

## ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРОЗАМЕЩЁННЫХ ДИГИДРОИЗОИНДОЛОВ В РЕАКЦИЯХ С АКТИВИРОВАННЫМИ АЛКИНАМИ

**Ключевые слова:** активированные алкины, 1-винилдигидроизоиндолы, перегруппировка Стивенса.

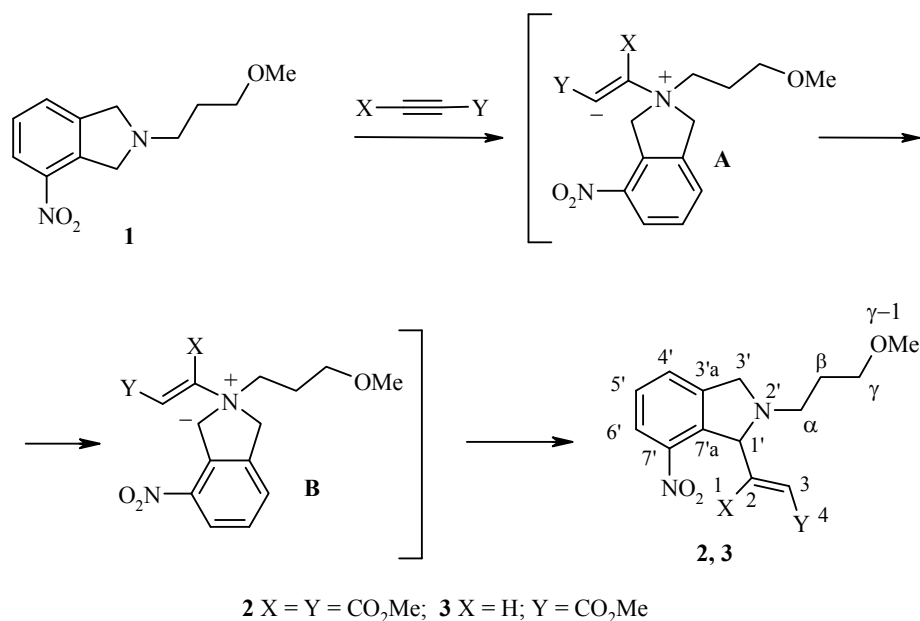
Ранее было показано, что при взаимодействии 4-гидроксиметилзамещенных дигидроизоиндолов с активированными алкинами при комнатной температуре происходит рециклизация дигидропиррольного фрагмента с образованием 1,3-дигидроизобензофуранов [1]. Лишь в единственном случае, при проведении реакции с метилпропиолатом при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , нам удалось зафиксировать образование продукта расширения дигидропиррольного цикла – соответствующего бензазепина [2].

Представлялось интересным изучить поведение дигидроизоиндолов, содержащих электроноакцепторный заместитель в ароматическом кольце с активированными алкинами. Дигидроизоиндол **1** был синтезирован по методике [3].

Оказалось, что введение в ароматический фрагмент изоиндолина нитрогруппы приводит к появлению нового канала трансформации этого цикла под действием электрононедостаточных алкинов.

Соединение **1** взаимодействует с метилпропиолатом и диметилацетиллендикарбоксилатом при комнатной температуре, давая с хорошими выходами 1-винилзамещённые дигидроизоиндолы **2**, **3** – продукты перегруппировки по Стивенсу промежуточного илида **В** (схема). Интересно отметить, что растворитель не оказывает существенного влияния на направление процесса; как в ацетонитриле, так и в метаноле единственными продуктами реакции были дигидроизоиндолы **2**, **3**.

Строение полученных соединений подтверждено комплексом спектральных данных.



ИК спектры записаны на фурье-спектрометре ИНФРАЛИОМ ФТ-801 в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C зарегистрированы на приборе Bruker WP-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт TMC. Масс-спектры ESI получены на масс-спектрометре Agilent 1100 Series LC/MSD Trap System VL.

**Взаимодействие дигидроиндола 1 с ацетилендикарбоновым эфиром и метилпропиолатом (общая методика).** К раствору 0.4 ммоль изоиндолина **1** в 10 мл ацетонитрила или метанола добавляют 0.8 ммоль активированного алкина. Перемешивают при комнатной температуре 5 сут. Протекание реакций контролируют методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (проявление УФ излучением с длиной волны 254 нм). Полученное после удаления растворителя масло разделяют флеш-хроматографией на колонке 150 мм 12 мм с использованием силикагеля 60 Å (зернистость 0.04–0.06 мм), элюент 1–5% метанола в хлороформе.

**Диметилловый эфир 2-[2-(3-метоксипропил)-7-нитро-2,3-дигидро-1H-изоиндол-1-ил]-2-бутендиовой кислоты (2).** Оранжевое масло. Выход 60%. *R<sub>f</sub>* 0.51 (Silufol, этилацетат–гексан, 5:3). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1737, 1655 (COOCH<sub>3</sub>), 1579, 1439 (NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.71–1.79 (2H, м,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>); 2.73–2.81 (1H, м,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>); 2.88–2.93 (1H, м,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>); 3.26 (3H, с,  $\gamma$ -1-OCH<sub>3</sub>); 3.39 (2H, т. д, *J* = 6.4, *J* = 2.8,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>); 3.48 (3H, с, 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.64 (3H, с, 1-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.90 (1H, д, *J* = 13.7, H-3'); 4.23 (1H, д. д, *J* = 13.7, *J* = 1.9, H-3'); 5.31 (1H, уш. с, H-1'); 5.95 (1H, с, H-3); 7.39 (1H, т, *J* = 7.8, H-4'); 7.43–7.47 (1H, м, H-5'); 7.97 (1H, д, *J* = 8.1, H-6'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 28.7, 49.3, 51.9, 52.1, 56.7, 58.6, 70.5, 72.3, 122.8, 122.9, 128.3, 129.4, 130.4, 134.8, 144.2, 146.4, 165.0, 167.5. Масс-спектр: *m/z* 379 [M+1]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 57.17; H 5.82; N 7.36. C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено, %: C 57.14; H 5.86; N 7.40.

**Метилловый эфир (2E)-3-[2-(3-метоксипропил)-7-нитро-2,3-дигидро-1H-изоиндол-1-ил]акриловой кислоты (3).** Оранжевое масло. Выход 73%. *R<sub>f</sub>* 0.6 (Silufol, этилацетат–гексан, 5:3). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1722 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1529, 1350

(NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.71–1.79 (2H, м, β-CH<sub>2</sub>); 2.68–2.83 (2H, м, α-CH<sub>2</sub>); 3.26 (3H, с, γ-1-OCH<sub>3</sub>); 3.39 (2H, т. д, *J* = 6.2, *J* = 1.2, γ-CH<sub>2</sub>); 3.63 (3H, с, 1-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.99 (1H, д, *J* = 13.7, H-3'); 4.16 (1H, д, *J* = 13.7, H-3'); 5.26 (1H, д, *J* = 7.5, H-1'); 6.06 (1H, д. д, *J* = 15.6, *J* = 1.2, H-2); 6.68–6.80 (1H, м, H-3); 7.34–7.41 (1H, м, H-5'); 7.48 (1H, д, *J* = 7.5, H-4'); 7.96 (1H, д, *J* = 8.1, H-6'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 28.9, 49.8, 51.6, 56.7, 58.7, 69.2, 70.5, 118.1, 122.2, 123.0, 123.4, 128.7, 129.1, 143.5, 144.0, 166.6. Масс-спектр: *m/z* 321 [M+1]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 60.37; H 6.23; N 8.69. C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 59.99; H 6.29; N 8.74.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-1048.2010.3*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. G. Voskresseensky, L. N. Kulikova, A. Kleimenov, N. Guranova, T. N. Borisova, A. V. Varlamov, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 4851 (2009).
2. Л. Г. Воскресенский, Л. Н. Куликова, А. В. Клейменов, Т. Н. Борисова, Е. В. Никитина, А. В. Листратова, А. В. Варламов, *XTC*, 456 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 372 (2009)].
3. David A. Favor, Douglas S. Johnson, James J. Powers, Tingsheng Li, Rambabu Madabattula, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 3039 (2007).

**Л. Г. Воскресенский,\* Л. Н. Куликова, А. В. Клейменов,  
Н. И. Гуранова, А. В. Листратова, А. В. Варламов**

*Российский университет дружбы народов,  
Москва 117198, Россия  
e-mail: lvoskressensky@sci.pfu.edu.ru*

*Поступило 29.03.2010*