

**1,3-Диметил-1',2',3',3a',4',5'-гексагидроспиро[пиримидин-5,4'-пирроло[1,2-*a*]хинолин]-2,4,6-трион (1a).** Смесь 0.3 г (1.71 ммоль) *o*-пирролидинобензальдегида **2** и 0.18 г (1.71 ммоль) *N,N*-диметилбарбитуровой кислоты **3a** кипятят в 20 мл толуола, окончание реакции определяют при помощи ТСХ. Растворитель упаривают в вакууме, остаток растирают с этанолом. Выход 0.7 г (60%). Т. пл. 160 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.00 (1H, д. д., *J* = 8.3, *J* = 7.9, ArH); 6.92 (1H, д., *J* = 7.3, ArH); 6.53 (1H, д. д., *J* = 7.3, *J* = 7.9, ArH); 6.48 (1H, д., *J* = 8.3, ArH); 3.68 (1H, д. д., *J* = 6.4, *J* = 2.7, NCH); 3.41–3.55 (1H, м, NCH); 3.38 и 3.20 (2H, *J* = 10.0, AB, CH<sub>2</sub>Ar); 3.24 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.15–3.20 (1H, м, CH); 3.08 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 1.85–2.11 (3H, м, 3CH); 1.41–1.58 (1H, м, CH). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3060, 3020, 2955, 2940, 2925, 2850 (CH); 1745, 1680, 1660 (CO). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): [M+1] 313 (100). Найдено, %: N 13.77. C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: N 13.41.

**1,3-Дифенил-1',2',3',3a',4',5'-гексагидроспиро[пиримидин-5,4'-пирроло[1,2-*a*]хинолин]-2,4,6-трион (1b)** синтезируют по аналогичной методике из 0.48 г (1.71 ммоль) *N,N*-дифенилбарбитуровой кислоты. Выход 0.54 г (40%). Т. пл. 200 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.28–7.55 (8H, м, ArH); 7.12–7.24 (2H, м, ArH); 6.91–7.06 (2H, м, ArH); 6.52 (1H, д. д., *J* = 7.3, *J* = 6.7, ArH); 6.44 (1H, д., *J* = 8.2, ArH); 3.73–3.85 (1H, м, NCH); 3.33 и 3.56 (2H, *J* = 16.7, AB, CH<sub>2</sub>Ar); 3.20–3.30 (1H, м, NCH); 2.90–3.00 (1H, м, NCH); 2.23–2.50 (1H, м, CH); 1.98–2.20 (3H, м, 3CH). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3065, 3035, 2985, 2920, 2860 (CH); 1750, 1685 (CO). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): [M+1] 437 (90). Найдено, %: N 9.57. C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: N 9.60.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ и CDRF (Уральский НОЦ REC-005).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. В. Глухарева, Е. В. Дьяченко, Ю. Ю. Моржерин, ХГС, 1610 (2002).
2. W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas.*, **109**, No. 5, 311 (1990).

**Е. В. Дьяченко, Т. В. Глухарева, Ю. Ю. Моржерин**

Уральский государственный технический  
университет, Екатеринбург 620002, Россия  
e-mail: morzherin@htf.ustu.ru

Поступило в реакцию 21.08.2003

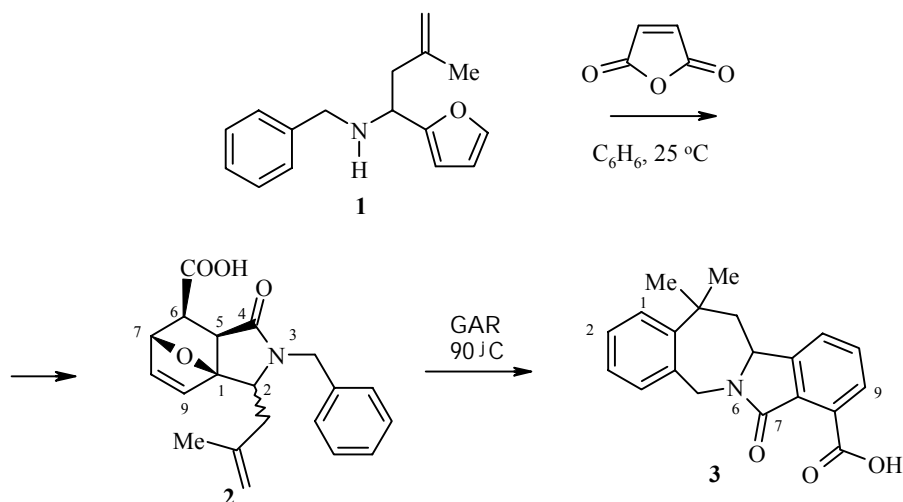
ХГС. – 2003. – № 11. – С. 1737

#### НОВЫЙ ПРЕПАРАТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ИЗОИНДОЛО[2,1-*b*]БЕНЗ-2-АЗЕПИН-8-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

**Ключевые слова:** гомоаллиламины, изоиндолоазепины, фурфурил-амины, внутримолекулярное [4+2]-циклоприсоединение.

Ранее на основе легкодоступных гомоаллиламинов нами были разработаны препаративные методы синтеза замещенных и спироаннелированных тетрагидрохинолинов [1], 3-аза-11-оксатрицикло[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]ундец-9-енов (6,8а-эпоксиизохинолинов) [2], γ-пиперидолов [3], бенз-2-азепинов [4], изоиндоло[2,1-*a*]хинолин-10-карбоновых кислот [5].

Продолжая работы по изучению синтетических возможностей фуррил-замещенных гомоаллиламинов, мы осуществили оригинальный двухстадийный синтез изоиндоло[2,1-*b*]бенз-2-азепина (**3**).



Реакцией [4+2]-циклоприсоединения малеинового ангидрида к гоомоаллиамину **1**, полученному взаимодействием N-фурфуриленбензиламина и металлilмагнийхлорида [3], с количественным выходом был синтезирован эпоксиизоиндолон **2** [6]. Внутримолекулярная реакция Дильса–Альдера протекает стереоспецифично с образованием *экзо*-аддукта **2**, который представляет смесь двух геометрических изомеров (~1:1) по расположению оксидного мостика и металлilльного заместителя. Одновременная ароматизация 7-оксабицикло[2.2.1]гептенового фрагмента и электрофильная внутримолекулярная циклизация металлilльного радикала соединения **2** под действием ПФК приводят к азапину **3**.

В отличие от существующих громоздких методов синтеза изоиндолол[2,1-*b*]бенз-2-азапинов [7–10], найденный нами отличается простотой эксперимента и доступностью исходных соединений.

**3-Бензил-2-металлил-4-оксо-10-окса-3-азатрицикло[5.2.1.0<sup>1,5</sup>]дец-8-ен-6-карбоновая кислота (2).** Смесь 43.4 г (443 ммоль) малеинового ангидрида и 106.8 г (443 ммоль) свежеперегнанного 4-(N-бензиламино)-2-метил-4-(2-фурил)бутена-1 (**1**) в 500 мл толуола перемешивают 40 ч при 25 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают последовательно толуолом (100 мл) и эфиром (2 × 150 мл), затем сушат 2 ч при 100 °С до постоянной массы. Получают 140.9 г смеси изомеров (~1:1) аддукта **2**, белые кристаллы, т. пл. 169–170 °С. Выход 94%. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): изомер **A** – 11.03 (1H, уш. с, COOH); 7.45–7.15 (5H, м, H-Ph); 6.48 (1H, д, *J*<sub>9,8</sub> = 5.8, 9-H); 6.35 (1H, д, д, *J*<sub>8,9</sub> = 5.8, *J*<sub>7,8</sub> = 1.5, 8-H); 5.25 (1H, д, *J*<sub>7,8</sub> = 1.5, 7-H); 5.09 (1H, д, *J*<sub>AB</sub> = 15.0, CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>Ph); 4.92 (1H, уш. с, 1'-H); 4.82 (1H, уш. с, 1'-H); 4.08 (1H, д, *J*<sub>AB</sub> = 15.0, CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>Ph); 3.95 (1H, д, д, *J*<sub>2,3A</sub> = 8.2, *J*<sub>2,3B</sub> = 5.5, 2-H); 3.04 (1H, д, *J*<sub>5,6</sub> = 9.2, 5-H); 2.83 (1H, д, *J*<sub>5,6</sub> = 9.2, 6-H); 2.55–2.40 (2H, м, 3'A- и 3'B-H); 1.71 (3H, с, 2'-Me); изомер **B** – 11.03 (1H, уш. с, COOH); 7.45–7.15 (5H, м, H-Ph); 6.28 (2H, с, 9- и 8-H); 5.29 (1H, с, 7-H); 4.95 (1H, д, *J*<sub>AB</sub> = 15.0, CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>Ph); 4.82 (1H, уш. с, 1'-H); 4.71 (1H, уш. с, 1'-H); 4.19 (1H, д, *J*<sub>AB</sub> = 15.0, CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>Ph); 4.10 (1H, д, д, *J*<sub>2,3A</sub> = 8.1, *J*<sub>2,3B</sub> = 6.6, 2-H); 2.89 (1H, д, *J*<sub>5,6</sub> = 9.2, 5-H); 2.83 (1H, д, *J*<sub>5,6</sub> = 9.2, 6-H); 2.55–2.40 (2H, м, 3'A- и 3'B-H); 1.59 (3H, с, 2'-CH<sub>3</sub>). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 1640 (COOH), 1710 (N=C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): [M]<sup>+</sup> 339 (2), 284 (10), 266 (1), 240 (2), 218 (1), 204 (8), 194 (7), 150 (2), 134 (3), 120 (6), 99 (12), 91 (100), 78 (16), 71 (4), 65 (16), 51 (8), 39 (10). Найдено, %: C 74.80; H 6.21; N 4.10. C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 70.80; H 6.20; N 4.13.

**13,13-Диметил-7-оксо-5,6,7,11b,12,13-гексагидроизоиндолол[2,1-*b*]бенз-2-азапин-8-карбоновая кислота (3).** К 60.0 г (177 ммоль) мелко растертого эпоксиизоиндолинона **2** при интенсивном перемешивании быстро приливают 380 мл ПФК (приготовленной из 200 г P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 200 мл 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Нагревают 40 мин при 90 °С (наблюдается гомогенизация), охлаждают до 70 °С и выливают в 400 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают ледяной водой (3 × 300 мл) и изопропиловым спиртом (2 × 150 мл),

сушат на воздухе до постоянного веса и перекристаллизовывают из смеси *i*-PrOH–ДМФА. Получают 38.4 г (120 ммоль) кислоты **3** в виде белых блестящих иголок т. пл. 255–257 °С. Выход 67%. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО), δ, м. д. (*J*, Гц): 9.03 (1H, уш. с, COOH); 8.12 (1H, д. д., *J*<sub>9,10</sub> = 7.7, *J*<sub>9,11</sub> = 0.7, 9-H); 7.99 (1H, уш. д., *J*<sub>11,10</sub> = 7.7, 11-H); 7.82 (1H, т., *J*<sub>11,10</sub> = *J*<sub>9,10</sub> = 7.7, 10-H); 7.41 (1H, д. д., *J* = 1.1 и 7.5, 4-H); 7.37 (1H, д. т., *J* = 1.6 и 7.5, 2-H); 7.37 (1H, д. т., *J* = 1.1 и 7.5, 3-H); 7.21 (1H, д. д., *J* = 1.6 и 7.5, 1-H); 5.30 (1H, д. д., *J*<sub>12A,11b</sub> = 3.4, *J*<sub>12B,11b</sub> = 11.9, 11b-H); 5.13 (1H, д., *J*<sub>5A,5B</sub> = 15.5, 5A-H); 4.97 (1H, д., *J*<sub>5A,5B</sub> = 15.5, 5B-H); 2.55 (1H, д. д., *J*<sub>12A,11b</sub> = 3.4, *J*<sub>12A,12B</sub> = 14.0, 12A-H); 1.57 (3H, с, 13-CH<sub>3</sub>); 1.47 (3H, с, 13-CH<sub>3</sub>); 1.42 (1H, д. д., *J*<sub>12B,11b</sub> = 11.9, *J*<sub>12A,12B</sub> = 14.0, 12B-H). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 1680 (N=C=O), 1700 (COOH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): [M]<sup>+</sup> 321 (27), 320 (3), 306 (2), 304 (2), 279 (2), 278 (13), 277 (52), 276 (20), 275 (100), 262 (1), 234 (2), 220 (2), 202 (2), 193 (2), 165 (2), 145 (3), 131 (14), 115 (8), 103 (3), 91 (14), 77 (3), 65 (1), 28 (2). Найдено, %: С 74.78; Н 5.90; N 4.37. С<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NО<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 74.75; Н 5.96; N 4.36.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 01-03-32844).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. V. Kouznetsov, A. R. Palma, A. V. Varlamov, *J. Heterocycl. Chem.*, **35**, 761 (1998).
2. A. V. Varlamov, E. V. Nikitina, F. I. Zubkov, O. V. Shyrupova, A. I. Chernyshev, *Mendeleev Commun.*, **12**, 32 (2002).
3. A. Varlamov, V. Kouznetsov, F. Zubkov, A. Chernyshev, O. Shurupova, L. Y. Vargas Méndez, A. Palma, J. Rivero Castro, A. J. Rosas-Romero, *Synthesis*, 771 (2002).
4. A. Varlamov, V. Kouznetsov, F. Zubkov, A. Chernyshev, G. Alexandrov, A. Palma, L. Vargas, S. Salas, *Synthesis*, 849 (2001).
5. A. V. Varlamov, F. I. Zubkov, E. V. Boltukhina, N. V. Sidorenko, R. S. Borisov, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 3641 (2003).
6. E. V. Nikitina, A. A. Safronova, A. V. Varlamov, F. I. Zubkov, G. G. Aleksandrov, K. F. Turchin, *XTC*, 138 (2003).
7. R. Faust, P. J. Garratt, R. Jones, L.-K. Yeh, *J. Med. Chem.*, **43**, 1050 (2000).
8. A. Daïch, S. Marchalin, P. Pigeon, B. Decroix, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 9187 (1998).
9. Y. Ishihara, T. Tanaka, S. Miwatashi, A. Fujishima, G. Goto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2993 (1994).
10. Y. Ishihara, Y. Kiyota, G. Goto, *Chem. Pharm. Bull.*, **38**, 3024 (1990).

**Ф. И. Зубков, Е. В. Болтухина, А. П. Крапивко,  
А. В. Варламов**

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

Поступило в редакцию 13.05.2003

ХГС. – 2003. – № 11. – С. 1738

## НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2,3,6,7,12,13,16,17-ОКТАГИДРО-1Н,5Н,11Н,15Н-ДИХИНОЛИЗИНО- [1,9-*bc*:1',9'-*hi*]КСАНТИЛИЙПЕРХЛОРАТА

**Ключевые слова:** 8-гидроксиололидин, пирунин, полиметиновые красители, флуоресценция.

Целенаправленный поиск длинноволновых флуоресцентных красителей – важная задача химии полиметинов [1]. Одним из основных способов решения этой задачи является поиск новых или модификация известных гетероциклических ядер для построения полиметиновых красителей.