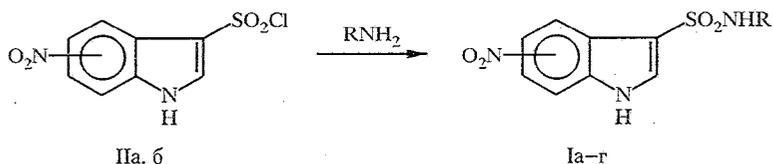


В. Н. Буянов, В. Е. Жигачев, Н. Н. Суворов

### СИНТЕЗ СУЛЬФАМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛА

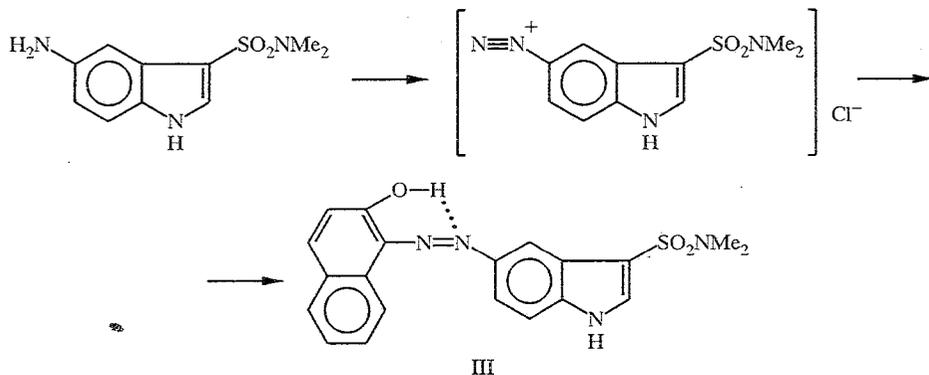
Описан препаративный метод синтеза индолсодержащих сульфамидов реакцией 3-индолсульфохлоридов с некоторыми аминами.

С целью поиска путей синтеза сульфамидов индольного ряда, аналогов известных сульфаниламидных препаратов [1], разработан удобный метод получения 3-N-(2-диэтиламиноэтил)сульфамидо-5- и -6-нитроиндолов (Ia,б), 4-(5-нитроиндол-3-сульфонил)сульфаниламида (Iв) и 4-(6-нитроиндол-3-сульфонил)сульфаниламида (Iг) из 5- и 6-нитроиндолсульфо-хлоридов (IIa,б), описанных ранее [2], взаимодействием с 1-амино-2-(N,N-диэтиламино)этаном и сульфаниламидом соответственно.



В ИК спектрах сульфамидов Ia—г имеются характеристические полосы поглощения валентных колебаний группы NH индольного ядра в области 3390...3250  $\text{см}^{-1}$  и группы  $\text{NO}_2$  в области 1540...1520 и 1350...1320  $\text{см}^{-1}$ .

Известно, что некоторые азокрасители на основе сульфокислот индола с сульфогруппой в бензольном ядре оказались светостойкими красителями для крашения как натуральных, так и синтетических волокон [3]. В этой связи нами осуществлен синтез 3-N,N-диметилсульфамидо-5-(2-гидрокси-1-азо-нафтил)индола (III) диазотированием 3-N,N-диметилсульфамидо-5-аминоиндола [2] и последующим сочетанием полученной соли диазония со щелочным раствором  $\beta$ -нафтола.



В ИК спектре азосоединения III проявляются валентные колебания гидроксильной группы в области 3350  $\text{см}^{-1}$ , группы NH индольного ядра — в области 3250  $\text{см}^{-1}$ , азогруппы — в области 1580  $\text{см}^{-1}$ , а сульфамидная группа проявляется в области 1380, 1150  $\text{см}^{-1}$ .

В масс-спектре соединения III имеется интенсивный пик молекулярного иона M 394, а его дальнейшая фрагментация полностью согласуется с предлагаемой структурой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, УФ спектры — на спектрофотометре Spesord в спирте, спектры ПМР — на спектрометре Bruker WP-200 SY в ДМСО- $D_6$  (внутренний стандарт TMS), масс-спектры — на приборе Varian MAT-311 A, ионизирующее напряжение 70 эВ, ток эмиссии катода 1 мА, ускоряющее напряжение 3 кВ. Температура испарения проб от 30 до 300 °С в линейно-программированном режиме. Контроль за ходом реакции и чистотой соединений проводили ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

Данные элементного анализа соединений Ia—г, III на С, Н, N соответствуют вычисленным, также как и молекулярные массы, определенные масс-спектрально.

3-N-(2'-Диэтиламиноэтил)сульфамидо-5-нитроиндол (Ia,  $C_{14}H_{20}N_4O_4S$ ). К суспензии 1,3 г (5 ммоль) 5-нитро-3-индолсульфохлорида Ia в 30 мл хлороформа при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляют 0,6 мл (5 ммоль) 1-амино-2-(N,N-диэтиламино)этана и полученную смесь выдерживают при этой температуре 24 ч. Реакционную массу упаривают до 1/3 первоначального объема, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 50 мл петролейного эфира ( $T_{кип}$  40...70 °С) и сушат.  $T_{пл}$  215...217 °С (из спирта), выход 1,5 г (88%). ИК спектр: 3280, 3130 (NH), 1530 ( $NO_2$ ), 1380, 1150  $cm^{-1}$  ( $-SO_2N=$ ). УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 210 (4,02), 258 (4,09), 344 нм (3,17). Спектр ПМР: 11,77 (с, 1-H), 8,22 (2-H), 8,79 (с, 4-H), 8,15 (д, 6-H), 7,72 (д, 7-H), 2,91 (т, 1- $CH_2$ ), 2,56 (т, 2- $CH_2$ ), 2,51 (к,  $CH_2$ ), 0,9 м. д. (т,  $CH_3$ ),  $J_{6,7} = 9,14$  Гц,  $J_{4,6} = 2,14$  Гц,  $J_{2-CH_2,3-CH_2} = 7,3$  Гц,  $J_{CH_2,CH_3} = 6,95$  Гц. Найдено:  $M^+$  340. Вычислено: M 340.

3-N-(2-Диэтиламиноэтил)сульфамидо-6-нитроиндол (Iб,  $C_{14}H_{20}N_4O_4S$ ). Аналогично Ia из 6-нитро-3-индолсульфохлорида Iб получают сульфамид Iб.  $T_{пл}$  190...192 °С (из спирта), выход 1,5 г (88%). ИК спектр: 3280, 3130 (NH), 1530 ( $NO_2$ ), 1190, 1150  $cm^{-1}$  ( $-SO_2N=$ ). УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 209 (5,17), 258 (5,22), 312 нм (4,95). Спектр ПМР: 8,3 (с, 2-H), 8,0 (д, 4-H), 8,09 (д, 5-H), 8,44 (с, 7-H), 2,79 (т, 1- $CH_2$ ), 2,36 (т, 2- $CH_2$ ), 2,32 (к,  $CH_2$ ), 0,81 м. д. (т,  $CH_3$ ),  $J_{4,5} = 9,03$  Гц,  $J_{5,7} = 2,2$  Гц,  $J_{4,7} = 0,74$  Гц,  $J_{2-CH_2,3-CH_2} = 7$  Гц,  $J_{CH_2,CH_3} = 7,08$  Гц. Найдено:  $M^+$  340. Вычислено: M 340.

4-N-(5-Нитроиндол-3-сульфонил)сульфаниламид (Iв,  $C_{14}H_{12}N_4O_6S_2$ ). К раствору 1,3 г (5 ммоль) 5-нитро-3-индолсульфохлорида Ia в 30 мл диоксана добавляют 0,9 г (5 ммоль) л-аминобензолсульфамида и полученную смесь перемешивают 5 мин при комнатной температуре. К реакционной массе добавляют раствор 0,6 г (5 ммоль) карбоната калия в 2 мл воды и перемешивают еще 5 мин, а затем выдерживают при комнатной температуре 4 ч. Реакционную массу разбавляют 100 мл воды при интенсивном перемешивании, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.  $T_{пл}$  285...286 °С (из спирта), выход 1,2 г (62%). ИК спектр: 3600, 3450, 3200 (NH,  $NH_2$ ), 1540, 1390 ( $NO_2$ ), 1360, 1160  $cm^{-1}$  ( $-SO_2N=$ ). УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 217 (4,426), 274 (3,790), 328 нм (3,700). Спектр ПМР: 12,7 (с, 1-H), 8,41 (с, 2-H), 8,86 (с, 4-H), 8,12 (д, 6-H), 7,66 (д, 7-H), 11,0 (с,  $SO_2NH$ ), 7,20 (с,  $NH_2$ ), 7,25 (д, 2-H), 7,63 м. д. (д, 3-H),  $J_{4,6} = 2,35$  Гц,  $J_{6,7} = 9,0$  Гц,  $J_{2,3} = 9,0$  Гц,  $J_{CH,NH} = 2,74$  Гц. Найдено:  $M^+$  396. Вычислено: M 396.

4-N-(6-Нитроиндол-3-сульфонил)сульфаниламид (Iг,  $C_{14}H_{12}N_4O_6S_2$ ). Аналогично Iв из 6-нитро-3-индолсульфохлорида Iб получают сульфаниламид Iг.  $T_{пл}$  235...237 °С (из спирта), выход 1,2 г (62%). ИК спектр: 3600, 3450, 3200 (NH,  $NH_2$ ), 1540, 1350 ( $NO_2$ ), 1380, 1160  $cm^{-1}$  ( $-SO_2N<$ ). УФ спектр,  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 210 (4,460), 270 (4,235), 322 нм (3,760). Спектр ПМР: 12,68 (с, 1-H), 8,47 (с, 2-H), 8,05 (д, 4-H), 8,16 (д, 5-H), 8,37 (с, 7-H), 10,9 (с,  $SO_2NH$ ), 7,24 (д, 2-H), 7,62 (д, 3-H), 7,15 м. д. (с, 4- $SO_2NH_2$ ),  $J_{2,3} = 8,77$  Гц. Найдено:  $M^+$  396. Вычислено: M 396.

3-N,N-Диметилсульфамидо-5-(2-гидроксиафтил-1-азо)индол (III,  $C_{20}H_{17}N_4O_3S$ ). К раствору 0,5 г (2 ммоль) 3-N,N-диметилсульфамидо-5-аминоиндола в 5 мл 4н. соляной кислоты при температуре реакционной массы 0 °С и постоянном перемешивании добавляют по каплям раствор 0,1 г (1,5 ммоль) нитрита натрия в 3 мл воды. Полученную соль диазония добавляют при температуре 0 °С и перемешивании к раствору 0,2 г (1,4 ммоль)  $\beta$ -нафтола в 3 мл 2н. едкого натра. Затем к образовавшейся смеси добавляют 20 мл холодной воды. Выпавший красный осадок отфильтровывают, промывают холодной водой до нейтральной реакции и сушат.  $T_{пл}$  185...187 °С

(из ацетона), выход 0,5 г (62%). ИК спектр: 3350 (ОН), 3250 (NH), 1580 ( $-N=N-$ ), 1380, 1150  $\text{cm}^{-1}$  ( $-SO_2N=$ ). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ): 217 (4,510), 230 (4,520), 270 (4,170), 430 (3,890), 476 нм (3,890). Спектр ПМР: 8,99 (с, 1-Н), 7,79 (с, 2-Н), 8,35 (с, 4-Н), 8,68 (д, 6-Н), 7,50 (д, 7-Н), 10,60 (с, 2-ОН), 2,72 м. д. (6Н,  $-N(CH_3)_2$ ),  $J_{6,7}=7,68$  Гц,  $J_{4,6}=0,73$  Гц,  $J_{NH,CH}=2,20$  Гц. Найдено:  $M^+$  394. Вычислено:  $M$  394.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 2162522 GB / Oxford Alexander William // РЖХ. — 1986. — № 15. — 15O1042.
2. Адель Хамед Мохамед Мандур, Буянов В. Н., Жигачев В. Е., Курковская Л. Н., Суворов Н. Н. // ХГС. — 1990. — № 10. — С: 1341.
3. Pat. 2159802 BRD / Sommer R., Wiesel M., Otten H. G., Siegal E. // РЖХ. — 1977. — № 19. — 19H169.

Российский химико-технологический  
университет им. Д. И. Менделеева,  
Москва 125820

Поступило в редакцию 22.06.95