

УДК 547.836.3'75.07

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 4-АМИНО-2-ФЕНИЛИНДОЛОВ В СИНТЕЗЕ ПИРРОЛОХИНОЛИНОВ ПО РЕАКЦИИ КОМБА

Е.А. Алямкина\*, С.А. Ямашкин\*, Н.Н. Артаева\*, М.А. Юровская

(кафедра органической химии; e-mail: ymar@org.chem.msu.ru)

Установлено, что первичная конденсация 4-амино-2-фенил- и 4-амино-1-метил-2-фенилиндолов со свободным  $\beta$ -положением пиррольного цикла с ацетилацетоном и дибензоилметаном реализуется исключительно за счет аминогруппы и приводит к соответствующим  $\alpha$ -аминокетонам, которые в условиях кислотной циклизации превращаются в пирроло[2,3-*h*]хинолины. Продуктов замыкания цикла с участием положения 3 индола не обнаружено.

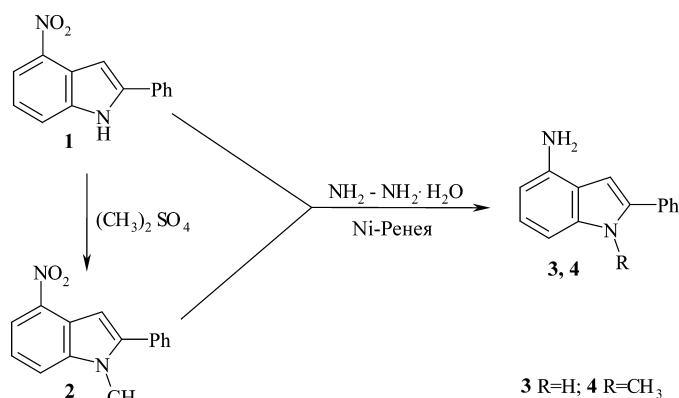
**Ключевые слова:** 4-амино-2-фенил- и 4-амино-1-метил-2-фенилиндолы, ацетилацетон, дибензоилметан, пирроло[2,3-*h*]хинолин.

В рамках исследований по разработке способов синтеза пирролохинолинов – потенциальных биологически активных веществ, мы ранее изучали поведение большой серии замещенных 5-, 6-, 7-аминоиндолов в реакции с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями ( $\beta$ -кетозфирами и  $\beta$ -дикетонами) [1, 2]. В ряду 4-аминоиндолов в этих реакциях были исследованы лишь 4-амино-2,3-диметил- и 4-амино-1,2,3-триметил-индолы [3]. На наш взгляд, представляет интерес изучение поведения не замещенных по  $\beta$ -положению 4-аминоиндолов с дикетонами как в реакции первичной конденсации, так и дальнейшей циклизации. В качестве модельных структур мы использовали 4-амино-2-фенил- и 4-амино-1-метил-2-фенилиндолы (3, 4).

В качестве исходных соединений для синтеза аминииндолов 3, 4 мы использовали соответствующие нитросоединения 1, 2. 4-Нитро-2-фенилиндол (1) получен по модифицированной нами методике, предложенной авторами работы [4]. Изменение приемов выделения и очистки позволило увеличить выход целевого соединения (схема 1). Константы полученного известного 4-нитро-2-фенилиндола (1) хорошо согласуются с литературными данными [4], а физико-химические характеристики неописанных соединений 2–10, которые рассматриваются далее, приведены в табл. 1.

Метилирование индола 1 диметилсульфатом, а также дальнейшее восстановление соединений 1, 2 в

Схема 1



\* Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования – Мордовский государственный педагогический институт имени М.Е. Евсевьева.

Т а б л и ц а 1

## Физико-химические характеристики соединений 2-10

Соединение	Брутто-формула	Найдено Вычислено%		$R_f$ (система)	$T_{пл}$ , °С (растворитель для кристаллизации)	Выход, %
		С	Н			
2	$C_{15}H_{12}N_2O_2$	<u>71.40</u> 71,42	<u>4.80</u> 4,79	0,79 (А)	126–127 (хлороформ)	90
3	$C_{14}H_{12}N_2$	<u>80.72</u> 80,74	<u>5.83</u> 5,81	0,33 (А)	178–179 (метанол)	90
4	$C_{15}H_{14}N_2$	<u>81.04</u> 81,05	<u>6.36</u> 6,35	0,65 (Б)	102–104 (гептан)	94
5	$C_{19}H_{18}N_2O$	<u>78.36</u> 78,59	<u>6.39</u> 6,25	0,79 (Б)	154–155 (бензол–петролейный эфир)	89
6	$C_{20}H_{20}N_2O$	<u>78.71</u> 78,92	<u>6.81</u> 6,62	0,29 (А)	118–120 (бензол–петролейный эфир)	78
7	$C_{29}H_{22}N_2O$	<u>83.70</u> 84,03	<u>5.55</u> 5,35	0,40 (Б)	199–201 (бензол–петролейный эфир)	21
8	$C_{30}H_{24}N_2O$	<u>83.77</u> 84,08	<u>5.86</u> 5,65	0,89 (Б)	155–158 (хлороформ–петролейный эфир)	28
9	$C_{29}H_{20}N_2$	<u>87.59</u> 87,85	<u>5.27</u> 5,08	0,44 (Б)	201–203 (гексан)	99
10	$C_{30}H_{22}N_2$	<u>87.51</u> 87,77	<u>5.59</u> 5,40	0,76 (Г)	183–185 (гексан)	93

соответствующие аминокиндолы **3**, **4** проведено согласно известным методикам [5].

В спектре ЯМР  $^1H$  не описанного в литературе нитроиндола **2** наблюдаются синглетные сигналы протонов групп  $1-CH_3$  и Н-3, два дублетных сигнала протонов Н-7, Н-5, одного триплетного сигнала протона Н-6 и АВС-система пяти протонов фенильного заместителя в положении 2. Спектральные характеристики нитроиндола **2** приведены в табл. 2.

В масс-спектре соединения **2**, кроме интенсивного пика молекулярного иона  $M^+$  (76%), имеются основные характеристические для ароматических нитросоединений [6, 7] пики ионов\*  $[M-NO_2]^+$  206 (57%),  $[M-NO]^+$  222 (28%) и  $[M-NO-OH]^+$  205 (38%).

В спектре имеется также ряд малоинформативных фрагментов, характеризующих его как ароматическое азотсодержащее гетероциклическое соединение.

В спектрах ЯМР  $^1H$  4-амино-2-фенилиндола (**3**) и 4-амино-1-метил-2-фенилиндола (**4**) наблюдаются синглетные сигналы протонов Н-1 (для соединения **3**) и  $1-CH_3$  (для соединения **4**), протонов группы  $NH_2$ , синглетный сигнал протона Н-3, двух триплетов и дублета протонов фенильного заместителя в положении 2, а также два дублетных сигнала протонов Н-7, Н-5 и триплетный сигнал протона Н-6, что характерно для АВС-систем. В УФ-спектрах аминокиндолов **3**, **4** наблюдается интенсивная коротковолновая полоса 210–220, характерная для пиррольного

\* Здесь и далее для пиков ионов даны величины  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %).

Т а б л и ц а 2

Структура и спектральные характеристики нитроиндола **2** и аминоиндолов **3, 4**

Соединение	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ м.д., $J$ (Гц)	Масс-спектр, $m/z$ ( $I_{\text{отн.}}$ , %)	Уф-спектр	
			$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\lg \epsilon$
<b>2</b>	3.87 (3H, с, 1-CH <sub>3</sub> ), 7.16 (1H, с, H-3), 7.40 (1H, т, $J_{567}=7.5$ , H-6), 7.54 (1H, т, $J=7.5$ , <i>n</i> -H 2-Ph), 7.59 (2H, т, $J=7.5$ , <i>m</i> -H 2-Ph), 7.70 (2H, д, $J=7.5$ , <i>o</i> -H 2-Ph), 8.08 (1H, д, $J_{76}=7.5$ , H-7), 8.13 (1H, д, $J_{56}=7.5$ , H-5)	252 (M <sup>+</sup> , 76), 222 (28.), 207 (10), 206 (57), 205 (38), 204 (50), 194 (33), 191 (17), 190 (32), 179 (12), 178 (37), 177 (10), 176 (12), 166 (10), 165 (45), 164 (18), 163 (18), 152 (19), 151 (13), 139 (20), 128 (27), 126 (18), 115 (16), 111 (11), 105 (14), 102 (58), 101 (20), 98 (10), 91 (16), 90 (11), 89 (37), 88 (45), 87 (35), 86 (20), 83 (25), 82 (26.5), 81 (19), 78 (13), 77 (99.5), 75 (50), 74 (39), 69 (13.5), 66 (17), 65 (19), 64 (17), 63 (78), 62 (55), 52 (28), 51 (100), . 50 (67), 46 (12), 44 (10), 42 (18), 41 (14), 40 (17)39 (83), 38 (28.5)	204 225 265 396	4,50 4,24 4,09 3,89
<b>3</b>	5.17 (2H, с, 4-NH <sub>2</sub> ), 6.14 (1H, д, $J_{56}=7.5$ , H-5), 6.62 (1H, д, $J_{76}=7.5$ , H-7), 6.96 (1H, с, H-3), 6.79 (1H, т, $J_{567}=7.5$ , H-6), 7.25 (1H, т, $J=7.5$ , <i>n</i> -H 2-Ph), 7.43 (2H, т, $J=7.5$ , <i>m</i> -H 2-Ph), 7.76 (2H, д, $J=7.5$ , <i>o</i> -H 2-Ph), 11.14 (1 H, с, H-1).	208 (M <sup>+</sup> , 100), 207 (16), 104 (43), 77 (18)	210 256 313	4,52 4,57 4,24
<b>4</b>	3.64 (3H, с, 1-CH <sub>3</sub> ), 5.23 (2H, с, 4-NH <sub>2</sub> ), 6.22 (1H, д, $J_{56}=7.5$ , H-5), 6.64 (1H, д, $J_{76}=7.5$ , H-7), 6.65 (1H, с, H-3), 6.88 (1H, т, $J_{567}=7.5$ , H-6), 7.39 (1H, т, $J=7.5$ , <i>n</i> -H 2-Ph), 7.49 (2H, т, $J=7.5$ , <i>m</i> -H 2-Ph), 7.54 (2H, д, $J=7.5$ , <i>o</i> -H 2-Ph)	–	203 212 250 300	4,42 4,39 4,30 4,10

хромофора, а в длинноволновой области (250–315 нм) проявляются два максимума, по-видимому, связанные с электронными переходами в бензольной части молекулы, что хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными для замещенных аминоиндолов [5]. Масс-спектр соединения **3** характеризует его как довольно устойчивое, что свойственно ароматическим аминам [7].

Для полученных 4-аминоиндолов со свободным  $\beta$ -положением пиррольного кольца можно было ожидать первичной конденсации по этому положению

при взаимодействии с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями. Однако наши исследования показали, что аминоиндолы **3, 4** при нагревании с ацетилацетоном (~139°C) и дибензоилметаном (~180°C) образуют только енаминокетоны **5–8**, причем конденсация с ацетилацетоном протекает легче (2,5–3,5 ч), чем с дибензоилметаном (5–7,5 ч), электрофильность карбонильных атомов которого ниже (схема 2).

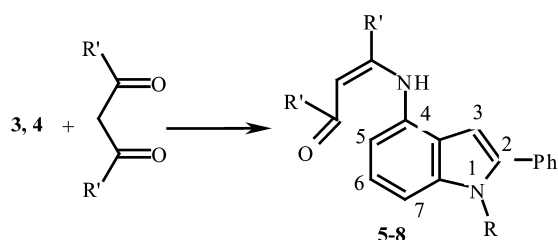
Характеристическими в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  енаминокетонов **5–8** (табл. 3) являются синглетные сигналы винильного протона и протонов группы NH и

Таблица 3

Структура и спектральные характеристики енаминокетонов 5-8

Соединение	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, д, м.д., J (Гц)	Масс-спектр, m/z (I отн., %)	Уф-спектр	
			λ макс, нм	lg ε
<b>5</b>	2.05 (3H, с, =C-CH <sub>3</sub> ), 2.10 (3H, с, O=C-CH <sub>3</sub> ), 5.32. (1H, с, =CH), 6.83 (1H, с, H-3), 6.91 (1H, д, J <sub>56</sub> =7.5, H-5), 7.11 (1H, т, J <sub>567</sub> =7.5, H-6), 7.28 (1H, д, J <sub>76</sub> =7.5, H-7), 7.35 (1H, т, J=7.5, n-H 2-Ph), 7.47 (2H, т, J=7.5, m-H 2-Ph), 7.87 (2H, д, J=7.5, o-H 2-Ph), 11.77 (1H, с, H-1), 12.88 (1H, с, 4-NH)	290 (M+, 69), 275 (34), 273 (10), 247 (57), 233 (26), 206 (29), 84 (60), 43 (100)	203 205 248 309	4,68 4,47 4,24 4,42
<b>6</b>	2.03 (3H, с, =C-CH <sub>3</sub> ), 2.11 (3H, с, O=C-CH <sub>3</sub> ), 3.76 (3H, с, 1-CH <sub>3</sub> ), 5.30 (1H, с, =CH), 6.52 (1H, с, 3-H), 7.01 (1H, д, J <sub>56</sub> =7.5, H-5), 7.20 (1H, т, J <sub>567</sub> =7.5, H-6), 7.38 (1H, д, J <sub>76</sub> =7.5, H-7), 7.46 (1 H, т, J=7.5, n-H 2-Ph), 7.53 (2H, т, J=7.5, m-H 2-Ph), 7.62 (2H, д, J=7.5, o-H 2-Ph), 13.32 (1H, с, 4-NH)	304 (M+, 58), 289 (21), 261 (58), 247 (27), 246 (34), 220 (27), 84 (60), 43 (100)	201 206 240 300	4,57 4,48 4,33 4,33
<b>7</b>	6.18 (1H, д, J <sub>56</sub> =7.5, H-5), 6.27 (1H, с, =CH), 6.82 (1 H, т, J <sub>567</sub> =7.5, H-6), 7.02 (1H, с, H-3), 7.13 (1H, д, J <sub>76</sub> =7.5, H-7), 7.36 (3H, т, J=7.5, m-H 2-Ph; n-H =C-Ph), 7.41 (1H, т, J=7.5, n-H 2-Ph), 7.48 (2H, д, J=7.5, o-H 2-Ph), 7.51 (4H, т, J=7.5, m-H O=C-Ph; m-H =C-Ph), 7.57 (1H, т, J=7.5, n-H O=C-Ph), 7.91 (2H, д, J=7.5, o-H =C-Ph), 8.06 (2H, д, J=7.5, o-H O=C-Ph), 11.73 (1H, с, H-1), 13.22 (1H, с, 4-NH)	414 (M+, 14), 309 (56), 308 (12), 207 (16), 206 (26), 105 (77), 77(100)	200 250 325 413	4,42 4,41 4,39 4,14
<b>8</b>	3.75 (3H, с, 1-CH <sub>3</sub> ), 6.21 (1H, д, J <sub>56</sub> =7.5, H-5), 6.25 (1H, с, =CH), 6.69 (1H, с, H-3), 6.89 (1H, т, J <sub>567</sub> =7.5, H-6), 7.22 (1H, д, J <sub>76</sub> =7.5, H-7), 7.38 (3H, т, J=7.5, m-H 2-Ph; n-H =C-Ph), 7.43 (2H, д, J=7.5, o-H 2-Ph), 7.49 (4H, т, J=7.5, m-H =C-Ph; m-H O=C-Ph), 7.55 (2H, т, J=7.5, n-H O=C-Ph; n-H 2-Ph), 7.64 (2H, д, J=7.5, o-H =C-Ph), 8.04 (2H, д, J=7.5, o-H O=C-Ph), 13.26 (1H, с, 4-NH)	428 (M+, 10), 324 (17), 323 (59), 220 (20), 105 (70), 77(100)	200 212,5 242 400	4,55 4,38 4,20 4,09
<b>9</b>	5.18 (1H, с, H-9), 6.71 (1H, д, J <sub>65</sub> =7.5, H-6), 6.78 (3H, т, J=7.5, n-H 8-Ph; m-H 2-Ph), 6.89 (3H, д, J=7.5, o-H 4-Ph; H-3), 6.96 (3H, м, m-H 8-Ph; n-H 2-Ph), 7.04 (2H, д, J=7.5, o-H 2-Ph), 7.45 (3H, т, J=7.5, n-H 4-Ph; m-H 4-Ph), 7.50 (1H, д, J <sub>56</sub> =7.5, H-5), 7.76 (2H, д, J=7.5, o-H 8-Ph), 11.48 (1H, с, H-7)	396 (M+, 79), 395 (19), 319 (27), 318 (12), 292 (13), 291 (26), 290 (17), 216 (16), 215 (14), 214 (17), 198 (36), 197 (19), 195 (12), 190 (17), 189 (20), 188 (13), 187 (11), 159 (83), 146 (54), 144 (32), 132 (23), 130 (15), 104 (15), 103 (13), 86 (10), 78 (20), 77 (76), 76 (26), 75 (15), 74 (12), 69 (51), 63 (26), 51 (100), 50 (39), 45 (65), 39 (34.)	202 254 289 344 (пл)	4,68 4,47 4,37 3,92
<b>10</b>	3.20 (3H, с, 7-CH <sub>3</sub> ), 5.31 (1H, с, H-9), 6.81 (1H, с, H-3), 6.84 (2H, т, J=7.5, m-H 2-Ph), 6.89 (1H, д, J <sub>65</sub> =7.5, 6-H), 6.92 (2H, д, J=7.5, o-H 8-Ph), 7.00 (4-H, т, J=7.5, m-H 8-Ph; n-H 2-Ph), 7.06 (2H, т, J=7.5, m-H 4-Ph), 7.36 (1H, д, J <sub>56</sub> =7.5, H-5), 7.40 (3H, м, n-H 8-Ph; o-H 4-Ph), 7.72 (2H, д, J=7.5, o-H 2-Ph)	410 (M+, 71), 291 (14), 290 (12), 205 (31), 166 (100), 165 (48), 159 (19), 158 (24), 152 (25), 151 (19), 146 (28), 144 (15), 138 (11), 78 (16), 77 (64), 76 (20), 63 (20), 51 (60), 50 (20), 40 (12), 39 (31)	203 248 288 331(пл)	4,70 4,49 4,42 4,02

Схема 2



5 R=H, R'=CH<sub>3</sub>; 6 R=R'=CH<sub>3</sub>; 7 R=H, R'=Ph; 8 R'=CH<sub>3</sub>, R=Ph

Н-3. В УФ-спектрах соединений **5–8** длинноволновый максимум в области  $\lambda \approx 300\text{--}400$  нм, связанный, по-видимому, с  $\pi\text{-}\pi$ - и  $\pi\text{-}n$ -переходами, в бензольной части молекулы намного интенсивнее по сравнению с той же полосой в спектрах исходного амина, что обусловлено увеличением цепи сопряжения в енаминах.

Анализ масс-спектров показал, что фрагментация енаминокетонов **5–8** хорошо согласуется с диссоциативной ионизацией подобных структур, полученных из 2,3-диметил- и 1,2,3-триметил-4-аминоиндолов [3].

При циклизации енаминов **5–8**, не имеющих заместителей в положениях 3, 5 индольного кольца в условиях кислотной и термической циклизации, можно было ожидать образования соответствующих пирроло[2,3-*h*]хинолинов, а также не исключалась альтернативная возможность замыкания цикла по  $\beta$ -положению пиррольного фрагмента с образованием трициклических структур – азеино[4,3,2-*cd*]индолов.

Поведение енаминокетонов **5–8** в условиях кислотной циклизации оказалось неоднозначным. Так, только енаминокетоны **7, 8** в трифторуксусной кис-

лоте при длительном нагревании (7–13 ч) образуют ожидаемые пирролохинолины **9, 10**, в то время как аналоги **5, 6** дают полимероподобные красители. Замена трифторуксусной кислоты на серную, хлорид цинка (при 140°C) или хлороводород (сухой, в абсолютном метаноле) приводит к аналогичному результату. Нагревание в дифениле при температуре 280°C (термическая циклизация) приводит к осмолению соединений **5, 6** и **7, 8**. Таким образом, даже применение более жестких условий не позволяет получить пирролохинолины из енаминокетонов **5, 6** (схема 3).

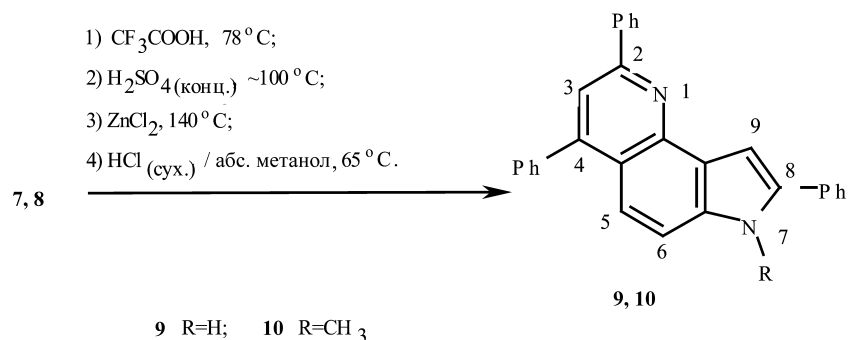
Доказательством образования пирролохинолиновых структур **9, 10** служит наличие в их спектрах ЯМР <sup>1</sup>H синглетных сигналов протонов Н-3 и Н-9 и АВ-системы протонов Н-5 и Н-6 (два дублета)

В масс-спектрах пирролохинолинов **9, 10** имеются интенсивные пики молекулярных ионов М<sup>+</sup> 396 (79%) (для соединения **9**) и 410 (71%) (для соединения **10**), а также большое количество малоинформативных фрагментов.

УФ-спектры соединений **9, 10** содержат по три полосы поглощения с максимумами при 202, 254, 289 нм (для **9**) и 203, 248, 288 (для **10**), а четвертую – в виде плеча при 344 нм (для **9**) и 331 (для **10**), относящиеся к  $n\text{-}\pi$ -переходам в пиррольном и пиридиновом кольцах и к  $\pi\text{-}\pi$ -переходам в бензольном кольце соответственно, что характерно для пирролохинолиновой системы. Кроме того, интенсивности двух коротковолновых полос поглощения: 220–260 и 260–310 нм, первая из которых интенсивнее, свидетельствуют об угловом сочленении колец, так как в линейных системах полоса при 260–310 нм интенсивнее, чем при 220–260 нм [8].

Полимерообразные глубоко окрашенные продукты, выделенные из реакционной смеси после обработки

Схема 3



енаминокетонов **5**, **6** кислотными агентами, не идентифицированы. Следует лишь отметить отсутствие в их УФ-спектрах полосы поглощения, характерной для  $n$ - $\pi$ -переходов в пиридиновом кольце, что исключает образование пирролохинолиновых структур. Электронные спектры выделенных продуктов содержат интенсивные максимумы с  $\lambda = 233$ – $244$  нм ( $\lg \epsilon$  4,44–4,46), характерные для  $n$ - $\pi$ -переходов в пиррольном кольце индола, усиленные, по-видимому, дополнительным сопряжением в боковой цепи. Данный факт дает возможность предположить, что енаминокетоны за счет карбонильной группы конденсируются не внутримолекулярно с  $\beta$ -положением пиррольного кольца, а межмолекулярно с образованием окрашенных димеров. Такое поведение индолиленаминокетонов со свободным  $\beta$ -положением в кислотных условиях отмечалось и ранее [9].

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе “Bruker DRX 500 SF” при 500 МГц в  $\text{DMSO-}d_6$ . Масс-спектры получены на масс-спектрометре “FINNIGAN MAT. INCOS-50” с прямым вводом образца в ионный источник при энергии ионизации 70 эВ, токе эмиссии 1,5 мА и температуре 70–250°C. Электронные спектры зарегистрированы на приборе “Spekord” в этаноле. Очистку продуктов реакции проводили методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (нейтральный, I и II степень активности по Брокману). Контроль за ходом реакции, чистотой полученных соединений осуществляли ТСХ на пластинках “Silufol UV-254” в системах: хлороформ (А), хлороформ–следы метанола (Б), бензол–этилацетат, 3:1 (В), бензол–этилацетат–метанол, 10:3:1 (Г). Физико-химические характеристики полученных соединений приведены в табл. 1.

Нитроиндол **2** и аминаиндолы **3**, **4** получены по известным методикам, приведенным в работе [5].

**4-Нитро-2-фенилиндол (1)**. Получают из 1,38 г (10 ммоль)  $m$ -нитроанилина и 1,68 г (14 ммоль) ацетофенона по методике [4]. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают многократно теплой водой и сушат на воздухе, очищают на колонке с оксидом алюминия в системе хлороформ–петролейный эфир, 3:1, и перекристаллизовывают из хлороформа для удаления примеси 6-нитро-2-фенилиндола. Выход 2,47 г (77%),  $R_f = 0,65$  (А),  $T_{\text{пл}} = 203^\circ\text{C}$  (из хлороформа) (по литературным данным  $T_{\text{пл}} = 205^\circ\text{C}$  [4]).

**1-Метил-4-нитро-2-фенилиндол (2)**. Получают из 0,77 г (3,2 ммоль) 4-нитро-2-фенилиндола (**1**). Очищают перекристаллизацией из хлороформа. Выход 0,73 г.

**4-Амино-2-фенилиндол (3)**. Получают из 0,75 г (3 ммоль) 4-нитро-2-фенилиндола (**1**). Выход 0,62 г.

**4-Амино-1-метил-2-фенилиндол (4)**. Получают из 0,75 г (3 ммоль) 1-метил-4-нитро-2-фенилиндола (**2**). Выход 0,62 г.

#### Общая методика получения енаминов

А. Смесь аминаиндола и избытка ацетилацетона кипятят в течение нескольких часов. По окончании реакции (контроль ТСХ) избыток ацетилацетона отгоняют в вакууме. Остаток растворяют в смеси бензола с петролейным эфиром и пропускают через слой (2 см) оксида алюминия.

Б. К аминаиндолу прибавляют удвоенное количество дибензоилметана и выдерживают при 170–180°C. По окончании реакции (контроль ТСХ) продукт реакции выделяют методом препаративной ТСХ на оксиде алюминия, в качестве элюента используют хлороформ.

**(Z)-4-(2-фенил-1H-4-аминоиндолил)пентен-3-он-2 (5)**. Получают по методике А из смеси 0,297 г (1,4 ммоль) 4-амино-2-фенилиндола (**3**) и 3 мл ацетилацетона, но кипятят 2,5 ч. Перекристаллизовывают из смеси бензол–петролейный эфир, 1:2. Выход 0,36 г.

**(Z)-4-(1-метил-2-фенил-1H-4-аминоиндолил)пентен-3-он-2 (6)**. Получают по методике А из смеси 0,31 г (1,4 ммоль) 4-амино-1-метил-2-фенилиндола (**4**) и 3 мл ацетилацетона, кипятят 3,5 ч. Перекристаллизовывают из смеси бензол–петролейный эфир. Выход 0,33 г.

**(2Z)-1,3-дифенил-3-[(2-фенил-1H-4-аминоиндолил)пропен-2-он-1 (7)**. Получают по методике Б из 0,26 г (1,3 ммоль) 4-амино-2-фенилиндола (**3**), нагревают 5 ч. Перекристаллизовывают из смеси бензол–петролейный эфир. Выход 0,11 г.

**(2Z)-3-[(1-метил-2-фенил-1H-4-аминоиндолил)-1,3-дифенил-пропен-2-он-1 (8)**. Получают по методике Б из 0,37 г (1,7 ммоль) 4-амино-1-метил-2-фенилиндола (**4**), нагревают в течение 7,5 ч. Перекристаллизовывают из смеси бензол–петролейный эфир. Выход 0,20 г.

**2,4,8-Трифенил-7H-пирроло[2,3-*h*]хинолин (9)**. 0,078 г (0,0002 ммоль) соединения **7** в пятикратном избытке трифторуксусной кислоты нагревают 6–7 ч. По окончании реакции (контроль ТСХ)

охлажденную реакционную смесь выливают в разбавленный (10–12%) водный аммиак со льдом, выпавший осадок отфильтровывают, промывают многократно водой, сушат на воздухе. Очищают перекристаллизацией из гексана. Выход 0,74 г.

**7-Метил-2,4,8-трифенил-7Н-пирроло[2,3-*h*]хинолин (10).** Получают аналогично из 0,12 г (0,4 ммоль) соединения **8** (нагревают в течение 13 ч). Очищают перекристаллизацией из гексана. Выход 0,11 г.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы по теме: «Синтез индольных и пирролохинолиновых систем», НК-536 (4) П.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ямашкин С. А., Юровская М. А. // ХГС. 2001. № 12. С. 1587.
2. Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов. «Химия синтетических индольных систем» / Под ред. В. Г. Карцева. М., 2004. Т. 3.
3. Ямашкин С. А., Орешкина Е. А., Жукова Н. В. // ХГС. 2007. № 8. С. 1234.
4. Moskalev N., Barbasiewicz M., Makoza M. // Tetrahedron. 2004. **60**. P. 347.
5. Ямашкин С. А., Юровская М. А. // ХГС. 1999. № 12. С. 1630.
6. Хмельницкий Р. А., Клюев Н. А., Соловьев О. А., Терентьев П. Б. // Изв. ТСХА. 1975. № 3. С. 209.
7. Терентьев П. Б. Масс-спектрометрия в органической химии. М., 1979.
8. Томилин О. Б., Бояркина О. В., Ямашкин С. А. // ХГС. 2003. № 10. С. 1525.
9. Кост А. Н., Ямашкин С. А., Юдин Л. Г. // ХГС. 1977. № 6. С. 770.

Поступила в редакцию 20.06.09

### ON THE POSSIBILITY OF USING 4-AMINO-2-PHENYL- AND 4-AMINO-1-METHYL-2-PHENYLINDOLES IN THE SYNTHESIS OF PYRROLOQUINOLINES ACCORDING TO COMBES

Ye.A. Alyamkina, S.A. Yamashkin, N.N. Artayeva, M.A. Yurovskaya

(Division of Organic Chemistry)

The reaction of 4-amino-2-phenyl- and 4-amino-1-methyl-2-phenylindoles with free  $\beta$ -position of pyrrole ring with acetylacetone and dibenzoilmethane has been studied. It has been ascertained that primary condensation is realized only upon aminogroups and produces the corresponding enaminoketones. Under conditions of enamines acidic cyclization on basis of dibenzoylmethane turn into pyrrolo[2,3-*h*]quinolines. The products of cyclization with participation of indole C<sub>3</sub> atom has't detected.

**Key words:** 4-amino-2-phenyl- and 4-amino-1-methyl-2-phenylindoles, acetylacetone, dibenzoilmethane, pyrrolo[2,3-*h*]quinoline.

**Сведения об авторах:** Алямкина Елена Андреевна – доцент кафедры химии биолого-химического факультета Мордовского государственного педагогического института им. М.Е. Евсевьева, канд. хим. наук (saranskchem@mail.ru); Ямашкин Семен Александрович – зав. кафедрой химии, декан биолого-химического факультета Мордовского государственного педагогического института им. М.Е. Евсевьева, докт. хим. наук, профессор (yamashk@yandex.ru); Артаева Наталья Николаевна – соискатель кафедры химии биолого-химического факультета Мордовского государственного педагогического института им. М.Е. Евсевьева; Юровская Марина Абрамовна – вед. науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук, профессор (ymar@org.chem.msu.ru).