

УДК 547.821:547.787+547.834.2+547.232

Синтез 1-нитро-2-фенилиндוליрина рециклизацией соли оксазоло[3,2-*a*]пиридиния под действием нитрометана

Е. В. Бабаев,* С. В. Боженко, Д. А. Майборода

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
119899 Москва, Воробьевы горы.

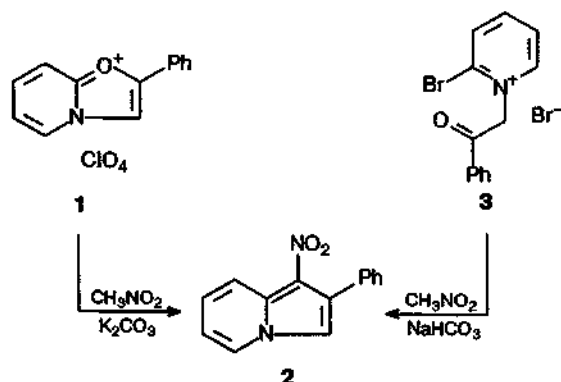
Факс: +7 (095) 939 3020, E-mail: bev@sci.chem.msu.su

1-Нитроиндолизинны используются для получения аминопроизводных, обладающих потенциальной биологической активностью^{1,2}. Известно два подхода к синтезу исходных 1-нитроиндолизинов — нитрование индолизинов в серной кислоте³ или циклоконденсация 2-(нитрометил)пиридина с α -галогенкетонами². Первый путь, однако, не позволяет использовать 2-фенилиндолизин (и 2-ариллиндолизинны с донорными группами) вследствие конкурентного нитрования в бензольное ядро. Ограничением второго способа синтеза являются взрывчатые свойства 2-(нитрометил)пиридина.

Для синтеза 1-нитроиндолизинов мы использовали внедрение углеродного атома нитрометана как бинуклеофильного центра (замыкающего нитропиррольный фрагмент) в реакциях с подходящими биелектрофилами. Подобная стратегия широко применяется в синтезах нитроазиннов или нитроаренов и весьма редко — для получения пятичленных нитрогетероциклов^{4,5}. В качестве подходящих партнеров для реакции с нитрометаном, приводящей к 1-нитроиндолизинам, могут выступать как производные солей 1-(β -оксоалкил)-2-галогенпиридиния (широко используемые в качестве предшественников мостиковых азолопиридинов⁶), так и их гетероциклические синтоны — производные оксазоло[3,2-*a*]пиридиния. (Для последних описаны примеры реакций ANRORC-типа под действием некоторых гетероатомных нуклеофилов^{6,7}.)

Нами обнаружено, что катион 2-фенилоксазоло[3,2-*a*]пиридиния (1) под действием нитрометана в присутствии карбоната калия в мягких условиях претерпевает рециклизацию оксазольного фрагмента в пиррольный с образованием 1-нитро-2-фенилиндолирина (2). Тот же продукт может быть получен встречным синтезом при циклоконденсации нитрометана с солью *N*-фенил-2-бромпиридинийбромида (3). Константы полученного нитроиндолирина (2) совпадают с литературными данными², а в спектре ПМР наблюдается ожидаемый слабый сдвиг сигнала протона Н-8 под действием «пери»-расположенной магнитно-анизотропной нитрогруппы.

Реакцию перхлората 1 (0.2 г, 6.8 ммоль) с избытком нитрометана (5 мл) проводили с добавлением 0.14 г (1 ммоль) карбоната калия. Реакционную смесь нагревали при 100 °С в течение 1 ч, затем добавили 2 г силикагеля, перемешивали еще 0.5 ч,



растворитель отогнали, и сухой остаток оставили на 12 ч. Продукт реакции элюировали хлороформом. Выделили 0.12 г (74 %) 1-нитро-2-фенилиндолирина 2, т.пл. 156–157 °С (лит.: т.пл. 151–156 °С)². Спектр ПМР (в CDCl₃, δ , м.д.): 6.94 (т, 1 Н, Н-6), 7.19 (с, 1 Н, Н-3), 7.40 (м, 4 Н, Ph, Н-7), 7.52 (м, 2 Н, Ph), 8.06 (д, 1 Н, Н-8), 8.47 (д, 1 Н, Н-5), $J_{5,6} = 9.0$ Гц, $J_{6,7} = 6.7$ Гц, $J_{7,8} = 6.3$ Гц.

Реакцию бромида 3 (0.35 г, 1 ммоль) с нитрометаном (7 мл) проводили в присутствии 0.2 г (2.5 ммоль) бикарбоната натрия. Реакционную смесь нагревали при 100 °С в течение 4 ч, твердый остаток отфильтровали, фильтрат упарили и хроматографировали на колонке (Al₂O₃, хлороформ). Выделили 0.066 г (29 %) нитроиндолирина 2, идентичного по свойствам (т.пл., ПМР-, ИК-спектры) соединению, полученному в предыдущем опыте.

Список литературы

1. W. Flitch, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Eds. A. R. Katritzky, C. W. Rees, Pergamon, Oxford, 1984, 3, 443.
2. J. Hurst, T. Melton, and D. G. Wibberley, *J. Chem. Soc.*, 1965, 2948.
3. E. T. Borrows, D. O. Holland, and J. Kenyon, *J. Chem. Soc.*, 1946, 1077.
4. Е. В. Бабаев, *Химия гетероцикл. соединений*, 1993, 962 [*Chem. Heterocycl. Compd.*, 1993 (Engl. Transl.)].
5. W. Keil and F. Krohnke, *Chem. Ber.*, 1972, 105, 3709.
6. C. K. Bradsher, R. D. Brandau, J. E. Boliek, T. L. Hough, *J. Org. Chem.*, 1969, 34, 2129.
7. G. Markl and S. Pflaum, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 1511.

Поступило в редакцию 15 сентября 1995