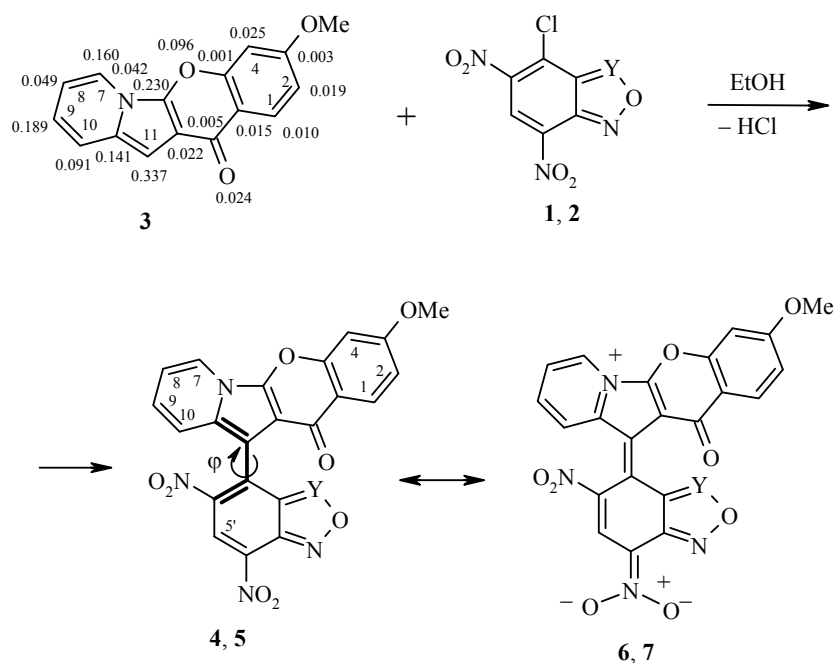


АРИЛИРОВАНИЕ ХРОМЕНО[3,2-*b*]ИНДОЛИЗИНА АРОМАТИЧЕСКИМИ СУПЕРЭЛЕКТРОФИЛАМИ

Ключевые слова: индолизин, нуклеофильное ароматическое замещение, суперэлектрофил, хромен, электрофильное ароматическое замещение.

Ранее нами было установлено, что суперэлектрофильные галонитро-2,1,3-бензоксадиазолы **1** и **2** вступают с индолизиновой гетероароматической системой в реакцию S_NAr-S_EAr , приводящую к образованию структур с сильным внутримолекулярным разделением зарядов [1]. Поскольку легкость протекания реакции и степень разделения зарядов существенным образом зависят от способности электроноизбыточного фрагмента молекулы делокализовать генерируемый положительный заряд [2], мы осуществили синтез полисопряженной индолизинсодержащей конденсированной системы **3**.

В результате взаимодействия 3-метокси-12Н-хромено[3,2-*b*]индолизин-12-она (**3**) с 4,6-динитро-7-хлорбензофуразаном (**1**) и 4,6-динитро-7-хлорбензофуросаном **2** с высокими выходами были получены глубокоокрашенные продукты арилирования строения **4** и **5**. Установлено, что замещение в нуклеофиле протекает исключительно по положению 11 и полностью согласуется с распределением локальных индексов нуклеофильности ω_k , рассчитанных нами на основе функций Фукуи [3] для структуры **3**.



	Торсионный угол	Перенос заряда	
1 Y = N	4 Y = N $\varphi = 47.5^\circ$	0.20 e	6
2 Y = N ⁺ -O ⁻	5 Y = N [±] -O ⁻ $\varphi = 53^\circ$	0.21 e	7

Свидетельством сильного смещения электронной плотности в сторону динитробензоксадиазольного фрагмента молекулы служит слабополюсный сдвиг сигналов ароматических протонов индолизинового фрагмента (в среднем на 0.4 м. д.). Это смещение может быть отражено резонансными структурами **6** и **7**. Полученные диарилы поглощают в длинноволновой области видимой части спектра $\lambda_{\text{max}} = 643$ нм ($\epsilon = 10400$ л·моль⁻¹·см⁻¹) для **4**, $\lambda_{\text{max}} = 667$ нм ($\epsilon = 9800$ л·моль⁻¹·см⁻¹) для **5** (растворитель ацетон). N-Оксидная группа обуславливает большую акопланарность **5** по сравнению с **4** и, следовательно, уменьшает возможность внутримолекулярного переноса заряда. Это приводит к меньшему значению ϵ для соединения **5**.

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре Bruker DPX-250 (250 МГц) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС. Расчёты проводили методом V3LYP/6-31G(d) в программном комплексе Gaussian 03 Rev. E-01.

Арирование производных хромено[3,2-*b*]индолизина (общая методика). К раствору 0.13 г (0.49 ммоль) 3-метокси-12Н-хромено[3,2-*b*]индолизин-12-она (**3**) [4] в 10 мл этилового спирта при комнатной температуре прибавляют эквивалентное количество 4,6-динитро-7-хлорбензофуразана (**1**) либо 4,6-динитро-7-хлорбензофураксана **2**, после чего смесь перемешивают в течение 1 ч. Полученный осадок отфильтровывают, промывают 5 мл этилового спирта и сушат в вакууме.

3-Метокси-11-(4',6'-динитро-2',1',3'-бензоксадиазол-7'-ил)-12Н-хромено[3,2-*b*]индолизин-12-он (4**)**. Тёмно-синие кристаллы. Выход 78%. Т. пл. 276 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 3.95 (3H, с, OCH₃); 7.12 (1H, д. д, *J* = 9.0, *J* = 2.2, H-2); 7.16 (1H, т, *J* = 6.9, H-8); 7.31 (1H, т, *J* = 9.4, H-9); 7.34 (1H, д, *J* = 2.2, H-4);

7.78 (1H, д, $J = 9.4$, H-10); 8.02 (1H, д, $J = 9.0$, H-1); 8.58 (1H, д, $J = 6.9$, H-7); 9.16 (1H, с, H-5'). Найдено, %: С 55.73; Н 2.31; N 15.01. $C_{22}H_{11}N_5O_8$. Вычислено, %: С 55.82; Н 2.34; N 14.79.

3-Метокси-11-(4',6'-динитро-1'-оксидо-2',1',3'-бензоксадиазол-7'-ил)-12Н-хромено[3,2-*b*]индолизин-12-он (5). Сине-зелёные кристаллы. Выход 83%. Т. пл. 260 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.96 (3H, с, OCH_3); 7.15 (1H, д, д, $J = 8.7$, $J = 1.8$, H-2); 7.19 (1H, т, $J = 7.2$, H-8); 7.36 (1H, д, $J = 1.8$, H-4); 7.39 (1H, т, $J = 8.9$, H-9); 7.54 (1H, д, $J = 8.9$, H-10); 8.06 (1H, д, $J = 8.7$, H-1); 8.62 (1H, д, $J = 7.2$, H-7); 9.03 (1H, с, H-5'). Найдено, %: С 54.25; Н 2.25; N 14.49. $C_{22}H_{11}N_5O_9$. Вычислено, %: С 54.00; Н 2.27; N 14.31.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 07-03-92173-НЦНИ_а) и МОиН РФ (проект РНП 2.2.1.1.2348).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Kurbatov, A. Tatarov, V. Minkin, R. Goumont, F. Terrier, *Chem. Commun.*, 4279 (2006).
2. S. Kurbatov, P. Rodriguez-Dafonte, R. Goumont, F. Terrier, *Chem. Commun.*, 2150 (2003).
3. P. K. Chattaraj, B. Maiti, U. Sarkar, *J. Phys. Chem., A*, **107**, 4973 (2003).
4. D. Basavaiah, A. Jaganmohan Rao, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 4365 (2003).

**А. В. Татаров, С. В. Курбатов*, Д. М. Стегленко,
М. Е. Клецкий**

*Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: kurbatov@rsu.ru*

Поступило 02.12.2009