

Ж. Нтаганда, С. А. Солдатова, Х. А. Родригес Аларкон,
Б. Н. Анисимов, А. Т. Солдатенков

ИНДОЛОПИРИДИНЫ С УЗЛОВЫМ ГЕТЕРОАТОМОМ

6*. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ИНДОЛО[2,1-*a*]ИЗОХИНОЛИНЕ

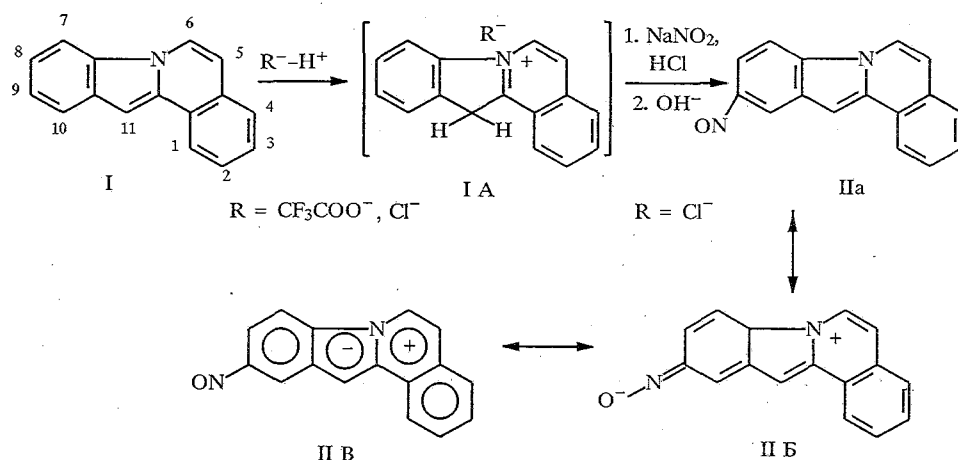
Реакции нитрования, галогенирования, азосочетания, аминометилирования, гидроксиметилирования и ацилирования индоло[2,1-*a*]изохинолина в нейтральной или слабокислой среде приводят к производным по положению C₍₁₁₎ (пиррольное кольцо). На примере нитрозирования показано, что в сильноокислой среде возможно протекание электрофильного замещения по бензольному кольцу индольного фрагмента.

Химические превращения индоло[2,1-*a*]изохинолина (I) изучены недостаточно — описано лишь его восстановление до 5,6,11,11*a*-тетрагидро-[2] и 5,6-дигидропроизводных [3], а также превращение в дисульфид по положению C₍₁₁₎ при действии серы [4]. В настоящей работе рассмотрены реакции электрофильного замещения этого индола на примерах его нитрозирования, нитрования, галоидирования, азосочетания, аминометилирования, гидроксиметилирования и ацилирования.

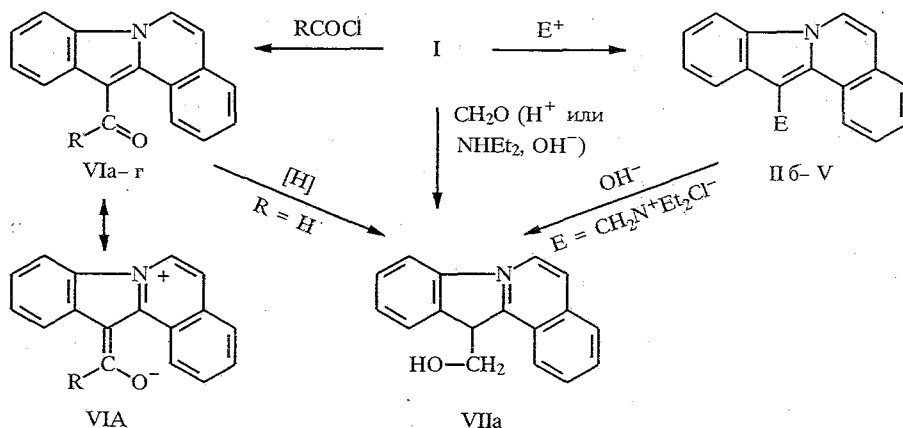
Сопоставление спектров ПМР полицикла I в CDCl₃ и CF₃COOH (нами получены его спектры в DMSO-D₆ [5]) свидетельствует о том, что электрофильное присоединение протона H⁺ происходит по свободному положению C₍₁₁₎ π -избыточного пиррольного цикла. Протоны группы CH₂, образующейся при регистрации спектра в кислоте, проявляются синглетным сигналом в две протонные единицы в области 5,1 м. д., что сопровождается исчезновением сигнала протона 11-H при 7,38 м. д. (CDCl₃). Об образовании четвертичной соли IA в кислой среде свидетельствует смещение сигналов протонов 5-H и 6-H пиридиниевого цикла примерно на 1 м. д. в более слабое поле (по сравнению с исходным основанием) и уменьшение примерно на 0,6 Гц КССВ. Таким образом, атака индолоизохинолина электрофильными агентами должна происходить по незамещенному положению пиррольного кольца, однако функционализацию полицикла I по положению C₍₁₁₎ следует проводить в нейтральных или слабокислых средах. В кислых средах возможно предварительное протонирование данного положения, что приводит к изменению ориентации электрофильного замещения. Это было подтверждено при нитрозировании соединения I нитритом натрия в концентрированной соляной кислоте, приводящем с высоким выходом к 9-нитрозоиндолоизохинолину (IIa). Мононитрозирование подтверждается элементным анализом и масс-спектром, в котором имеется пик молекулярного иона M⁺ с m/z 246 максимальной интенсивности, а также пик фрагмента [M - NO]⁺ с m/z 216 (60%). О введении нитрозогруппы в бензольное ядро индольного фрагмента свидетельствует спектр ПМР, в котором присутствуют дублетный сигнал пиррольного протона 11-H (8,21 м. д., $J \sim 1$ Гц) и сигнал протона 1-H (9,32 м. д.) с неизменившейся, по сравнению со спектром исходного индола I, мультиплетностью. Появление усредненного дублетного сигнала при 8,55 м. д. ($J = 7,0$ Гц) с интегральной интенсивностью в две протонные единицы, относящегося к протонам 7- и 8-H, указывает на наличие группы NO в положении C₍₉₎. Протон 10-H

* Сообщение 5 см. [1].

резонирует при 8,33 м. д. в виде уширенного сигнала с КССВ 2,5 Гц (на полувысоте). Следует, кроме того, отметить, что промежуточно образующийся катион IА должен ориентировать вступление нитрозогруппы в *пара*-положение по отношению к азоту, где подвижность атома водорода наибольшая, как это установлено для ароматических N,N-диалкиламинов и 2-метилиндолов [6]. Смещение в спектре ПМР нитрозопроизводного IIа сигналов всех 10 протонов в слабые поля на 0,5...1,2 м. д. по сравнению с сигналами соответствующих протонов в спектре исходного соединения I (см. [5] и табл. 2) и глубокая (темно-зеленая) окраска соединения IIа объясняются, по-видимому, большим вкладом полярных форм IIБ и В.



Нитрование индола I проводили азотной кислотой в уксусном ангидриде при -10°C . В этих условиях с хорошим выходом получен 11-нитроиндолизоксантин (IIб), об образовании которого свидетельствуют исчезновение сигнала протона пиррольного цикла и сохранение сигналов двух сложных систем ABCD в спектре ПМР этого соединения. В масс-спектре соединения IIб кроме пика молекулярного иона средней интенсивности с m/z 262 обнаруживаются высокоинтенсивные пики ионов $[\text{M} - \text{NO}]^{++}$ и $[\text{M} - \text{NO}_2]^{++}$ с m/z 232 и 216 соответственно. Максимальный по интенсивности пик относится к фрагменту $[\text{M} - \text{OH}]^{++}$, который мог образоваться благодаря близости протонов 1-Н и 10-Н к кислороду нитрогруппы.



IIб E = NO₂; IIIа E = Br; IIIб E = I; IVа E = N=NPh, б E = N=NC₆H₄NO₂-p; V E = CH₂NH(Et)₂Cl;
VIа R = H, б R = CH₃, в R = Ph, r R = C₆H₄Cl-p

Таблица 1

Характеристики соединений II—VII

Соединение	Брутто-формула	M^+	$T_{пл}, ^\circ C$	R_f (геп.—эфир, 1; 1)	ИК спектр, ν, cm^{-1}	Выход, %
IIa	$C_{16}H_{10}N_2O$	246	204...206	0,58	—	77
IIб	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	262	188...190	0,31	1546, 1370	67
IIIa	$C_{16}H_{10}BrN$	297	219...221	0,56 (3 : 1)	—	39
IIIб	$C_{16}H_9Br_2N$	377	188...190	0,4 (2 : 1)	—	52
IIIв	$C_{16}H_{10}IN$	343	123...125	0,35 (2 : 1)	—	46
IVa	$C_{22}H_{15}N_3$	321	102...104	0,33	—	94
IVб	$C_{22}H_{14}N_4O_2$	366	126...128	0,3	1520, 1330	92
V	$C_{21}H_{23}ClN_2$	338,5	223...225	—	—	80
VIa	$C_{17}H_{11}NO$	245	163...165	0,41	1660 _{пл} , 1650 _{пл} , 1645	93
ок-сим VIa	$C_{17}H_{12}N_2O$	260	160...162	0,40	3400, 1642	52
VIб	$C_{18}H_{13}NO$	259	132...134	0,33	1660 _{пл} , 1640 _{пл} , 1635	38...68
VIв	$C_{23}H_{15}NO$	321	141...142	0,5	1645	42
VIг	$C_{23}H_{14}ClNO$	355	178...180	0,53	1660 _{пл} , 1650 _{пл} , 1635	79
VIIa	$C_{17}H_{13}NO$	247	173...175	0,4	3300, 3180, 2945, 2870	58...89
VIIб	$C_{23}H_{17}NO$	323*	138...140	0,5	3480, 3300, 3180, 3070, 2940, 2870	59

* В масс-спектре соединения VIIб пик молекулярного иона M^+ отсутствует. Имеются пики ионов $[M - RRCO]^+ 219$ (26%); 218 (18); $[PhCON]^+ 106$ (53); $[PhCO]^+ 105$ (100).

Галоидирование индолоизохинолина I осуществлено действием бромной воды (до бромпроизводных IIIa,б) и водным раствором KI_3 (до монодобробропроизводного IIIв). Строение монобромпроизводного IIIa подтверждено спектром ПМР, который аналогичен спектру 11-нитропроизводного IIб (табл. 2). Образование дибромпроизводного IIIб и 11-йодпроизводного IIIв подтверждено элементным анализом и масс-спектрометрически. Спектры ПМР этих соединений не удалось записать в удовлетворительном виде из-за их плохой растворимости. Второй атом брома в соединении IIIб, вероятнее всего, занимает положение 9 (аналогично бромированию 2-бром-3-метилиндола [6]).

Реакция азосочетания индола I с солями диазония, полученными из анилина и *n*-нитроанилина, протекает в нейтральной среде по положению 11 с образованием азокрасителей IVa,б с высоким выходом.

При попытке аминотилирования индола I системой формальдегид—вторичный амин в уксусной кислоте после нейтрализации реакционной смеси во всех случаях вместо алкиламинометилпроизводных был получен 11-гидроксиметилиндолоизохинолин (VIIa). По-видимому, образующиеся аминотилиндола неустойчивы и легко гидролизуются при водно-щелочной обработке. Для подтверждения этого предположения мы провели реакцию Манниха с диэтиламином в сильноокислой среде (HCl) и получили гидрохлорид диэтиламинометилиндолоизохинолина (V). При подщелачива-

нии раствора этой соли действительно наблюдается отщепление диэтиламиногруппы и образование спирта VIIa. Последний был синтезирован также встречным путем — прямым гидроксиметилированием индола I формальдегидом в уксусной кислоте и, кроме того, восстановлением формилпроизводного VIa натрийборгидридом. В ИК спектре спирта VIIa группа CH_2OH дает две полосы поглощения гидроксила при 3300 и 3180 см^{-1} . В масс-спектре имеется интенсивный пик молекулярного иона с m/z 247. В спектре ПМР этого соединения присутствуют два синглетных сигнала протонов группы CH_2OH при 5,34 и 1,62 м. д.

Ацилирование индолоизохинолина I происходит также по пиррольному кольцу аналогично ацилированию индол[1,2-а]пиридина [5]. В результате формилирования, ацетилирования и ароилирования получены моноацилпроизводные VIa—г. Ацетилирование уксусным ангидридом в кислоте более препаративно (выход 70%), чем по Шоттен—Бауману (выход 38%), что, по-видимому, связано с гомогенностью системы в первом случае. В спектрах

Таблица 2

Параметры спектров ПМР соединений I—VII

Соединение	Химический сдвиг, δ , м.д. (мультиплетность, КССВ, J, Гц)					
	1-Н	5-Н	6-Н	7-Н	10-Н	Другие протоны
I	8,15 (м)	6,68 (д)	8,05 (д, 7,5)	7,84 (м)	7,76 (м)	7,38 (с, 11-Н); 7,55...7,28 (5Н)
I*	8,4 (м)	7,85 (д)	9,05 (д, 6,9)	8,56 (м)	—	5,1 (с, CH_2); 7,7...8,3 (6Н)
II* ²	9,32 (м)	7,81 (д)	9,60 (д, 7,0)	8,55 (уш.д, 7,0)	8,33 (уш.м, $J_{1/2}=2,5$)	8,55 (уш.д, 8-Н); 7,7...8,47 (м, 4Н); 8,21 (1Н, д, $J = 1,9$ Гц, 11-Н)
IIб	9,83 (м)	7,38 (д)	8,28 (д, 7,0)	8,59 (м)	—	7,4...7,88 (6Н)
IIIa	9,25 (м)	6,75 (д)	8,03 (д, 7,5)	7,81 (м)	7,75 (м)	7,35...7,5 (4Н); 7,55 (1Н)
IVa* ²	9,45 (м)	7,25 (д)	8,75 (д, 7,5)	8,23 (м)	—	7,1...8,0 (11Н)
V	8,4 (м)	6,86 (д)	8,58 (д, 7,5)	8,13 (м)	7,71 (м)	7,0...7,6 (5Н); 5,4 (N^+H); 3,92 (к, CH_2 , 4Н); 2,66 (с, CH_2); 1,28 (т, 6Н)
VIa	9,35 (м)	7,16 (д)	8,32 (д, 7,6)	8,61 (м)	7,89 (м)	10,94 (с, CHO); 7,8...7,45 (5Н)
ок-сим VIa	8,45 (м)	6,83 (д)	8,15 (д, 7,5)	8,45 (м)	7,8 (м)	9,23 (ОН); 7,68...7,38 (5Н); 7,25 ($\text{CH}=\text{N}$)
VIб	9,23 (м)	6,98 (д)	8,18 (д, 7,5)	8,06 (м)	7,81 (м)	2,88 (с, CH_3); 7,3...7,66 (6Н)
VIв	8,57 (д-д, 8,0)	6,97 (д)	8,17 (д, 7,5)	7,95 (м)	7,95 (м)	7,9...7,2 (10Н)
VII* ³	8,57 (д-д-д, 8,0; 1,8; 0,8)	7,25 (д)	8,75 (д, 7,3)	7,85 (м)	8,20 (м)	7,95 и 7,55 (4Н, два д-д-д, 8,5; 2,1 и 1,7 Гц 2',6'- и 3',5'-Н)
VIIa	8,42 (д-д-д)	6,7 (д)	8,1 (д, 7,5)	7,53 (м)	7,8 (д, 8,0)	5,34 и 1,62 (с и уш.с, CH_2OH); 7,4...6,95 (5Н)
VIIб	8,16 (м)	6,67 (д)	8,08 (д, 7,5)	7,9 (м)	7,9 (м)	10,0 и 1,6 м.д. (с и уш.с, CHON)

* В трифторуксусной кислоте.

*² В $\text{DMSO}-D_6$.

*³ В дейтероацетоне.

ПМР ацилзамещенных индолов VIa—г отсутствует сигнал протона 11-Н и наблюдается смещение сигналов протонов 1-Н и 10-Н в слабые поля по сравнению с исходным индолом I. В ИК спектрах полоса поглощения валентных колебаний группы C=O, находящейся в сильном сопряжении с индолизиновым фрагментом, проявляется не в обычной для нее области 1720...1680 см⁻¹, а при 1660...1635 см⁻¹, что связано, по-видимому, с большим вкладом биполярной структуры VIa этих соединений. Подобная биполярность наблюдалась ранее [7] у ацилированных индолизинов при их исследовании методом рентгеноструктурного анализа. В 3-бензоилиндолизине одна связь N—C оказалась укороченной (1,25 Å вместо 1,45 Å), а связь C—O была длиннее, чем в несопряженном карбониле (соответственно 1,32 Å и 1,22 Å). В связи с этим становится понятным, что 11-формилиндолоизохинолин VIa, в отличие от его более простого аналога — индоло[1,2-а]пиридина, не взаимодействует с нитрометаном при нагревании в уксусной кислоте (реакцию проводили по методике, описанной в работе [5]).

Бензоилпроизводное VIb было восстановлено до 11-(α-гидроксид)бензил-индолоизохинолина VIIб, в спектре ПМР которого метиновый протон спиртовой группы резонирует в аномально слабом поле (при 10 м. д.), что коррелирует с аналогичным сильным смещением в слабые поля сигнала метиленовых протонов в случае 11-гидроксиметилпроизводного VIIa.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР регистрировали на спектрометре Bruker WP-80, масс-спектры — на приборе MX-1303 при энергии ионизации электронов 70 эВ. Очистку и выделение веществ осуществляли на хроматографических колонках с силикагелем L 40/100, элюент гексан—эфир. Характеристики синтезированных веществ приведены в табл. 1 и 2.

Данные элементного анализа соответствуют расчетным.

9-Нитрозоиндоло[2,1-а]изохинолин (IIa). К смеси 0,8 г (3,7 ммоль) индолоизохинолина I с 2 мл концентрированной соляной кислоты, охлажденной до 0 °С, добавляют 10 г мелкоизмельченного льда и затем при перемешивании и охлаждении льдом — раствор 0,6 г NaNO₂ в 2 мл воды. Смесь перемешивают еще 0,5 ч, отделяют желтый осадок и переносят его порциями в 5 мл концентрированного раствора соды. Экстрагируют эфиром (3 × 15 мл). Получают 0,7 г темно-зеленых кристаллов нитрозопродукта IIa. Масс-спектр IIa, *m/z* (%): M⁺ 246 (100), 232 (60), 231 (50), [M - HCN]⁺, 219 (31), [M - CO]⁺ (31), [M - CO]⁺ 218 (19), [M - HCO]⁺ 219 (31), [M - CO]⁺ 218 (19), [M - NO]⁺ 216 (60).

11-Нитроиндоло[2,1-а]изохинолин (IIб). К охлажденному до -10 °С раствору 0,5 г (2,3 ммоль) индолоизохинолина I в 14 мл уксусного ангидрида добавляют при перемешивании раствор 0,3 мл концентрированной азотной кислоты в 1,5 мл уксусного ангидрида. Смесь выдерживают 0,5 ч, затем обрабатывают ледяной водой (27 мл), нейтрализуют насыщенным раствором соды, экстрагируют хлороформом. Экстракт промывают водой, сушат, растворитель упаривают и остаток очищают на колонке с 20 г силикагеля и перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,4 г (66,6%) монокристаллического IIб в виде коричневого порошка. Масс-спектр IIб, *m/z* (%): M⁺ 262 (46), [M - OH]⁺ 245 (100), 233 (64), [M - NO]⁺ 232 (86), 217 (57), [M - NO₂]⁺ 216 (71), 209 (54).

11-Броминдоло[2,1-а]изохинолин (IIIa). К раствору 0,15 г (0,69 ммоль) индолизина I в 15 мл хлороформа при перемешивании порциями добавляют бромную воду до исчезновения исходного соединения I (контроль по ТСХ). Смесь обрабатывают бикарбонатом натрия до pH 8, органический слой отделяют, упаривают и очищают хроматографически на колонке с силикагелем, элюент эфир. Получают 0,08 г соединения IIIa в виде желтых кристаллов. Масс-спектр, *m/z* (%): M⁺ 297 (100), [M - Br]⁺ 217 (71), [M - HBr]⁺ 216 (14).

9,11-Диброминдоло[2,1-а]изохинолин (IIIб) получают аналогично из 0,012 г (0,55 ммоль) индолизина I, используя избыток брома. Выделяют 0,11 г соединения (0,05 г — осадок из реакционной смеси и 0,06 г — после хроматографического разделения) в виде темно-коричневых кристаллов. Масс-спектр, *m/z* (%): M⁺ 377 (2), 375 (3), 373 (2), [M - Br]⁺ 297 (8), 295 (7), [M - 2Br]⁺ 217 (11), 182 (22), 150 (31), [HBr]⁺ 82 (100), [Br]⁺ 81 (89), 80 (99).

11-Йодиндолино[2,1-*a*]изохинолин (Шв). К раствору 0,15 г (0,69 ммоль) индолизина I в 40 мл эфира при перемешивании прибавляют по каплям 0,1 н. раствор I₂ и KI в воде и 0,1 н. раствор КОН, поддерживая pH 8...9. Эфирный слой отделяют, сушат сульфатом магния и пропускают через слой (~5 см) силикагеля. После отгонки эфира выделяют 0,11 г черных кристаллов Шв. Масс-спектр, *m/z* (%): M⁺ 343 (4), [M - C₇H₅]⁺ 254 (62), [M - I + H]⁺ 217 (100), [H]⁺ 128 (74), 127 (57).

11-Фенилазо- (IVa) и 4-нитрофенилазоиндоло[2,1-*a*]изохинолин (IVб). К раствору 0,6 г (2,8 ммоль) полицикла I в смеси 60 мл диоксана и 15 мл воды при перемешивании и охлаждении (20 °С) добавляют раствор 8 ммоль хлористого фенилдиазония, поддерживая pH около 7 с помощью насыщенного водного раствора поташа. Смесь выдерживают в этих условиях 3 ч, выливают в 300 мл воды, экстрагируют хлороформом (3 × 50 мл). Экстракт промывают водой (3 × 50 мл) и сушат сульфатом натрия. После удаления растворителя получают 0,9 г красно-коричневых кристаллов IVa. Аналогично из 1,0 г (4,6 ммоль) I и 10 ммоль хлорида *p*-нитрофенилдиазония получают 1,54 г азопродукта IVб в виде коричневого порошка. Из-за плохой растворимости красителей IVa,б их УФ спектры сняты без количественной оценки коэффициента экстинкции (этанол), IVa: 265, 294, 435, 470; IVб: 222, 320, 405, 520 нм.

Аминометилирование по Маннику. А. 11-Диэтиламиноетилиндоло[2,1-*a*]изохинолина гидрохлорид (V). К охлажденной до 5 °С смеси, состоящей из 1,0 мл диэтиламина, 0,9 мл 40% раствора формальдегида и 0,5 мл уксусной кислоты, добавляют при перемешивании 0,3 г (1,4 ммоль) индола I. Смесь нагревают до 70 °С и через 0,5 ч добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты. Выдерживают 9 ч при указанной температуре. Образовавшийся осадок отделяют (горячее фильтрование). Получают 0,37 г соли V, зеленые кристаллы.

Б. Аналогично с добавлением (или без добавления) концентрированной соляной кислоты проводят конденсацию с диэтиламином (диметиламином, пиперидином, морфолином). Реакционную смесь нейтрализуют 10% раствором КОН до pH 8...10, выдерживают 3 ч, осадок отделяют, промывают водой и сушат. Получают (во всех случаях) вместо аллиламинотилпроизводного гидроксиметилпроизводное индолоизохинолина VIIa.

11-Формилиндоло[2,1-*a*]изохинолин (VIa). К 9 мл (0,13 моль) свежеперегнанного хлористого тионила при охлаждении льдом и перемешивании медленно добавляют 10,8 мл (0,13 ммоль) сухого ДМФА. Образовавшийся сернистый ангидрид через 30 мин удаляют продуванием азотом и медленно добавляют к смеси раствор 1,80 г (8,3 ммоль) индола I в 42 мл ДМФА, поддерживая температуру не выше 20 °С. Смесь перемешивают 1 ч при 20 °С. Выливают на лед, нейтрализуют водным раствором КОН и доводят до pH 10. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом, эфиром. Получают 1,89 г формилпроизводного VIa, кристаллы зеленого цвета. Масс-спектр, *m/z* (%): M⁺ 245 (31), 209 (36), 169 (43), 109 (100).

Оксим 11-формилиндоло[2,1-*a*]изохинолина. К раствору 0,57 г (4,1 ммоль) NH₂OH·HCl и 1 г (12,2 ммоль) ацетата натрия в 2 мл воды добавляют при 60 °С (перемешивая) за 30 мин раствор 0,4 г (1,63 ммоль) формилиндола VIa в 40 мл этанола и выдерживают при этой температуре 3 ч. Затем смесь охлаждают льдом (1 ч), отделяют осадок, перемешивают его с водой, спиртом, эфиром. Получают 0,22 г оксима в виде желтых кристаллов. Масс-спектр, *m/z* (%): M⁺ 260 (35), [M - OH]⁺ 243 (21), [M - H₂O]⁺ 242 (50), 219 (65), 218 (100), 217 (38).

11-Гидроксиметилиндоло[2,1-*a*]изохинолин (VIIa). А. Раствор 0,22 г (0,65 ммоль) четвертичной соли V в 50 мл воды подщелачивают 10% раствором NaOH до pH 11, выдерживают 5 ч, осадок отделяют, промывают водой (100 мл), холодным спиртом, эфиром и сушат. Получают 93 мг (58%) гидроксиметилпроизводного.

Б. Смесь 0,5 г параформа и 0,3 г (3,4 ммоль) индола I в 5 мл CH₃COOH нагревают 3 ч при 50 °С и 0,5 ч при 70 °С, выливают в 50 мл холодной воды. Осадок отделяют, промывают водой, спиртом и эфиром. Сушат, получают 0,22 г (63%) соединения VIIa, по T_{пл} и спектру ПМР идентичного ранее полученному по методу А спирту.

В. К раствору 0,28 г (1,1 ммоль) формилиндола VIa в 50 мл метанола добавляют за 2 ч при перемешивании 0,5 г боргидрида натрия. Смесь выдерживают 2 ч, затем выливают в воду (50 мл), осадок отделяют, промывают водой, спиртом, эфиром и сушат. Получают 0,25 г соединения VIIa, бесцветные кристаллы, по T_{пл} и спектру ПМР идентичные образцам, полученным по методам А и Б.

11-Ацетилиндоло[2,1-*a*]изохинолин (VIб). Раствор 0,5 г (2,3 ммоль) индола I в смеси 4,5 мл уксусного ангидрида и 0,5 мл CH₃COOH кипятят 48 ч, затем выливают на лед (50 г) и подщелачивают до pH 9. Образовавшийся маслянистый слой отделяют, растворяют в хлороформе и промывают водой (3 × 10 мл), сушат, отгоняют растворитель, остаток кристаллизуют из гептана.

Получают 0,4 г (68%) ацетилиндоло VIб в виде желтых кристаллов. Масс-спектр, m/z (%): M^+ 259 (25), $[M - CH_3]^+$ 244 (50), 105 (8), 104 (52), 103 (100).

11-Бензоилиндоло[2,1-*a*]изохинолин (VIв). К смеси 0,8 г (3,7 ммоль) индола I с 10 мл 10% раствора КОН по каплям при интенсивном перемешивании добавляют 1 мл хлористого бензоила и нагревают 3 ч при 50 °С. Осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом и эфиром. Получают 0,81 г кристаллов зеленого цвета, очищают на короткой колонке с оксидом алюминия (элюент смесь эфир—гексан, 1 : 1). Выделяют 0,5 г 11-бензоилиндоло VIв, кристаллы желтого цвета.

Аналогично из 0,5 г (6,7 ммоль) и 0,8 г (3,7 ммоль) индола I получают 0,36 г (38%) ацетил-производного VIб.

11-(4-Хлорбензоил)индоло[2,1-*a*]изохинолин (VIг). Смесь 0,2 г (0,92 ммоль) индола I, 0,45 г (2,62 ммоль) 4-хлорбензоилхлорида и 0,19 г (1,97 ммоль) триэтиламина в 25 мл сухого бензола кипятят 17 ч и охлаждают до 20 °С. После отделения осадка гидрохлорида триэтиламина отгоняют под вакуумом бензол и избыточный триэтиламин. Остаток (1,3 г) очищают на колонке, адсорбент — оксид алюминия (20 × 2 см), элюент эфир—гексан, 1 : 1. Выделяют 0,45 г желто-коричневого порошка. Получают 0,26 г кристаллов желтого цвета. Масс-спектр, m/z (%): M^+ 355 (100), $[M - Cl]^+$ 321 (4), $[M - C_6H_4Cl]^+$ 244 (42); $[M - COC_6H_4Cl]^+$ 217 (33).

α -Гидроксibenзилиндоло[2,1-*a*]изохинолин (VIIб) получают аналогично гидроксиметил-индолу VIIа из 0,17 г (0,53 ммоль) VI в 30 мл этанола и 0,5 г боргидрида натрия, выделяют 0,1 г (59%) кристаллов светло-желтого цвета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солдатова С. А., Родригес Аларкон Х. А., Солдатенков А. Т. // ХГС.—1994. — № 1. — С. 79.
2. Braun J., Nelles J. // Ber. — 1937. — Bd 70. — S. 1967.
3. Аларкон Х. А. Р., Солдатова С. А., Солдатенков А. Т., Ряшенцева М. А., Простаков Н. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1991. — № 6. — С. 1413.
4. Простаков Н. С., Солдатенков А. Т., Багдади М. В., Бриндха О. С., Кузнецов В. И., Резаков В. А., Фомичев А. А. // ХГС. — 1984. — № 10. — С. 1371.
5. Солдатенков А. Т., Багдади М. В., Раджан П. К., Бриндха О. С., Эдогваверис С. А., Фомичев А. А., Простаков Н. С. // ЖОрХ. — 1983. — Т. 19, № 6. — С. 1326.
6. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. — М.: Химия, 1985. — Т. 8. — С. 499, 505.
7. Асланов Л. А., Ионов В. В., Фараз И. С. А., Таяреенко В. А., Виноградов С. П., Кост А. Н., Терентьев П. Б. // ЖСХ — 1976. — Т. 17. — С. 746.