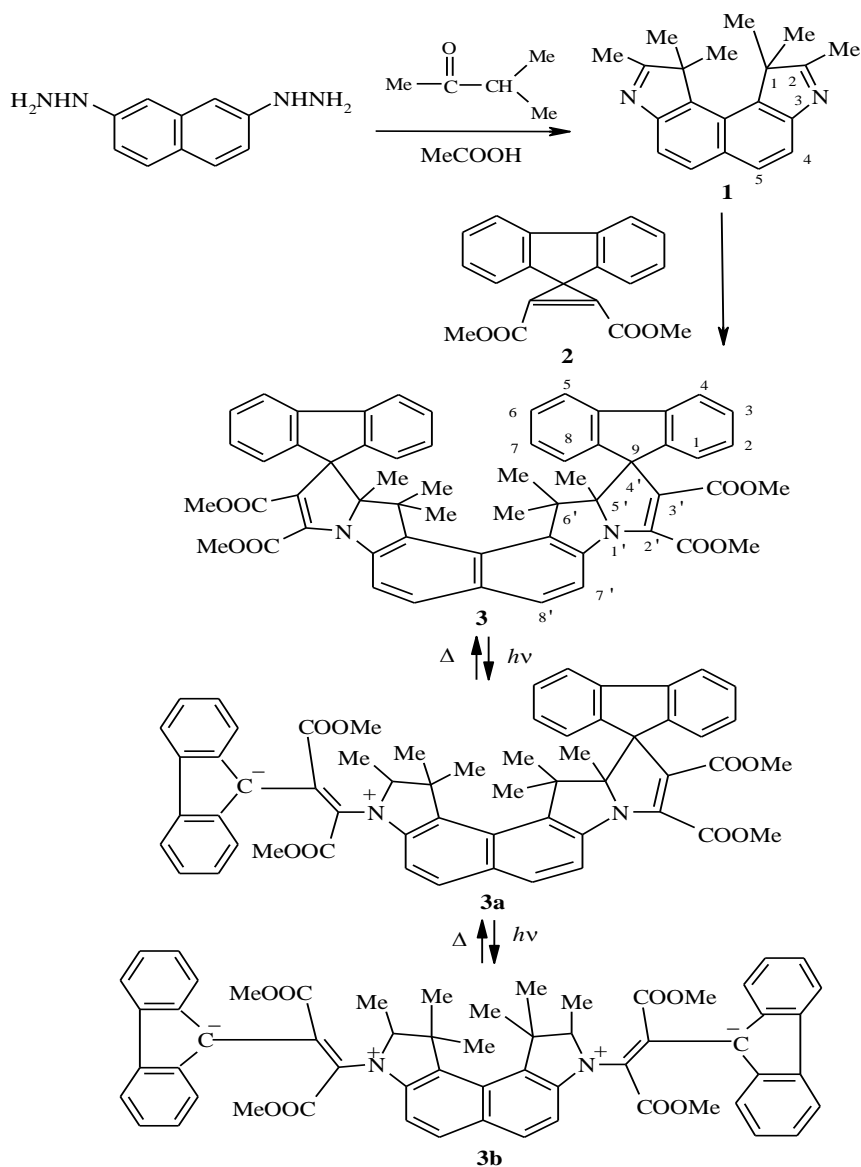


БИСИНДОЛЫ. СИНТЕЗ НОВОЙ СПИРОЦИКЛИЧЕСКОЙ ФОТОХРОМНОЙ СИСТЕМЫ

Ключевые слова: бетаин, биспирролизидин, индолиноиндолин, спироциклопропен, фотохромы.

При взаимодействии 1,1,2,9,10,10-гексаметилиндолено[4,5-*e*]индолина (**1**) с 2,3'-диметоксикарбонилспирофлуоренциклопропеном (**2**) в соотношении 1:2 образуется новая спироциклическая система – бис[2,3'-диметоксикарбонил-5',6',6'-триметилспирофлуорен-9,4'-(1'-аза-2'-циклопентен)][1',5'-*a*]индолино[4,5-*e*]индолин (**3**) с выходом 81%. Исходный индолено[4,5-*e*]индолин **1** был получен из 2,7-нафтилендигидразина реакцией Фишера с 35% выходом.



Соединение **3** является биспирролизидиновым производным. При дей-

ствии света оно образует окрашенную нестабильную бетаиновую форму **3b**. Изучение электронных спектров выявило полосы поглощения окрашенной бетаиновой формы **3b** с максимумами 325 и 550 нм. Период полупревращения для окрашенной формы **3b** составляет $\tau_{1/2} = 1.402$ с. Из этого следует, что соединение **3** является быстро превращающимся фотохромным веществом.

Механизм образования бетаиновой структуры приведен на схеме. Мы предполагаем, что кольца в соединении **3b** раскрываются в следующем порядке **3**→**3a**→**3b**.

Строение полученных соединений **1** и **3** доказано данными спектров ИК, УФ, ЯМР ^1H и масс-спектров.

1,1,2,9,10,10-Гексаметилиндолено[4,5-*e*]индоленин (1). К раствору 0.5 г (2.7 ммоль) 2,7-нафтилендигидразина в уксусной кислоте добавляют 1 мл (9 ммоль) метилизопропилкетона и кипятят 2 ч. Соединение очищают на колонке с силикагелем, элюент эфир. Выход 0.30 г (35%). Т. пл. 160–161°C. R_f 0.25 (эфир). УФ спектр (EtOH), λ_{max} (lg ϵ): 278 (4.42), 291 нм (4.18). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1690, 1670, 1500, 1410, 1360, 1250, 1200, 1165, 1095, 1080. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., J (Гц): 1.61 (6H, с, 1- CH_3); 2.37 (3H, с, 2- CH_3); 7.74 (1H, д, $J_{54} = 8.40$, 5-H); 7.94 (1H, д, $J_{45} = 8.40$, 4-H). Найдено, %: C 82.77; H 6.93; N 9.81. m/z (%): 290 $[\text{M}]^+$ (100), 289 (25.1), 275 (96.3), 260 (24.9), 234 (28.1), 218 (17.6), 204 (9.0), 189 (8.8), 178 (13.7), 165 (16.3), 152 (13.0). $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Вычислено, %: C 82.76; H 7.58. N 9.65. $M = 290$.

Бис[2',3'-диметоксикарбонил-5',6',6'-триметилспирофлуорен-9,4'-(1'-аза-2'-циклопен-тен)][1',5'-*a*]индолино[4,5-*e*]индолин (3). К раствору 0.2 г (0.7 ммоль) 2',3-диметокси-карбонилспироциклопропана в 30 мл абсолютного эфира добавляют 0.1 г (0.3 ммоль) соединения **1** и перемешивают в темноте 24 ч при комнатной температуре. Соединение очищают на колонке с силикагелем, элюент бензол. Выход 0.25 г (81%). Т. пл. 178–180°C. R_f 0.65 (бензол). УФ спектр (EtOH), λ_{max} (lg ϵ): 296 (4.53), 361 нм (4.06). ИК спектр (вазелиновое масло), ν , cm^{-1} : 1720, 1670, 1600, 1495, 1400, 1370, 1305, 1265, 1220, 1160, 1100, 1075, 985. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., J (Гц): 0.81 (3H, с, 6'- CH_3); 1.03 (3H, с, 6'- CH_3); 1.58 (3H, с, 5'- CH_3); 3.58 (3H, с, COOCH_3); 3.88 (3H, с, COOCH_3); 6.33 (1H, д, $J_o = 7.60$ Ar-H); 6.64 (1H, т, Ar-H); 6.89 (1H, д, $J_{87} = 8.80$, 8'-H); 7.08 (1H, д, $J_{78} = 8.80$, 7'-H); 7.16 (1H, д, $J_o = 7.50$, Ar-H); 7.21 (1H, т, Ar-H); 7.23–7.82 (4H, м, Ar-H). Найдено, %: C 76.81; H 5.88; N 3.21. m/z (%): 902 $[\text{M}]^+$ (4.0), 752 (2.8), 736 (10.4), 706 (6.5), 612 (14.0), 606 (21.8), 596 (27.3), 594 (41.7), 580 (34.5), 566 (29.4), 506 (21.5), 445 (14.2), 418 (12.7), 308 (45.2), 276 (53.9), 249 (44.0), 203 (48.0), 189 (70.2), 165 (100.0). $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 77.16; H 5.54; N 3.10. $M = 902$.

Работа выполнена при финансовой поддержке исследовательского общества "Deutsche Forschungsgemeinschaft", проект 436 GEO 113/3/0 R/S и Фонда химического производства "Fond der Chemische Industrie".

**Ш. А. Самсония, Г. Дюрр^a, М. В. Трапаидзе,
Э. Р. Чхаидзе, Э. О. Гогричани**

Тбилисский государственный университет
им. Ив. Джавахишвили,
Тбилиси 380028, Грузия
e-mail: shsam@mmc.net.ge
^aInstitute of Organic Chemistry (FR-11.2)
Saarland University,
D-66041, Saarbücken, Germany
e-mail: ch12hd@rz.uni-sb.de

Поступило в редакцию 21.05.2001

ХГС. – 2001. – № 10. – С. 1423