

Н. А. Волошин^а, Е. В. Соловьева^б, С. О. Безуглый^а,
А. В. Метелица^{б*}, В. И. Минкин^{а,б}

ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ
37*. НОВЫЕ СИММЕТРИЧНЫЕ БИСПИРОПИРАНЫ
ИНДОЛИНОВОГО РЯДА

На основе 4,6-дигидрокси-5-метилизофталевого альдегида получены новые симметричные бисспиропираны индолинового ряда, обладающие фотохромными свойствами и характеризующиеся существенно более высокой поглощательной способностью циклических изомеров по сравнению с моноспиропиранами.

Ключевые слова: 4,6-дигидрокси-5-метилизофталевый альдегид, мероцианин, спиропиран, молярный коэффициент экстинкции, спектры поглощения, фотохромизм.

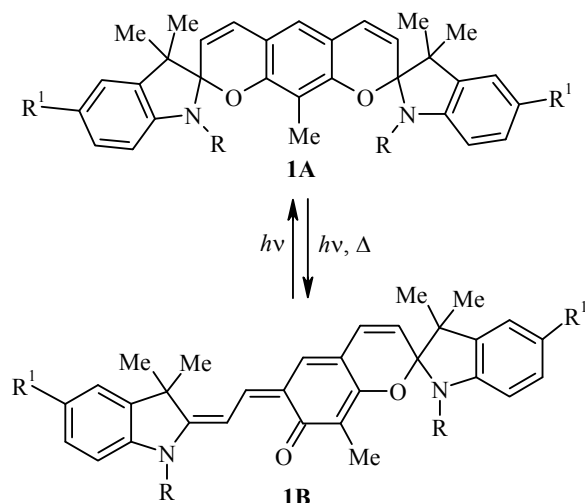
Дизайн и исследование новых эффективных фотохромных систем с целью создания на их основе многофункциональных материалов для молекулярной электроники являются актуальными проблемами [2–6]. Spiropyrans and spirooxazines – широко известные классы органических фотохромов [2–4]. Возможность направленного изменения спектрально-кинетических характеристик в широком интервале при варьировании структуры стимулирует интерес исследователей к этим соединениям [2–6].

Важнейшей и часто обсуждаемой характеристикой фотохромов является квантовый выход фотоокрашивания. Однако не менее важным параметром представляется молярный коэффициент экстинкции (ϵ , МКЭ) взаимопревращающихся при облучении актиничным светом изомерных форм фотохромной системы, который характеризует поглощательную способность вещества или в конечном счете вероятность поглощения молекулой кванта света. Очевидно, что чем выше значение этого коэффициента при фиксированном уровне интенсивности облучающего света, тем больше молекул могут перейти в возбужденное состояние и с характерным для данной системы квантовым выходом изомеризоваться в продукты фотореакции.

Известно, что продукты фотопревращения спиропиранов и спирооксазинов – мероцианиновые изомеры характеризуются наибольшими среди фотохромных соединений значениями МКЭ, достигающими $40000\text{--}120000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Это позволяет даже при небольшом уровне конверсии циклических изомеров в мероцианиновые наблюдать контрастный оптический отклик. В то же время исходные циклические формы, как правило, имеют невысокие значения МКЭ, что является одной из причин низкой степени превращения в окрашенные продукты. Так, например, 6-метилзамещенный спиробензопираниндолин [7] в максимуме полосы длинноволнового поглощения при 297 нм имеет в толуоле МКЭ $6270 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Поэтому структурные модификации, направленные на увеличение МКЭ циклических изомерных форм спироциклических соединений представляют интерес как с теоретической, так и практической точек зрения.

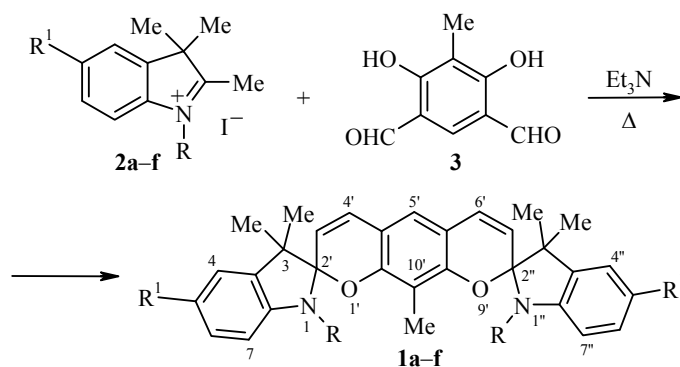
* Сообщение 36 см. [1].

Одна из возможностей повышения МКЭ связана с увеличением пространственной протяжённости молекулярной системы. Однако такая модификация не должна приводить к снижению квантовых выходов фотоокрашивания за счёт возрастания эффективности безызлучательных или побочных фотохимических процессов. Возможным решением проблемы представляется получение структур, объединяющих две молекулы спироциклического соединения таким образом, чтобы исключить или затруднить возможность одновременного раскрытия двух циклов. Такому условию удовлетворяет структура симметричных бисспиропиранов общей формулы **1**.



Настоящая работа посвящена синтезу и описанию спектральных и фотохромных свойств новых симметричных бисспиропиранов индолинового ряда типа **1**.

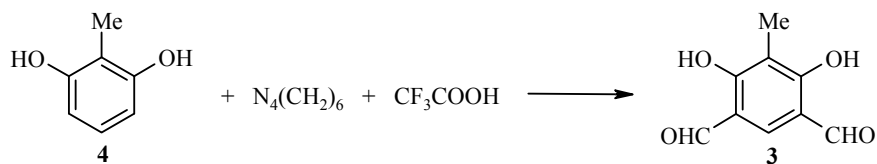
Симметричные бисспиропираны **1a-f** были получены в одну стадию взаимодействием двух эквивалентов солей *3H*-индолия **2a-f** с 4,6-дигидрокси-5-метилизофталевым альдегидом (**3**) в присутствии триэтиламина в качестве основания.



a-d $R^1 = H$, **a** $R = Me$, **b** $R = All$, **c** $R = i-Bu$, **d** $R = Pr$; **e, f** $R^1 = OMe$, **e** $R = Pr$, **f** $R = Me$

Метод синтеза изофталевого альдегида **3** с суммарным выходом 51%, включающий бромирование 2,6-диметокситолуола, обработку полученного дибромпроизводного избытком бутиллития и диметилформамидом с последующим деметилированием хлористым алюминием в нитробензоле, описан

ранее [8]. Нами предложен простой одностадийный способ получения этого альдегида с выходом 58% формилированием 2-метилрезорцина (**4**) по Даффу.



Состав каждого из полученных продуктов **1a–f** подтверждён результатами элементного анализа, а структура – данными спектров ЯМР 1H (см. экспериментальную часть).

В спектрах ЯМР 1H бисспиропиранов **1a–f** в сильном поле имеются сигналы протонов магнитно-неэквивалентных геминальных метильных групп, *N*-алкильных заместителей (Me, All, Pr, *i*-Bu) и заместителей Me, OMe пиранового, а также индолинового фрагментов соответственно, а в слабом поле – сигналы протонов, связанных с циклами указанных фрагментов.

Отличительные особенности спектров ЯМР 1H соединений **1a–f** связаны с наличием в их молекулах двух асимметрических спироуглеродных атомов. Спиропираны, два гетероциклических фрагмента которых объединены стереогенным тетраэдрическим атомом углерода, существуют в виде двух (*R*)- и (*S*)-энантиомеров, разделяемых обычно жидкостной хроматографией высокого разрешения с использованием хиральных сорбентов [9–12]. В молекулах бисспиропиранов **1a–f** присутствие второго асимметрического спироуглеродного атома приводит к увеличению числа стереоизомеров до четырёх: (*R,R*)-, (*S,S*)-, (*R,S*)- и (*S,R*)-энантиомеров. Поскольку указанные бисспиропираны содержат два одинаковых индолиновых фрагмента, (*R,S*)- и (*S,R*)-стереоизомеры имеют плоскость симметрии и являются *мезо*-формой.

Различное пространственное строение пары (*R,R*)-, (*S,S*)-энантиомеров и *мезо*-формы рассматриваемых соединений проявляется в разных значениях химических сдвигов сигналов протонов заместителей и некоторых кольцевых протонов, что особенно заметно в случае объёмных *N*-алкильных заместителей. Так, в спектрах ЯМР 1H соединений **1a,b,d,e** сигналы протонов гемдиметильных групп представляют собой шестипротонный и два трёхпротонных синглета, в спектре соединения **1c** – четыре трёхпротонных синглета, а в спектре соединения **1f** – два шестипротонных синглета. Прохиральность протонов метиленовых групп *N*- и *N''*-аллильных заместителей (соединение **1b**) и метильных групп *N*- и *N''*-*изо*-бутильных заместителей (соединение **1c**) приводит к диастереотопному расщеплению сигналов этих групп.

Как известно, в спектрах *N*-аллилзамещённых спиропиранов сигналы диастереотопных протонов метиленовой группы имеют форму двух триплетов дублета дублетов, а терминальной группы CH_2 – двух квартетов дублетов [13, 14] (рис. 1а). В случае *N,N''*-диаллилзамещённого бисспиропирана **1b** сигналы диастереотопных протонов групп CH_2 имеют вид двух двухпротонных мультиплетов в области 3.56–3.66 и 3.84–3.95 м. д., каждый из которых является суперпозицией триплета дублета дублетов (*R,R*)-, (*S,S*)-энантиомеров и *мезо*-формы. Сигналы *цис*-протонов терминальных групп CH_2 стереоизомеров представлены двумя квартетами дублетов при 5.02 и 5.04 м. д., а *транс*-протонов – квартетом дублетов в области 5.14 и 5.17 м. д. Двухпротонный мультиплет групп CH аллильных заместителей находится в области 5.77–5.90 м. д. (рис. 1б).

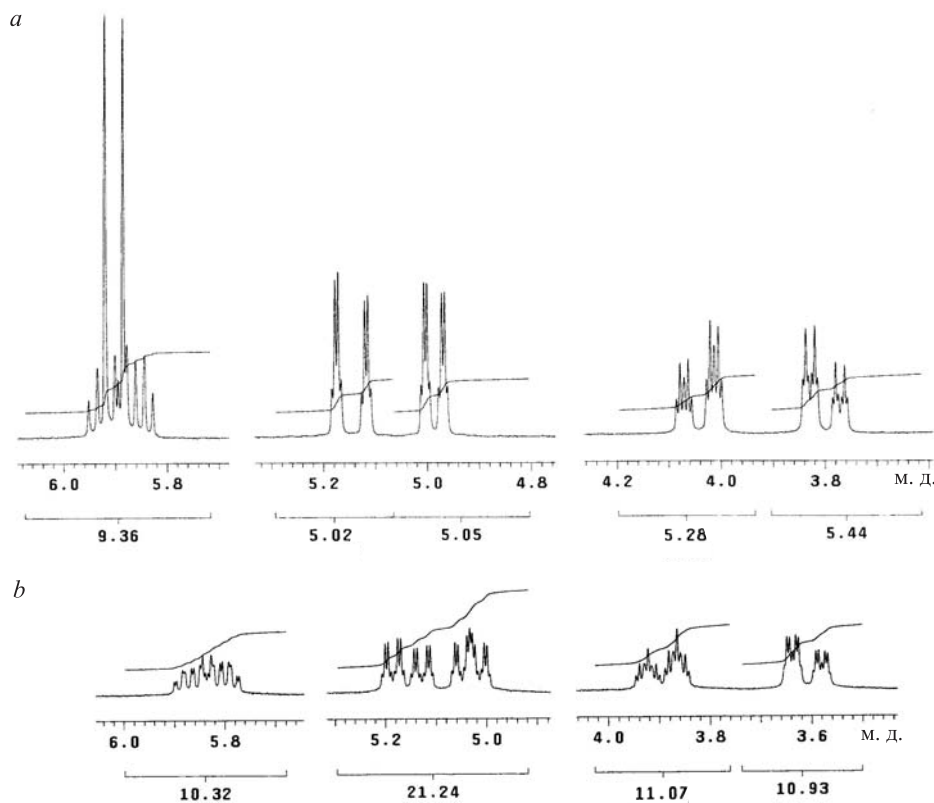


Рис. 1. Сигналы протонов аллильных групп в спектрах ЯМР ^1H *N*-аллилизамещённого спиропирана (а) [14] и бисспиропирана **1b** (b) в CDCl_3

Сигналы диастереотопных протонов метильных и метиленовой групп *N*-*изо*-бутильного заместителя спиропиранов проявляются в виде двух дублетов и двух двойных дублетов соответственно [13, 14]. Сигналы аналогичных протонов *N*- и *N''*-*изо*-бутильных заместителей бисспиропирана **1c** имеют форму четырёх трёхпротонных дублетов в области 0.88–0.91 м. д. (метильные группы) и четырёхпротонного мультиплета в области 2.85–2.88 м. д., являющегося суперпозицией двух двойных дублетов пары (*R,R*)-, (*S,S*)-энантиомеров и *мезо*-формы (метиленовые группы). Сигналы протонов групп СН имеют вид двухпротонного мультиплета в области 1.92–2.04 м. д.

Протоны индолиновых фрагментов (*R,R*)-, (*S,S*)-энантиомеров и *мезо*-формы соединений **1a–f** (H-4,4'', H-5,5'', H-6,6'' и H-7,7'') проявляются в виде двухпротонных сигналов соответствующей мультиплетности, а сигналы протонов пирановых фрагментов (H-3',7' и H-4',6') – в виде двухпротонных или двух однопротонных дублетов.

Отсутствие сигналов протонов *N*-алкильных и *гем*-диметильных групп, а также других протонов индолиновых и пирановых фрагментов в областях спектра, характерных для открытой плоской мероцианиновой формы [15–17], различные значения химических сдвигов сигналов протонов *гем*-диметильных групп, *N*- и *N''*-алкильных заместителей и некоторых кольцевых протонов бисспиропиранов свидетельствуют, что полученные соединения в растворе CDCl_3 находятся в спироциклической форме в виде смеси (*R,R*)-, (*S,S*)-энантиомеров и *мезо*-формы.

В электронных спектрах поглощения (ЭСП) циклических форм соединений **1a–f** можно выделить три области локализации максимумов полос: при 256–257 (ϵ 51470–57220), 290–315 (ϵ 13040–17560) и 340–344 нм (ϵ 6010–7510 л·моль⁻¹·см⁻¹).

Сравнение ЭСП бисспиропирана **1a** и его модельного моноаналога – 6-метилзамещённого спиробензопираниндолина **5** (таблица, рис. 2) показывает, что структура длинноволновой части этих соединений одинакова, отличие проявляется лишь в разной степени выраженности полос – в виде максимума либо плеча. Так, максимуму полосы поглощения в спектре модельного спиропирана **5** в толуоле при 297 нм соответствует плечо при 294 нм в спектре бисспиропирана **1a** и, наоборот, двум колебательным максимумам при 326 и 343 нм в спектре последнего соответствуют два плеча при 318 и 332 нм в спектре спиропирана **5**. Важное ожидаемое отличие связано с различной интенсивностью полос поглощения в спектрах соединений **5** и **1a–f**: МКЭ бисспиропиранов в 2–3 раза больше, чем у модельного спиропирана **5**.

Влияние растворителей на ЭСП бисспиропиранов проявляется в небольшом гипсохромном смещении максимумов полос поглощения при повышении полярности растворителей, в частности при переходе от толуола к ацетонитрилу эти максимумы смещаются в коротковолновую область до 2 нм (таблица).

При облучении растворов бисспиропиранов **1a–f** светом, соответствующим полосам поглощения циклических изомерных форм, наблюдается их окрашивание, сопровождающееся появлением в ЭСП длинноволновых полос поглощения с максимумами при 586–598 и 442–456 нм (таблица, рис. 3).

Аналогично в случае моноспироциклического производного **5** фотоиндуцированные спектральные изменения характеризуются появлением двух полос поглощения с максимумами при 586–590 и 396–407 нм в зависимости от полярности растворителей. Такие полосы поглощения характерны соответ-

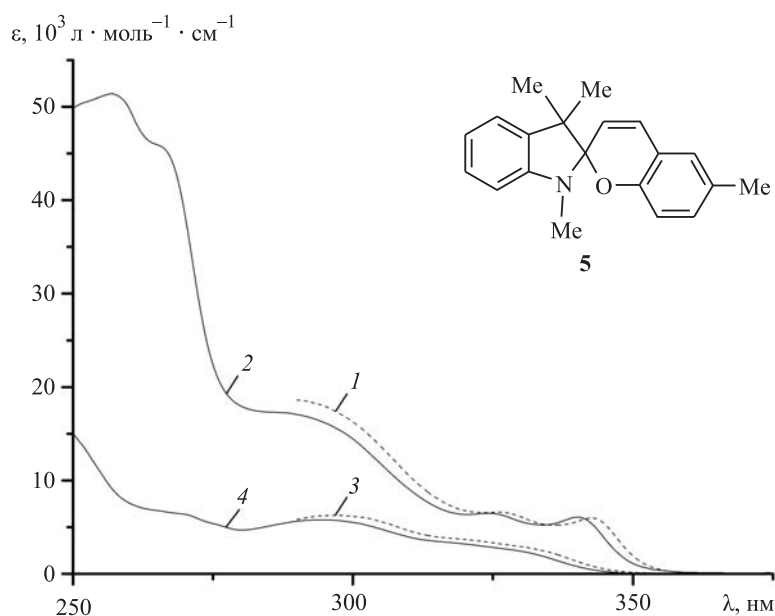


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов бисспиропирана **1a** (1, 2) и спиропирана **5** (3, 4) в толуоле (1, 3) и в ацетонитриле (2, 4)

Спектрально-кинетические характеристики соединений **1a–f**, **5**

Соединение	Толуол, 263 К				Ацетонитрил, 293 К			
	Форма А		Форма В		Форма А		Форма В	
	λ_{\max} , нм	ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	λ_{\max} , нм	τ_{263} (В), с	λ_{\max} , нм	ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	λ_{\max} , нм	τ_{293} (В), с
1a	294 пл	18150	450	21.6	257	51470	442	5.8
	326	6610	553		266 пл	45710	545 пл	
	343	6010	591		290 пл	17070	586	
			640 пл		324	6520	630 пл	
1b	327	6990	450	24.3	258	–	443	15.9
	343	6420	554		267 пл		546 пл	
			592		293 пл		587	
			645 пл		325		633 пл	
					341			
1c	293	17770	451	41.4	257	–	442	5.1
	327 пл	7480	555		266 пл		545 пл	
	343	6670	594		294 пл		587	
			645 пл		325 пл		635 пл	
1d	294	18870	450	29.4	256	–	445	6.0
	327 пл	7670	554		267 пл		549 пл	
	343	6720	594		293 пл		589	
			645 пл		325 пл		635 пл	
					341			
1e	315	13040	455	35.6	256	57220	446	6.9
	344 пл	5440	558		266 пл	48020	547 пл	
			598		315	15910	592	
			645 пл		341 пл	7510	633 пл	
1f	312	17560	456	36.3	256	55290	444	8.0
	342 пл	6970	555		266 пл	46090	546 пл	
			596		311	15500	590	
			645 пл		340 пл	6930	633 пл	
5	297	6130	407	9.4	249 пл	16610	396	2.1
	318 пл	3560	556		295	6030	586	
	332 пл	2630	590		329 пл	2730		

ственно для $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$ переходов в молекулах мероцианиновых изомеров моноспиропиранов **B** [2, 3]. Как в случае бисспиропиранов **1a–f**, так и спиропирана **5** повышение полярности растворителей вызывает гипсохромный сдвиг максимумов полос длинноволнового поглощения фотопродуктов. Наблюдаемый отрицательный сольватохромизм свидетельствует о биполярной структуре мероцианиновых изомеров спиропиранов **1a–f**, **5** [18].

Термическая реакция рециклизации, приводящая к исчезновению фотоиндуцированного окрашивания растворов бисспиропиранов **1a–f**, как и моноспиропирана **5** обеспечивает для них обратный канал фотохромного процесса. Кинетика обратных термических реакций соединений **1a–f**, **5** подчиняется моноэкспоненциальному закону и характеризуется постоянными времени 2–8 с в ацетонитриле при 293 К (рис. 4, таблица). Как и в случае моноспиропиранов индолинового ряда [19, 20], увеличение времени жизни окрашенных форм бисспиропиранов **1e, f** связано с наличием электронодонорных метокси-групп в их индолиновых фрагментах.

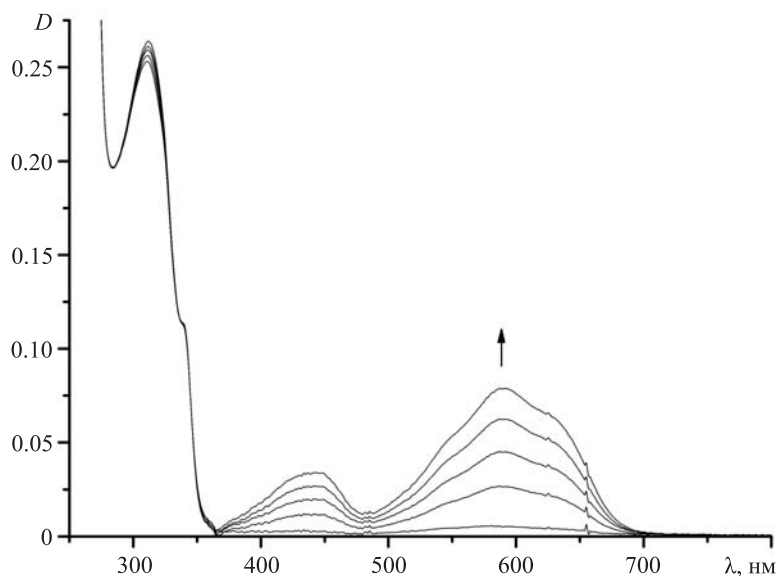


Рис. 3. Электронные спектры поглощения бисспиропирана **1f** ($c 1.6 \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹, ацетонитрил, $T 293$ К) при облучении полихроматическим светом ртутной лампы с $\lambda_{\text{обл}} < 400$ нм ($dt 3$ с)

Следствием биполярности мероцианиновых изомеров соединений **1a–f**, **5** является их дестабилизация в неполярных растворителях. Так, в толуоле при 293 К время жизни окрашенных форм **B** менее 1 с и только понижение температуры позволяет в стационарных условиях зарегистрировать поглощение мероцианиновых изомеров, время жизни которых, например, при 263 К составляет 9.4–41.4 с (таблица). Как в полярном ацетонитриле, так и слабополярном толуоле скорость обесцвечивания растворов бисспиропиранов **1a–f** меньше, чем спиропирана **5**. Вероятно, это связано со стерической

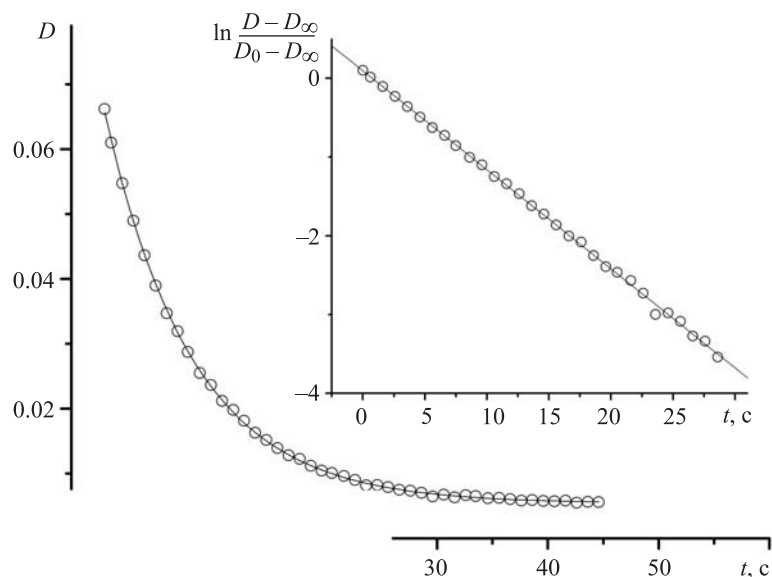


Рис. 4. Кинетическая кривая ($\lambda_{\text{набл}} 590$ нм) термической реакции обесцвечивания бисспиропирана **1f** ($c 1.6 \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹, $T 293$ К) в ацетонитриле и соответствующая ей логарифмическая анаморфоза во вставке

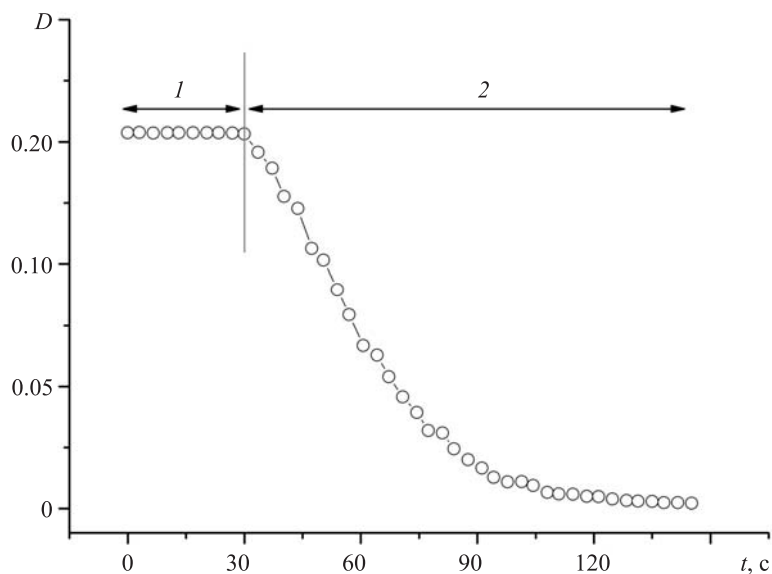


Рис. 5. Кинетическая кривая, зарегистрированная в максимуме полосы поглощения окрашенной формы бисспиропирана **1f** (c 2.4×10^{-5} моль·л⁻¹, T 253 К) при 596 нм в толуоле, в ходе (1) термической реакции обесцвечивания и (2) фотохимической реакции обесцвечивания при облучении светом 578 нм

перегруженностью мероцианиновых изомеров бисспиропиранов, по сравнению с открытой формой спиропирана **5**, увеличивающей значение активационных барьеров реакций *цис-транс*-изомеризации в процессе термической рециклиации.

Наряду с термической реакцией рециклиации, у бисспиропиранов **1a–f** обнаружена также обратная фотореакция. При понижении температуры, когда термическая реакция существенно замедляется, облучение в полосе поглощения мероцианиновых изомеров видимым светом приводит к обесцвечиванию предварительно окрашенных УФ излучением растворов, сопровождающемуся восстановлением исходных (до УФ облучения) спектров поглощения циклических форм бисспиропиранов. Так, в частности для предварительно окрашенного УФ излучением раствора соединения **1f** на рис. 5 представлена зависимость оптической плотности в максимуме полосы поглощения окрашенной формы при 253 К, демонстрирующая практическое отсутствие термической реакции рециклиации при пониженной температуре и в то же время полное обесцвечивание при облучении светом 578 нм.

Таким образом, полученные симметричные бисспиропираны при сохранении основных спектрально-кинетических характеристик фотохромных превращений показывают в 2–3 раза более высокие значения молярного коэффициента экстинкции циклических изомерных форм по сравнению с моноспироциклическими производными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на спектрометре Varian Unity-300 (300 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт – остаточные протоны растворителя. Электронные спектры поглощения и кинетические кривые термических реакций рециклиации исследуемых соединений при 293 К зарегистрированы на спектрофотометре Agilent 8453 с приставкой

для термостатирования образцов, а при 263 К – на оптоволоконном спектрофотометре Ocean Optics HR4000 с использованием Quantum Northwest qPod в качестве термостата. Фотолиз растворов осуществлён системой Newport на основе ртутной лампы мощностью 200 Вт с набором интерференционных светофильтров. Для приготовления растворов использовали ацетонитрил спектральной степени чистоты (фирмы Aldrich). Элементный анализ проведён на CHN-анализаторе KOVO. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius.

Соли 3*H*-индолия **2a–f** [21, 22] и спиропиран **5** [23] получены по указанным методикам.

Диспиро[индолин-2,2'-пирано[3,2-*g*]хромен-8',2''-индолины] 1a–f (общая методика). К кипящей смеси 2 ммоль соли **2a–f**, 0.18 г (1 ммоль) альдегида **3** и 12 мл 2-PrOH в течение 30 мин прибавляют по каплям смесь 0.28 мл (2 ммоль) Et₃N и 3 мл 2-PrOH. Реакционную смесь кипятят в течение 6 ч, растворитель упаривают, остаток очищают колоночной хроматографией на Al₂O₃ (элюент бензол) и перекристаллизовывают.

1,1'',3,3,3'',3''',10'-Гептаметилдиспиро[индолин-2,2'(2*H*,8*H*)-пирано[3,2-*g*]хромен-8',2''-индолин] (1a). Выход 0.21 г (43%), бледно-розовые кристаллы, т. пл. 172.5–174 °С (гептан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.15 (6H, с), 1.24 (3H, с) и 1.25 (3H, с, 3,3''-(CH₃)₂); 1.57 (3H, с, 10'-CH₃); 2.66 (3H, с) и 2.67 (3H, с, 1,1''-CH₃); 5.51 (2H, д, *J* = 10.2, H-3',7'); 6.47 (2H, д, *J* = 7.7, H-7,7''); 6.62 (1H, с, H-5'); 6.75 (2H, д, *J* = 10.2, H-4',6'); 6.81 (2H, д, т, *J* = 7.4, *J* = 1.0, H-5,5''); 7.03 (2H, д, д, *J* = 7.3, *J* = 1.3, H-4,4''); 7.13 (2H, д, т, *J* = 7.6, *J* = 1.3, H-6,6''). Найдено, %: С 80.64; Н 7.07; N 5.82. C₃₃H₃₄N₂O₂. Вычислено, %: С 80.78; Н 6.98; N 5.71.

1,1''-Диаллил-3,3,3'',3''',10'-пентаметилдиспиро[индолин-2,2'(2*H*,8*H*)-пирано[3,2-*g*]хромен-8',2''-индолин] (1b). Выход 0.25 г (46%), бледно-коричневые кристаллы, т. пл. 182–183 °С (гептан–толуол, 2:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.17 (6H, с), 1.30 (3H, с) и 1.32 (3H, с, 3,3''-(CH₃)₂); 1.64 (3H, с, 10'-CH₃); 3.56–3.66 (2H, м) и 3.84–3.95 (2H, м, 1,1''-CH₂CH=CH₂); 5.02 (1H, к, д, *J* = 10.3, *J* = 1.8) и 5.04 (1H, к, д, *J* = 10.3, *J* = 1.8, 1,1''-CH₂CH=CH₂); 5.14 (1H, к, д, *J* = 17.2, *J* = 1.9) и 5.17 (1H, к, д, *J* = 17.2, *J* = 1.9, 1,1''-CH₂CH=CH₂); 5.50 (1H, д, *J* = 10.2) и 5.51 (1H, д, *J* = 10.2, H-3',7'); 5.77–5.90 (2H, м, 1,1''-CH₂CH=CH₂); 6.49 (2H, д, *J* = 7.7, H-7,7''); 6.59 (1H, с, H-5'); 6.72 (2H, д, *J* = 10.2, H-4',6'); 6.79 (2H, д, т, *J* = 7.4, *J* = 1.0, H-5,5''); 7.03 (2H, д, д, *J* = 7.3, *J* = 1.3, H-4,4''); 7.09 (2H, д, т, *J* = 7.6, *J* = 1.3, H-6,6''). Найдено, %: С 82.05; Н 6.99; N 5.06. C₃₇H₃₈N₂O₂. Вычислено, %: С 81.89; Н 7.06; N 5.16.

1,1''-Ди-изо-бутил-3,3,3'',3''',10'-пентаметилдиспиро[индолин-2,2'(2*H*,8*H*)-пирано[3,2-*g*]хромен-8',2''-индолин] (1c). Выход 0.18 г (32%), бледно-жёлтые кристаллы, т. пл. 171–173 °С (гептан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.88 (3H, д, *J* = 6.6); 0.89 (3H, д, *J* = 6.6); 0.90 (3H, д, *J* = 6.6) и 0.91 (3H, д, *J* = 6.6, 1,1''-CH₂CH(CH₃)₂); 1.16 (3H, с); 1.17 (3H, с); 1.22 (3H, с) и 1.24 (3H, с, 3,3''-(CH₃)₂); 1.56 (3H, с, 10'-CH₃); 1.92–2.04 (2H, м, 1,1''-CH₂CHMe₂); 2.85–2.88 (4H, м, 1,1''-CH₂CHMe₂); 5.50 (1H, д, *J* = 10.2) и 5.51 (1H, д, *J* = 10.2, H-3',7'); 6.47 (2H, д, *J* = 7.7, H-7,7''); 6.57 (1H, с, H-5'); 6.68 (1H, д, *J* = 10.2) и 6.69 (1H, д, *J* = 10.2, H-4',6'); 6.76 (2H, д, т, *J* = 7.4, *J* = 1.0, H-5,5''); 6.99–7.03 (2H, м, H-4,4''); 7.10 (2H, д, т, *J* = 7.6, *J* = 1.3, H-6,6''). Найдено, %: С 81.60; Н 8.15; N 4.66. C₃₉H₄₆N₂O₂. Вычислено, %: С 81.49; Н 8.07; N 4.87.

3,3,3'',3''',10'-Пентаметил-1,1''-дипропилдиспиро[индолин-2,2'(2*H*,8*H*)-пирано[3,2-*g*]хромен-8',2''-индолин] (1d). Выход 0.22 г (40%), бледно-розовые кристаллы, т. пл. 199–200 °С (гептан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.85 (3H, т, *J* = 7.4) и 0.86 (3H, т, *J* = 7.4, 1,1''-CH₂CH₂CH₃); 1.14 (6H, с), 1.23 (3H, с) и 1.24 (3H, с, 3,3''-(CH₃)₂); 1.44–1.69 (7H, м, 1,1''-CH₂CH₂CH₃, 10'-CH₃); 2.97–3.20 (4H, м, 1,1''-CH₂CH₂CH₃); 5.50 (2H, д, *J* = 10.2, H-3',7'); 6.48 (2H, д, *J* = 7.7, H-7,7''); 6.59 (1H, с, H-5'); 6.71 (2H, д, *J* = 10.2, H-4',6'); 6.76 (2H, д, т, *J* = 7.4, *J* = 1.0, H-5,5''); 7.02 (2H, д, д, *J* = 7.3, *J* = 1.2, H-4,4''); 7.11 (2H, д, т, *J* = 7.6, *J* = 1.3, H-6,6''). Найдено, %: С 81.43; Н 7.62; N 5.03. C₃₇H₄₂N₂O₂. Вычислено, %: С 81.28; Н 7.74; N 5.12.

3,3,3",3",10'-Пентаметил-5,5"-диметокси-1,1"-дипропилдиспиро[индолин-2,2'(2*H*,8*H*)-пирано[3,2-*g*]хромен-8',2"-индолин] (1e). Выход 0.24 г (39%), бледно-коричневые кристаллы, т. пл. 188–189 °С (гептан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.84 (3H, т, *J* = 7.4) и 0.85 (3H, т, *J* = 7.4, 1,1"-CH₂CH₂CH₃); 1.14 (6H, с), 1.20 (3H, с) и 1.21 (3H, с, 3,3"-(CH₃)₂); 1.47–1.71 (7H, м, 1,1"-CH₂CH₂CH₃, 10'-CH₃); 2.90–3.13 (4H, м, 1,1"-CH₂CH₂CH₃); 3.77 (6H, с, 5,5"-OCH₃); 5.48 (2H, д, *J* = 10.2, H-3',7'); 6.37 (2H, д, *J* = 8.2, H-7,7"); 6.57 (1H, с, H-5'); 6.61–6.66 (4H, м, H-4,6,4",6"); 6.68 (2H, д, *J* = 10.2, H-4',6'). Найдено, %: С 77.32; Н 7.47; N 4.70. C₃₉H₄₆N₂O₄. Вычислено, %: С 77.20; Н 7.64; N 4.62.

1,1",3,3,3",3",10'-Гептаметил-5,5"-диметоксидиспиро[индолин-2,2'(2*H*,8*H*)-пирано[3,2-*g*]хромен-8',2"-индолин] (1f). Выход 0.24 г (44%), бледно-жёлтые кристаллы, т. пл. 203–204 °С (гептан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.15 (6H, с); 1.22 (3H, с); 1.23 (3H, с, 3,3"-(CH₃)₂); 1.57 (3H, с, 10'-CH₃); 2.60 (3H, с) и 2.61 (3H, с, 1,1"-CH₃); 3.78 (6H, с, 5,5"-OCH₃); 5.50 (2H, д, *J* = 10.2, H-3',7'); 6.36–6.39 (2H, м, H-7,7"); 6.60 (1H, с, H-5'); 6.64–6.68 (4H, м, H-4,6,4",6"); 6.74 (2H, д, *J* = 10.2, H-4',6'). Найдено, %: С 76.50; Н 6.78; N 5.01. C₃₅H₃₈N₂O₄. Вычислено, %: С 76.34; Н 6.96; N 5.09.

4,6-Дигидрокси-5-метилизофталевый альдегид (3). Смесь 2.23 г (18 ммоль) 2-метилрезорцина (4), 5.61 г (40 ммоль) гексаметилентетрамина и 25 мл трифторуксусной кислоты кипятят в инертной атмосфере в течение 6 ч, далее охлаждают и прибавляют смесь 25 мл конц. HCl и 30 мл H₂O. Реакционную смесь выливают в 250 мл воды и выдерживают в течение 12 ч при комнатной температуре, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из смеси PhMe–2-PrOH, 1:2. Выход 1.88 г (58%), бледно-коричневые кристаллы, т. пл. 185–186 °С (т. пл. 181.5–183 °С [8]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.11 (3H, с, 5-CH₃); 7.68 (1H, с, 2-H); 9.76 (2H, с, 1,3-CHO); 12.01 (2H, с, 4,6-OH). Найдено, %: С 60.09; Н 4.41. C₉H₈O₄. Вычислено, %: С 60.00; Н 4.48.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы, госконтракт П2435), Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-3233.2010.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-03-00813).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. Н. Халанский, Ю. С. Алексеенко, Б. С. Лукьянов, Г. С. Бородкин, С. О. Безуглый, *XTC*, 1172 (2012).
2. *Photochromism. Molecules and System*, D. H. Durr, H. Bouas-Laurent (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 1068.
3. R. C. Bertelson, in *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, J. C. Crano, R. J. Guglielmetti (Eds.), Plenum Press, New York, 1999, vol. 1, p. 11–83.
4. V. I. Minkin, *Chem. Rev.*, **104**, 2751 (2004).
5. В. И. Минкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 673 (2008).
6. G. Bercovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.*, **100**, 1741 (2000).
7. V. Z. Shirinian, S. O. Besugliy, A. V. Metelitsa, M. M. Krayushkin, D. M. Nikalin, V. I. Minkin, *J. Photochem. Photobiol., A*, **189**, 161 (2007).
8. L. R. Worden, K. D. Kaufman, P. J. Smith, G. N. Widiger, *J. Chem. Soc. C*, 227 (1970).
9. B. Stephan, A. Mannschreck, N. A. Voloshin, N. V. Volbushko, V. I. Minkin, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 6335 (1990).
10. A. Leiminer, B. Stephan, A. Mannschreck, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **246**, 215 (1994).

11. R. Kiesswetter, N. Pustet, F. Brandl, A. Mannschreck, *Tetrahedron: Asymmetry*, **10**, 4677 (1999).
12. L. Loncar-Tomaskovic, K. Lorenz, A. Hergold-Brundic, D. Mrvos-Sermec, A. Nagl, M. Mintas, A. Mannschreck, *Chirality*, **11**, 363 (1999).
13. Н. А. Волошин, Е. Б. Гаева, А. В. Чернышев, А. В. Метелица, В. И. Минкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 156 (2009).
14. Н. А. Волошин, А. В. Чернышев, А. В. Метелица, В. И. Минкин, *ХГС*, 1055 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 865 (2011).]
15. J. Hobley, V. Malatesta, R. Millini, L. Montanari, W. O. N. Parker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3259 (1999).
16. J. Hobley, V. Malatesta, W. Giroladini, W. Stringo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 53 (2000).
17. J. Hobley, V. Malatesta, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 57 (2000).
18. L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, P. W. Jenkins, L. L. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2443 (1965).
19. Н. А. Волошин, С. О. Безуглый, А. В. Метелица, Е. В. Соловьева, К. Н. Шепеленко, В. И. Минкин, *ХГС*, 561 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 525 (2012).]
20. А. В. Чернышев, И. В. Дороган, Н. А. Волошин, А. В. Метелица, В. И. Минкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 447 (2011).
21. D. Shragina, F. Buchgoltz, S. Yitzchaik, V. Krongauz, *Liq. Cryst.*, **7**, 643 (1990).
22. E. Pottier, M. Sergent, R. Phan Tan Luu, R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **101**, 719 (1992).
23. A. Hinnen, C. Audic, R. Gautron, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2066 (1968).

^a Южный научный центр РАН,
пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344006, Россия
e-mail: ssc-ras@ssc-ras.ru

Поступило 5.07.2011
После доработки 29.01.2012

^b Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Южного федерального университета,
пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: photo@ipoc.rsu.ru