

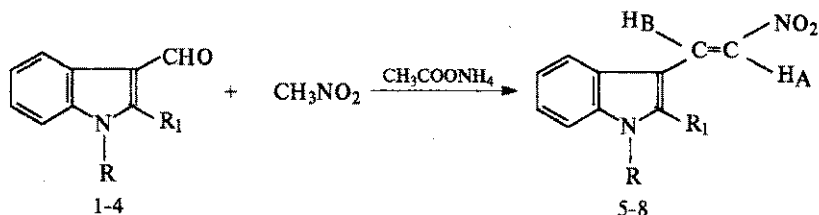
## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 2-ИНДОЛИЛ-1-НИТРОЭТЕНОВ

Известно, что индольные соединения являются потенциальными носителями биологической активности [1, 2]; многие из них (индопан, диазолин, мексамин, пиндалол и др.) применяются в качестве лекарственных препаратов [3, 4].

Удобными синтонами для синтеза индолсодержащих веществ могут стать индолилнитроэтены.

Нами осуществлен синтез представителей этого ряда, и спектральными методами охарактеризовано строение ранее полученных (5, 6, 8) [5, 6, 7] и вновь синтезированного нитроэтенов (7).

Реакции индольных альдегидов (1-4) с нитрометаном протекают при температуре 95-97°C в присутствии ацетата аммония.



R<sup>1</sup>=H: R=H (1,5), CH<sub>3</sub> (2,6), CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (3,7); R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R=H (4,8)

Продукты (5-8) выделены с хорошими выходами (60-70 %); они представляют собой желтые, зеленоватые или кирпичного цвета вещества с четкими температурами плавления. Частично описанные в литературе спектральные характеристики соединений (5, 6) и наши собственные данные систематизированы в таблице.

Известно [8, 9], что N-незамещенные и N-замещенные индолилнитроалкены, в том числе соединения (5, 6) имеют строение внутренних нитрониевых солей. В ИК спектрах соединений (7, 8) также отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний ковалентной нитрогруппы и обнаружены интенсивные полосы поглощения ионизированной нитрогруппы (1300-1310, 1265, 1275 см<sup>-1</sup>), а также сопряженных двойных связей C=C и C=N (1610 1625 см<sup>-1</sup>).

ИК спектр модельного 2-фенил-1-нитроэтена в отличие от индолилнитроэтенов (5-8) содержит полосы поглощения кратной

Выходы, температуры плавления и спектральные характеристики индолилнитроэтанов (5-8)

№ соед.	Т.пл., °С	Выход, %	ИК <sup>а)</sup> спектр, $\nu$ , см <sup>-1</sup>			Спектры ПМР, $\delta$ , м.д., CDCl <sub>3</sub>			УФ спектр, CH <sub>3</sub> CN	
			NO <sub>2</sub>	C=N	C=C	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	R-Ind	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon$
5	168-170	70	1310	1620,	1480	8.30д	7.80д	7.22, 7.55	221	21700
			1240			J <sub>Н<sub>А</sub>Н<sub>В</sub></sub> 14 Гц			8.02 (CH)	277
6	160-161	70	1310	1625,	1495	8.76д	8.24д	7.30, 7.41,	223	19100
			1260			J <sub>Н<sub>А</sub>Н<sub>В</sub></sub> 13,5 Гц			7.94 (CH)	280
7	122-123	60	1310	1625,	1500	8.13д	7.61д	7.19, 7.38,	228	16600
			1265			J <sub>Н<sub>А</sub>Н<sub>В</sub></sub> 14 Гц			7.43 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	279
8	195-196	60	1300	1610,	1480	8.38	7.96	7.27,	220	60500
			1275			J <sub>Н<sub>А</sub>Н<sub>В</sub></sub> 13 Гц			7.60(CH)	276
			1530	1640		8.2	7.58		227	8100
$\begin{array}{c} \text{H}_B \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NO}_2 \text{ } ^b) \\ \diagup \\ \text{H}_A \end{array}$			1343			J <sub>Н<sub>А</sub>Н<sub>В</sub></sub> 14 Гц			309	17200

Примечание: а) спектр ПМР соединения (8) снят в d<sub>6</sub>-диметилсульфоксиде, а ИК спектр - в таблетке KBr;  
 б) ИК, УФ и ПМР спектры модельного 2-фенил-1-нитроэтена взяты из работ [15, 16].

связи ( $1640 \text{ см}^{-1}$ ), а также ковалентно связанной сопряженной нитрогруппы ( $1530 \text{ см}^{-1}$  и  $1343 \text{ см}^{-1}$ ).

Анализ этих данных даёт основание считать, что молекулы индолилнитроэтен (7, 8) так же, как и соединений (5, 6), представляют собой высокополяризованную систему, для которой достаточно велик вклад дипольной структуры. Такой вывод подтверждается и данными УФ спектров. Так, в электронном спектре соединения (7) присутствует длинноволновый максимум при  $\lambda_{\text{макс}} 397 \text{ нм}$  ( $\epsilon 17900$ ), обусловленный сопряжением нитрогруппы с  $\pi$ -электронами и неподеленной электронной парой гетероатома индольного цикла.

Ранее [10, 11] на основании численных значений химических сдвигов вицинальных олефиновых протонов  $H_A$  и  $H_B$  в 2-индолил-1-нитроэтене (5) и величины константы спин-спинового взаимодействия ( $13,8 \text{ Гц}$ ) установлена его транс-конфигурация. В спектрах ПМР полученных нами соединений (5-8) протоны  $H_A$  и  $H_B$  образуют систему АВ типа с константами спин-спинового взаимодействия  $13-14 \text{ Гц}$ . Следовательно, молекулы индолилнитроэтен (5-8), как и большинство известных арил(алкил)нитроалкенов, существуют в виде Е-изомеров.

Итак, в результате выполненного исследования осуществлен синтез нового представителя ряда индолилнитроэтен, спектральными методами установлена Е-конфигурация их молекул и показано, что в отличие от  $\beta$ -нитростирола они существуют в виде дипольных структур.

### Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрометре UR-20 и ИКС-29 в хлороформе и в таблетке KBr. Спектры ПМР сняты на приборе TESLA-487 С ( $80 \text{ МГц}$ ) в d-хлороформе и  $d_6$ -диметилсульфоксиде, внешний стандарт ГМДС с точностью  $\pm 0,5 \text{ Гц}$ . Электронные спектры измерены на спектрофотометре Specord M-40, растворитель ацетонитрил.

3-Формилиндол получен по прописи [12], для получения замещенных индольных альдегидов (2), (3) и (4) использовали методики [13], [14], [7] соответственно.

**2-Индолил-1-нитроэтен (5-8).** В колбу, снабженную обратным холодильником и термометром, вносили 0.1 моль соответствующего 3-формилиндола, 3.85 г (0.05 моль) ацетата аммония и 50 мл нитрометана. Смесь нагревали при температуре  $95-97^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. Затем реакционную массу охлаждали, а образовавшийся кристаллический продукт отфильтровали и выделяли 2-(индол-3-ил)-1-нитроэтен (5-8).  
**2-(Индол-3-ил)-1-нитроэтен (5).** Выход 60%. Т. пл.  $168-170^\circ\text{C}$  (из метанола). Лит. т. пл.  $171-172^\circ\text{C}$  [5]. Найдено, %: С 63.94, 63.87; Н 4.52, 4.48; N 14.99, 14.95.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 63.83; Н 4.26; N 14.89.

**2-(N-Метилиндол-3-ил)-1-нитроэтен (6).** Выход 70%. Т. пл. 160-161°C (из метанола). Лит. т. пл. 160-161°C [6]. Найдено, %: С 65.50, 65.54; Н 5.36, 5.32; N 13.68, 13.68.  $C_{11}H_{10}N_2O_2$ . Вычислено, %: С 65.35; Н 4.95; N 13.86.

**2-(N-Бензилиндол-3-ил)-1-нитроэтен (7).** Выход 60%. Т.пл. 122-123°C (из метанола). Найдено, %: С 73.50, 73.46; Н 5.47, 5.47; N 10.13, 10.14.  $C_{17}H_{14}N_2O_2$ . Вычислено, %: С 73.38; Н 5.04; N 10.07.

**2-(2-Метилиндол-3-ил)-1-нитроэтен (8).** Выход 60%. Т.пл. 195-196°C (из метанола). Лит. т.пл. 197°C [7]. Найдено, %: С 65.48, 65.50; Н 5.18, 5.23; N 13.70, 13.71.  $C_{11}H_{10}N_2O_2$ . Вычислено, %: С 65.35; Н 4.95; N 13.86.

### Библиография

1. Ерышев Б.Я., Сумкевич Н.М., Суворов Н.Н. // ХГС. 1985. № 4. С. 519-521.
2. Рубан Е.Л., Вербина Н.М., Бутенко С.А., Озолинь Г.К., Зарин Д.Г. Биосинтез аминокислот микроорганизмами. М.: Наука. 1968. 262 с.
3. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Харьков: Торсинг, 1997. Т. 1. С. 292.
4. Эрина Е.В., Мегремишвили Г.И., Пушкарь Ф.Т. // Кардиология. 1979. № 3. С. 46-51.
5. Jong E. // J. Chem. Soc. 1958. N 10. P. 3493-3496.
6. Buchi G., Mak Ch.-P. // J. Org. Chem. 1977. Vol. 42. N 10. P. 1784-1786.
7. Jackson A.H., Smith A.E. // J. Chem. Soc. 1964. Suppl.1 N 1. P. 5510-5517.
8. Sausen G.N., Engelhardt V.A., Middleton W.J. // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. N 11. P. 2815-2822.
9. Heinzelman R.V., Anthony W.C., Lyttle D.A., Szmuskovicz J. // J. Org. Chem. 1960. Vol. 25. N 9. P. 1548-1558.
10. Костюченко Н.П., Шальгина О.Д., Виноград Л.Х., Шейнкер Ю.Н. // ХГС. 1974. № 1. С. 86-89.
11. Бахмутов В.И., Кочетков К.А., Бурмистров В.А., Бабиевский К.К., Беликов В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 7. С. 1650-1652.
12. Smith J. // J. Chem. Soc. 1954. N 11. P. 3842-3851.
13. Родионов В.М., Веселовский Т.К. // ЖОХ. 1950. Т. 20. № 12. С. 2202-2212.
14. Kalir A., Szara S. // J. Med. Chem. 1966. Vol. 9. N 5. P. 341-344.
15. Паперно Т.Я., Перекалин В.В., Сопова А.С. // Ж.прикл.спектр. 1973. Т. 19. Вып. 4. С. 649-653.
16. Перекалин В.В., Сопова А.С., Липина Э.С. Непредельные нитросоединения. М.: Химия, Ленинградское отделение, 1966. 452 с.