 ч. После охлаждения реакционную смесь струей вливают в ледяную воду и нейтрализуют водным раствором КОН до pH 7. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Получают бесцветные кристаллы.

**Дигидроиндолизины 9а-d и 10а-с** (общая методика). К раствору 0.5 ммоль 2',3'-диметоксикарбонилспирофлуоренилциклопропена (**6**) в 40 мл абсолютного эфира добавляют 0.5 ммоль соединения **4а-d** или **5а-с** и перемешивают 24 ч в темноте при комнатной температуре. Растворитель упаривают и остаток хроматографируют на колонке в системах: бензол-эфир, 20 : 1 (**9а,b**), бензол-гексан, 1 : 2 (**9с**), бензол (**9d**), гексан-эфир, 3 : 2 (**10а**), гексан-эфир, 5 : 3 (**10b**), гексан-эфир, 2 : 1 (**10с**). Получают желтые кристаллы.

**2',3'-Диметоксикарбонил-7'-[(2-фенилиндол-1-ил)метил]спиро[флуорен[9,1']-1',8'-а-дигидроиндолизин] (9а)**. Выход 0.13 г.

**2',3'-Диметоксикарбонил-7'-[2-(дифенил-4'-ил)индол-1-илметил]спиро[флуорен[9,1']-1',8'-а-дигидроиндолизин] (9b)**. Выход 0.17 г.

**2',3'-Диметоксикарбонил-7'-[2-(*n*-бромфенил)индол-1-илметил]спиро[флуорен[9,1']-1',8'-а-дигидроиндолизин] (9с)**. Выход 0.14 г.

**2',3'-Диметоксикарбонил-7'-[2-(*n*-нитрофенил)индол-1-илметил]спиро[флуорен[9,1']-1',8'-а-дигидроиндолизин] (9d)**. Выход 0.136 г.

**2',3'-Диметоксикарбонил-7'-[2-(2-фенилиндол-3-ил)этил]спиро[флуорен[9,1']-1',8'-а-дигидроиндолизин] (10а)**. Выход 0.098 г.

**2',3'-Диметоксикарбонил-7'-[2-(2-бифенил-4'-илиндол-3-ил)этил]спиро[флуорен[9,1']-1',8'-а-дигидроиндолизин] (10b)**. Выход 0.20 г.

**2',3'-Диметоксикарбонил-7'-[2-(2-*n*-бромфенилилиндол-3-ил)этил]спиро[флуорен-[9,1']-1',8'-а-дигидроиндолизин] (10с)**. Выход 0.069 г.

*Выражаем благодарность немецкому исследовательскому обществу "Deutsche Forschungsgemeinschaft" (DFG) (проект 436 GEO 113/3/0 R/S) за финансовую поддержку.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Ш. Чикваидзе, Ш. А. Самсония, Т. Г. Нариндошвили, *ХТС*, 524 (2004).
2. H. Dürr, in *Studies in Organic Chemistry. 40: Photochromism: Molecules and Systems*, Eds. H. Dürr, H. Bous-Laurent, Elsevier, Amsterdam, 1999, 223.
3. C. В. Mc. Ardle, in *Applied Photochromic Polymer Systems*, Blackie and Son Ltd, Glasgow, 1992, p. 225.
4. W. Willner, S. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 367 (1996).
5. H. Dürr, *Praxis Naturwiss. Chem.*, **4/40**, 22 (1991).
6. V. N. Pathak, R. Gupta, M. Gard, V. M. Rao, *Ind. J. Heterocyc. Chem.*, **11**, 107 (2001).
7. L. Chu, I.-L. Lo, Y.-T. Jang, K. Chend, R. G. Smith, M. H. Fisher, M. J. Wyratt, M. T. Goulet, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **11**, 515 (2001).
8. A. Akkerman, H. Veldstra, *Rec. Trav. Chim.*, **73**, 629 (1954).
9. A. Gray, W. Archer, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3554 (1957).
10. L. Schrader, *Chem. Ber.*, **104**, 941 (1971).
11. A. Gray, W. Archer, E. Spinner, G. Gavallito, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3805 (1957).
12. A. P. Grey, W. L. Archer, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3554 (1957).

Тбилисский государственный университет  
им. Ив. Джавахидовили, Тбилиси 0128, Грузия  
e-mail: shsam@wanex.net

Поступило в редакцию 20.11.2003

<sup>a</sup> Universität des Saarlandes, Fachbereich 11.2,  
Organische Chemie,  
D-66041 Saarbrücken, Germany  
e-mail: ch12hd@rz.uni-sb.de

---