

Н. Л. Нам, И. И. Грандберг

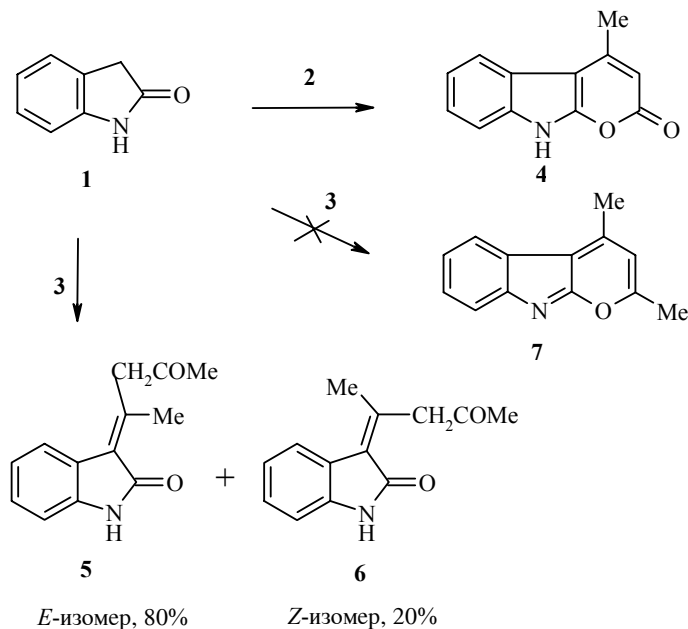
КОНДЕНСАЦИЯ ОКСИНДОЛА
С АЦЕТОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ И АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

При термической конденсации оксиндола с ацетоуксусным эфиром образуется 4-метил-пирано[2,3-*b*]индол-2-он. Конденсация оксиндола с ацетилацетоном протекает в положении 3 оксиндола без замыкания в пирановый цикл.

Ключевые слова: ацетилацетон, ацетоуксусный эфир, оксиндол, пирано[2,3-*b*]индол-2-он.

Ранее мы сообщали о конденсации пиразолонов с β-кетозэфирами, приводящей к пирано[2,3-*c*]пиразол-6-онам [1]. В настоящем сообщении приводятся результаты, полученные при конденсации оксиндола **1** с ацетоуксусным эфиром **2** и ацетилацетоном **3**.

После нагревания в течение 12 ч оксиндола **1** с 3-кратным избытком ацетоуксусного эфира **2** с выходом 18% был выделен (9H)-4-метил-пирано[2,3-*b*]индол-2-он (**4**), состав и строение которого подтверждаются данными элементного анализа и спектров ЯМР ¹H: сигнал протона Н-3 в соответствии с аналогичным протоном пиранопиразолонов [1] имеет химический сдвиг при 5.77 м. д., что свидетельствует об образовании пиранового цикла.



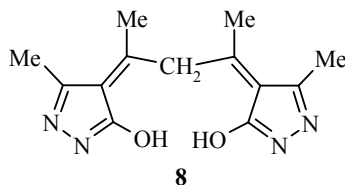
Все попытки ввести в эту конденсацию *N*-этилоксиндол были неудач-

ными. Изменение температурного режима, а также добавление кислых или щелочных реагентов не приводит к выделению из реакционной массы индивидуальных соединений.

При конденсации оксиндола с ацетилацетоном **3** пираноиндол **7** не был получен. Выделенное вещество оказалось смесью *E*- и *Z*-изомеров (**5** и **6**) 3-[3-оксопентил-2-иден]индол-2-она в соотношении 80:20, по данным спектров ЯМР ^1H , с общим выходом 13%. После повторной перекристаллизации из метанола был выделен чистый *E*-изомер.

Отнесение *Z*- и *E*-изомеров было сделано на основании того, что группы $\alpha\text{-CH}_3$ (у атома углерода при двойной связи) для *E*-изомера (2.17 м. д.) и $\alpha'\text{-CH}_2\text{CO}$ для *Z*-изомера (3.92 м. д.) попадают в область диамагнитного сдвига для конуса анизотропии группы $\text{C}=\text{O}$ индольного кольца.

Интересно отметить, что конденсация 3-метилпиразолона-5 с ацетилацетоном в тех же условиях [1] происходит с участием одной молекулы ацетилацетона и двух молекул пиразолона с образованием соединения **8**.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker MXL-300 (300 МГц) в DMSO-d_6 ; УФ спектры – на приборе Specord M-40 в спирте, ИК спектры – на приборе Perkin-Elmer (KBr).

(9H)-4-Метилпирано[2,3-*b*]индол-2-он (4). Смесь 2.66 г (0.02 моль) оксиндола и 3 мл ацетоуксусного эфира **2** нагревают 10 ч на металлической бане с температурой бани 190–200 °С, отгоняя воду и спирт. Через 2, 4 и 6 ч после начала нагревания в реакционную массу добавляют еще по 0.5 мл эфира **2**. Затем реакционную массу кипятят 30 мин со смесью 7 мл гексана и 5 мл бензола, охлаждают и отфильтровывают выпавшую кристаллическую массу, которую перекристаллизовывают из 5 мл метанола, промывают 1 мл холодного метанола и сушат. Получают 0.73 г (18%) пираноиндола **4** с т. пл. 271 °С, R_f 0.61 (бензол–ацетон, 3 : 1, силуфол, проявление иодом). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620, 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 2950–3100. УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 223 (4.45); 265 (4.03); 274 пл (3.83); 287 пл (3.65); 358 (4.26). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.61 (3H, с, $\alpha\text{-CH}_3$); 5.77 (1H, с, H-3); 7.24 (1H, м, H-11); 7.24 (1H, м, H-12); 7.43 (1H, т, H-10); 8.78 (1H, т, H-13); 12.5 (1H, с, NH). Найдено, %: C 72.3; H 4.8; N 7.1. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 72.4; H 4.5; N 7.0.

1H-3-[3-Оксопентил-2-иден]индол-2-он (смесь *Z*- и *E*-изомеров **5 и **6**).** Смесь 3.99 г (0.03 моль) оксиндола и 5 мл ацетилацетона **3** нагревают 14 ч на металлической бане при температуре 190 °С. Затем в реакционную массу добавляют 7 мл гексана и 3 мл бензола и нагревают до кипения. Выпавшие после охлаждения кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из 5 мл метанола. Получают 0.82 г (13%) продукта конденсации с т. пл. 170–172 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610, 1690 ($\text{C}=\text{O}$), 1715 ($\text{C}=\text{O}$), 2900–3100. УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 224 (3.90); 251 пл (4.27); 261 (4.34); 281 (4.08); 357 (3.08). Спектр 1168

ЯМР ^1H Z-изомера **6**, δ , м. д.: 2.44 (3H, с, $\alpha\text{-CH}_3$); 2.26 (3H, с, CH_2COCH_3); 3.92 (2H, с, CH_2COCH_3); 6.83 (1H, д, H-4); 6.98 (1H, м, H-5); 7.21 (1H, м, H-6); 7.56 (1H, д, H-7); 10.38 (1H, с, NH). После повторной перекристаллизации из метанола получают чистый E-изомер **5** с т. пл. 178–179 °С, R_f 0.70 (бензол–ацетон, 5:1, силуфол, проявление иодом.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.17 (3H, $\alpha\text{-CH}_3$); 2.27 (3H, с, CH_2COCH_3); 4.25 (2H, с, CH_2COCH_3); 6.79 (1H, д, H-4); 6.91 (1H, м, H-5); 7.16 (1H, м, H-6); 7.38 (1H, д, H-7); 10.42 (1H, с, NH). Найдено, %: С 72.4; Н 6.4; N 6.5. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 72.6; Н 6.0; N 6.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Л. Нам, И. И. Грандберг, ХГС, 444 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 387 (2005)].

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева, Москва 127550, Россия
e-mail: intelbioscan@mtu-net.ru

Поступило 22.03.2002
После доработки 20.10.2004