

РЕАКЦИИ *гем*-АЦИЛНИТРОЭТЕНОВ ИНДОЛЬНОГО РЯДА С СН-КИСЛОТАМИ

Повернинова Т.О., Абоскалова Н.И., Фельгендлер А.В., Бахарева С.В., Берестовицкая В.М.

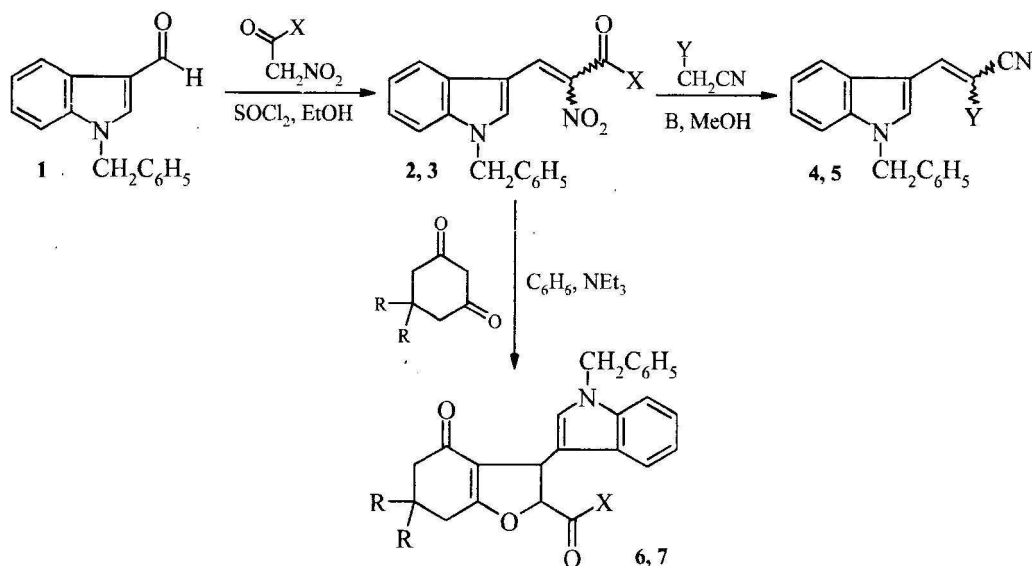
*Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена,
191186, г. Санкт-Петербург, наб.р.Мойки, д.48, chemis@herzen.spb.ru*

Замещенные индола распространены в природе и обладают разного вида биологической активностью. Успешно внедрены в медицинскую практику и широко используются многие лекарственные препараты индольного ряда – кавинтон, индопан, резерпин, диазолин, мексамин, тимоген и другие [1].

Интерес к 1-ацил-2-индолил-1-нитроэтанам связан с высокой реакционной способностью нитроенкетонеров [2, 3] и возможностью конструирования на их основе индолсодержащих α -аминокетонеров, α - и γ -аминокислот и других веществ с практически полезными свойствами, а также таких гетероциклических структур, как 1,2,3-триазол, пиразол и другие.

Нами осуществлен синтез 1-ацил-1-нитроэтанов индольного ряда прямым алкенилированием нитроацетона и нитроацетофенона 1-бензил-3-формилиндолом (**1**) в условиях кислотного катализа (в этаноле при 18–20°C в присутствии тионилхлорида или хлорокиси фосфора); выходы соединений (**2**, **3**) составляют 80–85%.

Комплексный анализ спектральных характеристик (методы ЯМР ^1H , УФ и ИК спектроскопии) синтезированных *гем*-ацилнитроэтанов позволил сделать заключение об особенностях их строения. Установлено, что в D-хлороформе *гем*-бензоилнитроэтан (**3**) имеет E-конфигурацию, а *гем*-ацетилнитроэтан (**2**) существует в виде смеси Z и E изомеров (3:2). Длинноволновые полосы поглощения в УФ спектрах (λ_{max} 366–429 нм, ϵ 16000–20000) свидетельствуют о высокой поляризации систем, связанной со значительным вкладом в их строение биполярных форм: для Z-изомера реализуется наиболее эффективное взаимодействие неподеленной электронной пары азота индольного цикла и кратной связи с карбонильной, а для E-формы – с нитрогруппами.



X = Me (**2**), Ph (**3**), Y = CN (**4**), COOMe (**5**); X = Ph: R = H (**6**), Me (**7**)

Впервые исследованные реакции нитроенкетонеров индольного ряда (**2**, **3**) с цианосодержащими СН-кислотами – малондинитрилом и циануксусным эфиром протекают так же, как и для ароматических аналогов [4], по кратной C=C связи с дальнейшим выбросом в присутствии основания ацилнитрометильных анионов. Строение продуктов переалкенилирования (**4**, **5**) доказано встречными синтезами.

Реакция с высокоенолизирующимися циклическими β -дикетонами – дигидрорезорцином и димедоном осуществлена на примере *гем*-бензоилнитроэтена (**3**). Показано, что взаимодействие протекает в абсолютном бензоле в присутствии триэтиламина при комнатной температуре и приводит к продуктам гетероциклизационно-замещенным гексагидробензофурана (**6**, **7**). По-видимому, в этом случае происходит отщепление HNO_2 от первоначально образующихся аддуктов Михаэля (енольная форма). Структуры соединений (**6**, **7**) подтверждены методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии.

- [1] Машковский М.Д. Лекарственные средства // Изд. 14. М.:ООО Изд. Новая волна, 2002, Т. 1, 2.
[2] Фельгендлер А.В., Абоскалова Н.И., Берестовицкая В.М. // *ЖОХ*, 2000, 70, (7), 1158–1164.
[3] Бахарева С.В., Берестовицкая В.М., Абоскалова Н.И. // *ЖОХ*, 2001, Т. 71, (9), 1577–1578.
[4] Абоскалова Н.И., Фельгендлер А.В., Шеремет Е.А. и др. // *ЖОрХ*, 2003, 39, (5), 790–792.