

УДК 547.863.16+543.422.25.4

ХИМИЯ

О. Н. ЧУПАХИН, академик И. Я. ПОСТОВСКИЙ, Е. О. СИДОРОВ

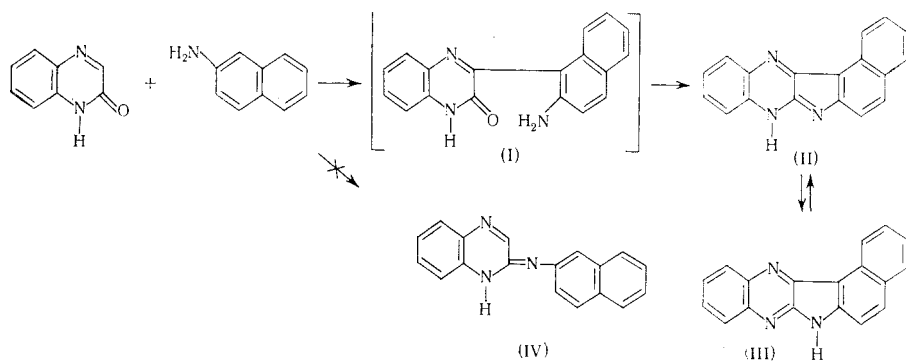
НОВЫЙ СИНТЕЗ БЕНЗОИНДОФЕНАЗИНОВ

Ариламины способны нуклеофильно замещать водород в гетероароматических катионах (¹⁻⁴). Прямому нуклеофильному замещению водорода ариламиновыми остатками могут подвергаться также некоторые диазанафталины, не активированные переводом их в катионную форму, например хиноксалон-2 (⁵), хиноксало-2 (⁶).

В настоящей работе обнаружено, что при реакции хиноксало-2 с 1- и 2-нафталинами и 5-аминоаценафтенем в условиях (⁶) происходит не только замещение водорода 3-Н, но и одновременное замыкание пиррольного цикла с образованием бензопроизводных гетероциклической системы индоло-[2,3-б]-хиноксалина (III) (бензоиндофеназина), как это показано на схеме для случая реакции с 2-нафтиламином. Раньше было показано, что катион акридиния атакует 1-положение в 2-нафтиламине и 2-положение в 1-нафтиламине (⁷), т. е. всегда оказывается орто-расположенным к аминогруппе. Можно предположить, что такая же ориентация хиноксало-2 наблюдается и в рассматриваемых случаях; например, при реакции с 2-нафтиламином, вероятно, образуется промежуточное соединение I, которое, отщепляя воду, превращается в продукт III.

Образующиеся с хорошим выходом продукты конденсации не содержат в и.-к. спектрах полос поглощения в области 1680 см^{-1} (CO) и в области $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ (NH), характерных для исходных веществ и для возможного промежуточного соединения I. Брутто-формулы полученных продуктов соответствуют таутомерным формам бензоиндофеназинов II и III. Азотетинная структура IV исключается, так как выделенные соединения не гидролизуются ни в кислотах, ни в щелочах.

Для выбора предпочтительной таутомерной формы II или III были исследованы электронные спектры полученных соединений в сравнении со спектрами модельных 6-Н индофеназинов, синтезированных из *o*-фенилендиамина и соответствующих производных изатина, в том числе исследован 6-цианэтилиндофеназин, имеющий закрепленную структуру, соответствующую строению III.



Как видно из данных табл. 1, спектры модельных 6-Н индофеназинов и полученных соединений содержат по два основных максимума в ультра-

Соединение	Электронные спектры $\lambda_{\max}$ нм (lg ϵ)	
Бензоиндофеназины (диоксан)	225–228 (4,34–4,59); 267–276 (4,71–4,78) 368–381 (4,41–4,57); 410–434 (3,57–3,65)	
6-Н-индофеназин (диоксан)	225 (4,46) 353 (4,24)	268 (4,68) 392 (3,17)
6-цианэтилиндофеназин (диоксан)	227 (4,58) 354 (4,32)	271 (4,71) 396 (3,74)
5-Н-индофеназин (спирт)	377 (4,13)	276 (4,52)

фиолетовой и видимой областях, хорошо совпадающие по длине волны и по интенсивности. В обоих случаях длинноволновый максимум проявляется в виде пологого плеча. Некоторый батохромный сдвиг максимумов в длинноволновой области для исследуемых соединений надо, вероятно, отнести за счет влияния аннелированного бензоядра.

В отличие от рассмотренных моделей в спектре 5-Н индофеназина — прототипа таутомерной формы II, в видимой области проявляется лишь один максимум (⁸).

Таким образом, рассмотрение спектральных данных позволяет отдать предпочтение таутомерной форме 6-Н индофеназина III.

Описываемый метод позволяет в одну стадию получать бензоиндофеназины из доступных продуктов хиноксалола и нафтиламинов, минуя сложный синтез бензопроизводных изатина.

7-Н-бензо-[с]-индоло-[2,3-*b*]-хиноксалин (III) получают из 6,8 ммольа хиноксалола-2, 8,2 ммольа 2-нафтиламина и 1,6 мл уксусной кислоты нагреванием в течение 2,5 час. при 130–140°. К полученной суспензии приливают 50 мл бензола, осадок отфильтровывают и кристаллизуют из диметилформамида (ДМФА). Желтые иглы с т. пл. 341–343°, выход 67%.

Найдено %: С 80,6; Н 4,2; N 15,7;
C₁₈H₁₁N₃. Вычислено %: С 80,3; Н 4,1; N 15,6

Аналогично получают 13-Н-бензо-[*g*]-индоло-[2,3-*b*]-хиноксалин (V). Ярко-желтые иглы из ДМФА, т. пл. 370–372°, выход 68%.

Найдено %: С 80,4; Н 4,1; N 15,3
C₁₈H₁₁N₃. Вычислено %: С 80,3; Н 4,1; N 15,6

13-Н-аценафтен-[4,5-*d*]-пирроло-[2,3-*b*]-хиноксалин (VI) получен той же методикой, желтые призмы из ДМФА, т. пл. 379–380, выход 70%.

Найдено %: С 81,3; Н 4,5; N 14,4
C₂₀H₁₃N₃. Вычислено %: С 81,3; Н 4,4; N 14,2

И.-к. спектры зарегистрированы на приборе UR-20 в вазелиновом масле (C=O) и в перфторуглероде (N—H). Электронные спектры записаны на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в диоксане, концентрация 2·10⁻⁵ мол/л.

Уральский политехнический институт
г. Свердловск

Поступило
17 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Хамана, Хим. гетероциклич. соед., 1973, 1155. ² А. К. Шейнман, Хим. гетероциклич. соед., 1974, 3. ³ С. В. Кривун, О. Ф. Алфорова, С. В. Саяпина, Усп. хим., т. 43, 1739 (1974). ⁴ О. Н. Чупахин, В. А. Трофимов, З. В. Пушкарева, ДАН, т. 188, 376 (1969). ⁵ И. Я. Постовский, О. Н. Чупахин и др., ДАН, т. 212, 1125 (1973). ⁶ О. Н. Чупахин, Е. О. Сидоров, И. Я. Постовский, Хим. гетероциклич. соед., 1974, 993. ⁷ В. Л. Русин, О. Н. Чупахин и др., Хим. гетероциклич. соед., 1972, 216. ⁸ W. Bednarczyk, L. Marchlewski, Bull. Intern. Acad. Polon. Sci., Class Sci. Math. Nat., 1938A, 524; Chem. Abstr., v. 33, 4963 (1939).