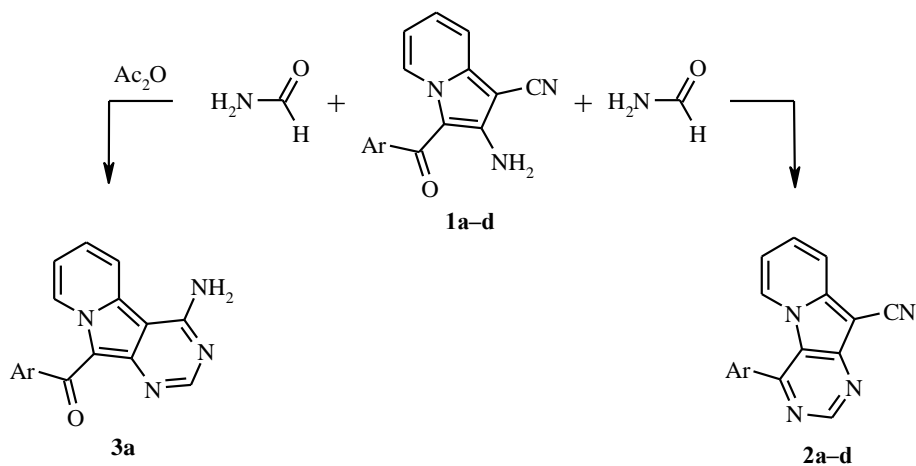


РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АМИНО-3-АРОИЛ-1-ЦИАНОИНДОЛИЗИНОВ С ФОРМАМИДОМ

Ключевые слова: 2-амино-3-ароил-1-цианоиндолизины, 4-арилпиримидо[4,5-*b*]индолизин-10-карбонитрилы, формамид.

В ходе изучения химических свойств 2-амино-3-ароил-1-цианоиндолизинов **1a-d** мы обнаружили, что при взаимодействии последних с формамидом образуются соответствующие 4-арилпиримидо[4,5-*b*]индолизин-10-карбонитрилы **2a-d**.



1-3 a Ar = Ph; **1,2 b** Ar = 4-ClC₆H₄, **c** Ar = 3,4-Me₂C₆H₃, **d** Ar = 4-BuOC₆H₄

Подобное взаимодействие протекает при длительном нагревании и в присутствии уксусного ангидрида по нитрильной и аминогруппе индолизина, что приводит к образованию 4-амино-10-ароилпиримидо[5,4-*a*]индолизина (**3a**) [1]. Продукты осуществленной нами реакции образуются при непродолжительном кипячении исходного индолизина в формамиде.

Спектры ЯМР ¹H снимали на приборах Bruker DRX 500 (500 МГц) и DPX 300 (300 МГц), (соединения **2a-c** и **2d** соответственно) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ТМС, ИК спектры – в вазелиновом масле.

Индолизин **1a** получен по методике [2], индолизины **1b-d** по методике [3].

Получение соединений 2a-d (общая методика). Суспензию 2.5 ммоль индолизина **1** в 15 мл формамида кипятят 1 ч. Раствор становится гомогенным и приобретает зелено-коричневую окраску. Через 4 ч после окончания кипячения образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают сначала маточным раствором, 1 мл воды, затем 5 мл формамида и получают соединение **2**, которое при необходимости перекристаллизовывают из подходящего растворителя.

4-Фенилпиримидо[4,5-*b*]индолизин-10-карбонитрил (2a). Выход 52%. Т. пл. 198–201 °С (из метанола). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2216 (CN). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 9.20 (1H, с, H-2); 8.19 (1H, д, *J* = 6.9, H-6); 7.89 (1H, д, *J* = 9.1, H-9); 7.80–7.66 (6H, м, H_{аром}); 7.06 (1H, т, *J* = 7.0, H-7). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 269 [M–1]⁺ (100). Найдено, %: С 75.51; Н 3.71; N 20.69. С₁₇H₁₀N₄. Вычислено, %: С 75.54; Н 3.73; N 20.73.

4-(4-Хлорфенил)пиримидо[4,5-*b*]индолизин-10-карбонитрил (2b). Выход 43%. Т. пл. 317–318 °С (из этанола). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2214 (CN). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 9.18 (1H, с, H-2); 8.26 (1H, д, *J* = 7.9, H-6); 7.98 (1H, д, *J* = 10.0, H-9); 7.82 (2H, д, *J* = 7.2, H-3'_{аром}, H-5'_{аром}); 7.76 (1H, т, *J* = 8.4, H-8); 7.73 (2H, д, *J* = 7.2, H-2'_{аром}, H-6'_{аром}); 7.10 (1H, т, *J* = 11.5, H-7). Найдено, %: С 67.05; Н 2.94; N 18.32. С₁₇H₉ClN₄. Вычислено, %: С 67.00; Н 2.98; N 18.39.

4-(3,4-Диметилфенил)пиримидо[4,5-*b*]индолизин-10-карбонитрил (2c). Выход 46%. Т. пл. 283–285 °С (из этанола). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2216 (CN). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 9.15 (1H, с, H-2); 8.31 (1H, д, *J* = 7.2, H-6); 7.96 (1H, д, *J* = 9.4, H-9); 7.75 (1H, т, *J* = 7.8, H-8); 7.55 (1H, с, H-2'_{аром}); 7.48 (1H, д, *J* = 7.4, H-5'_{аром}); 7.42 (1H, д, H-6'_{аром}); 7.07 (1H, т, *J* = 8.0, H-7); 2.39 (3H, с, CH₃); 2.35 (3H, с, CH₃). Найдено, %: С 76.43; Н 4.75; N 18.75. С₁₉H₁₄N₄. Вычислено, %: С 76.49; Н 4.73; N 18.78.

4-(4-Бутоксифенил)пиримидо[4,5-*b*]индолизин-10-карбонитрил (2d). Выход 46%. Т. пл. 283–285 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2218 (CN). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 9.12 (1H, с, H-2); 8.48 (1H, д, *J* = 8.7, H-6); 7.97 (1H, д, *J* = 9.16, H-9); 7.74 (3H, м, H_{аром}); 7.18 (2H, д, *J* = 8.1, H-2'_{аром}, H-6'_{аром}); 7.08 (1H, т, *J* = 8.15, H-7); 4.12 (2H, т, *J* = 8.4, OCH₂); 1.78 (2H, м, CH₂CH₂CH₃); 1.49 (2H, м, CH₂CH₂CH₃); 0.95 (3H, т, *J* = 9.0, CH₃). Найдено, %: С 73.64; Н 5.26; N 16.37. С₂₁H₁₈N₄O. Вычислено, %: С 73.67; Н 5.30; N 16.36.

В ИК спектре конечных соединений четко проявляется сигнал сопряженной с ароматическим

ядром цианогруппы, в то время как сигналы амино- и кетогрупп не проявляются. Не проявляется уширенный синглет аминогруппы и в спектрах ЯМР ^1H . Данные масс-спектра соединения **2a** и элементного анализа соединений **2a-d** также свидетельствуют о протекании реакции по амино- и карбонильной группам исходного индолизина.

Более детальное исследование данного региоселективного взаимодействия формамида с многофункциональными соединениями послужит темой для отдельного сообщения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O. I. Abd El-Salam, *Monatsh. Chem.*, **131**, 959 (2000).
2. H. Pauls, F. Kröhnke, *Chem. Ber.*, **110**, 1294 (1977).
3. Г. Е. Хорошилов, *ХГС*, 1245 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 1141 (2001)].

Г. Е. Хорошилов, И. В. Демчак, М. В. Емельянова

*Луганский национальный педагогический
университет им. Тараса Шевченко,
Луганск 91011, Украина
e-mail: demchak@mail.ru*

Поступило 20.07.2006