

И.Г. Давиденко, Ю.Л. Сломинский, А.И. Толмачев

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 7,8-ДИГИДРОБЕНЗО[*cd*]ФУРО[2,3-*f*]ИНДОЛ-4(5*H*)-ОНА

На основе 1-алкилбензо[*cd*]индол-2(1*H*)-онов описан синтез производных новой полиядерной гетероциклической системы, содержащей ядро дигидрофурана — 7,8-дигидробензо[*cd*]фуоро[2,3-*f*]индола. При их получении использована термическая или каталитическая перегруппировки Кляйзена аллиловых эфиров 6-гидрокси-1-метил(бутил)бензо[*cd*]индол-2(1*H*)-онов. Изучены строение и некоторые химические превращения полученной системы. Показано, что на ее основе могут быть синтезированы глубоко окрашенные красители.

Одними из наиболее глубоко окрашенных полиметиновых красителей (ПК) являются производные бензо[*cd*]индола. Первые катионные ПК на основе этого гетероцикла получены давно [1, 2]. Исследована цветность симметричных красителей такого типа с заместителями различной электронной природы в 6-м положении гетероостатка [3]. Показано, что электронодонорные заместители ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NR}_2$ ) способствуют наибольшему батохромному сдвигу максимума поглощения таких красителей [3]. В красителях производных бензо[*cd*]индола указанные заместители выведены из плоскости гетероостатка вследствие пространственных помех. При плоскостном расположении алкоксильной или замещенной аминогруппы и концевой ядра за счет увеличения эффекта сопряжения должны наблюдаться большие батохромные сдвиги максимума поглощения подобно тому, как это наблюдается для красителей, производных юлолидина [4, 5]. Поэтому представляло интерес на основе производных бензо[*cd*]индола разработать синтез системы с приконденсированным кислородсодержащим гетероостатком. В настоящей работе нами на основе бензо[*cd*]индольного ядра синтезирована поликонденсированная система, содержащая дигидрофурановый фрагмент. Метод заключается в использовании термической или каталитической перегруппировки Кляйзена [6—8] аллиловых эфиров строения 2 а,б (схема 1).

При кипячении 2 а в *o*-ксилоле в присутствии эфирата трехфтористого бора в течение 4 ч (метод А) была получена смесь продуктов, судя по данным ЯМР  $^1\text{H}$  спектров, 3 а и 4 а с выходами соответственно  $\approx 16$  и  $\approx 48$  %. Первый 3 а является продуктом перегруппировки Кляйзена, а второй 4 а — продуктом его циклизации. Строение обоих типов соединений подтверждено исследованием их ЯМР  $^1\text{H}$  спектров в  $\text{CDCl}_3$ . Наличие характерных мультиплетов при 2.93—3.00 м.д. (1*H*,  $\text{C}^7\text{H}$ ) и 3.41—3.50 м.д. (1*H*,  $\text{C}^7\text{H}$ ) за счет расщепления протонов  $\text{CH}_2$ -группы, в том числе и на протоне при  $\text{C}^8$ -атоме, а также мультиплета 5.08—5.20 м.д. (1*H*,  $\text{C}^8\text{H}$ ) за счет расщепления протона при  $\text{C}^8$  на протонах  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ -групп свидетельствуют о наличии в молекуле 4 а дигидрофуранового цикла. Присутствие в ЯМР  $^1\text{H}$  спектре ароматических протонов синглета при 6.73 м.д. (1*H*,  $\text{C}^6\text{H}$ ), дублета дублетов 7.65 м.д. (1*H*,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}}=7.2$  Гц,  $^3J_{\text{HH}}=8.4$  Гц) и дублетов при 8.01 м.д. ( $\text{C}^1\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}}=7.2$  Гц) и 8.02 ( $\text{C}^3\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}}=8.4$  Гц) говорит о том, что циклизация прошла не по 5-му положению ядра бензо[*cd*]индола, а по 7-му и при этом образовался не шестичленный, а пятичленный дигидрофурановый цикл. Осуществлена оптимизация условий реакции, которая привела к преимущественному образованию 5-метил(бутил)-8-метил-7,8-дигидробензо[*cd*]фуоро[2,3-*f*]индол-4(5*H*)-онам (4 а,б). Так, при кипячении продуктов 2 а,б в *o*-ксилоле в течение 6 ч с постепенным добавлением эфирата трехфтористого

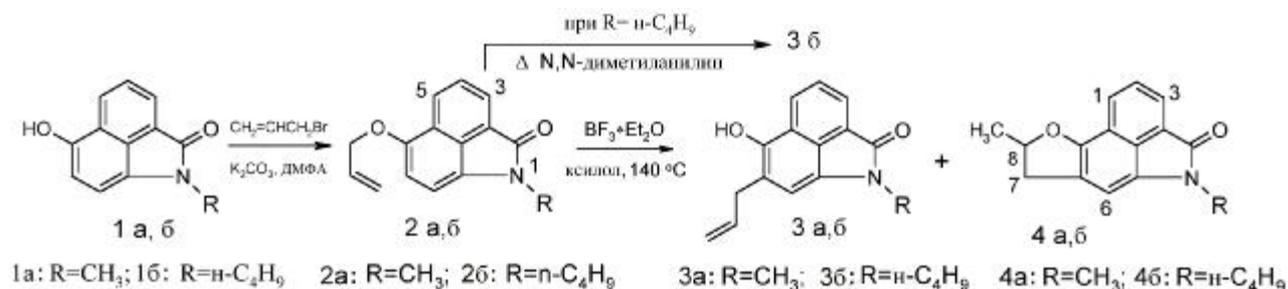


Схема 1.

© И.Г. Давиденко, Ю.Л. Сломинский, А.И. Толмачев, 2007

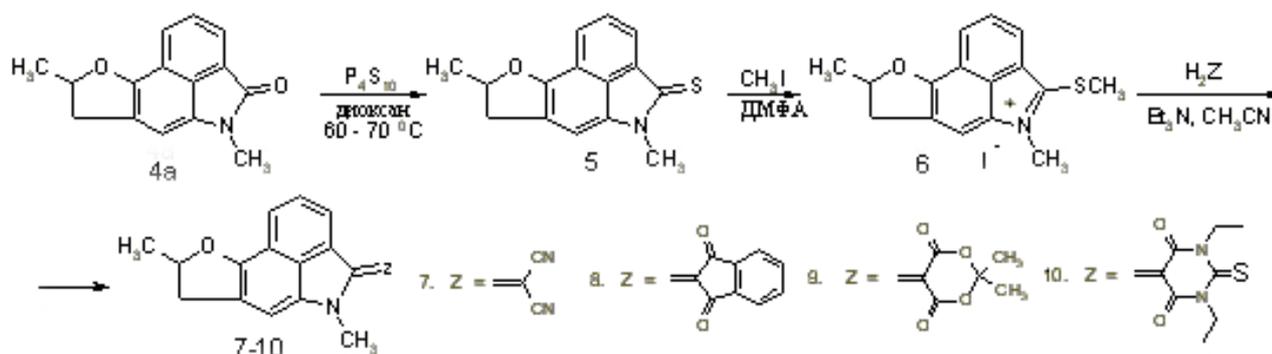


Схема 2.

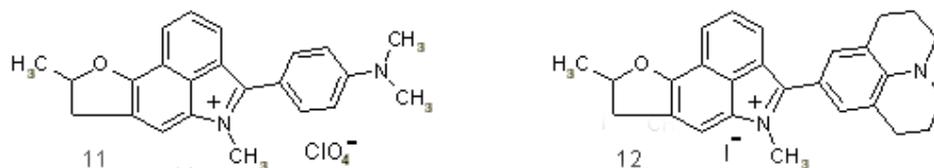


Схема 3.

бора (метод Б) были получены только соединения 4 а,б с выходами 73 и 91 % соответственно. Продукт 3 б был также получен термической перегруппировкой Кляйзена — кипячением 2 б в *N,N*-диметиланилине в течение 45 мин. При этом 3 б был выделен с 50 %-м выходом. В реакционной смеси отсутствовали как исходное соединение 2 б, так и продукт циклизации 4 б.

Проведен ряд химических превращений синтезированных 5-алкил-8-метил-7,8-дигидробензо[*cd*]фуоро[2,3-*f*]индол-4(5*H*)-онов. При действии пентасульфида фосфора на продукт 4 а получен 5,8-диметил-7,8-дигидробензо[*cd*]фуоро[2,3-*f*]индол-4(5*H*)-тион (5) с выходом 62 %. Последний легко реагирует с иодметаном в среде ДМФА с образованием четвертичной соли 6, которая обладает активной метилигруппой. Соль 6 реагирует с *CN*-кислотами (малонитрилом, 1,3-индандионом, кислотой Мельдрума, 1,3-диэтилтиобарбитуровой кислотой) с образованием нульметинмероцианинов строения 7—10 (схема 2).

Производные 7,8-дигидробензо[*cd*]фуоро[2,3-*f*]индол-4-онов (4) легко реагируют с *N,N*-замещенными ароматическими аминами. Так, взаимодействие соединения 4 а с диметиланилином в среде хлороксида фосфора в присутствии безводного хлористого цинка приводит к катионному красителю 11. Кипячение соли 6 с избытком юлолидина в ацетонитриле — к 12. Максиму-

мы поглощения их лежат при 598 и 635 нм соответственно (схема 3).

Спектральные свойства синтезированных соединений 1 б–6 представлены в табл. 1, 7–10 — в табл. 2. Как видно из данных табл. 1, 5-метил(бутил)-8-метил-7,8-дигидробензо[*cd*]фуоро[2,3-*f*]индол-4(5*H*)-он (4 а,б) поглощает глубже 6-гидрокси- или 6-алкокси-производных бензо[*cd*]индола 1 а,б, 3 а,б и 2 а,б. Из табл. 2 видно, что все нульметинмероцианиновые красители глубоко окрашены и проявляют слабую положительную сольватохромию. Для красителей 7–10 при переходе от малополярного толуола к полярному апротонному растворителю ДМФА наблюдается небольшой батохромный сдвиг. Катионные красители 11 и 12 также глубоко окрашены, что объясняется большой эффективной длиной [9] ядра 5-метил(бутил)-8-метил-7,8-дигидробензо[*cd*]фуоро[2,3-*f*]индолия.

Т а б л и ц а 1

Спектральные свойства соединений 1 б–6 в дихлорметане

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ л/моль·см)	Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ л/моль·см)
1 б	266 (17.3) 283 (8.0) 400 (3.1)	4 а	272 (21.05) 427 (3.25)
2 а	266 (15.4) 283 (9.0) 399 (3.2)	4 б	274 (19.0) 429 (2.30)
2 б	266 (17.2) 401 (4.3)	5	285 (28.1) 304 (15.9) 489 (10.2)
3 а	268 (24.7) 404 (3.3)	6	247 (14.1) 288 (25.6) 384 (6.5) 542 (8.5)
3 б	267 (19.1) 407 (2.3)		

Т а б л и ц а 2

## Спектральные свойства мероцианинов 7—10

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon \cdot 10^{-4}$ л/моль·см)				
	ДМФА	Ацетонитрил	Метанол	Дихлорметан	Толуол
7	513 (1.30)	508 (1.36)	508 (1.38)	510 (1.41)	507 (1.36)
8	561 (2.31)	556 (2.20)	559 (2.29)	559 (2.31)	553 (2.35)
9	541 (1.31)	541 (1.41)	540 (1.50)	540 (1.43)	538 (1.37)
10	570 (2.08)	566 (2.01)	562 (1.97)	571 (2.08)	569 (2.08)

Таким образом, нами разработан синтез производных неизвестной ранее гетероциклической системы 7,8-дигидробензо[*cd*]фуоро[2,3-*f*]индола. Показано, что 5,8-диалкил-7,8-дигидробензо[*cd*]фуоро-4(5*H*)-оны и их производные могут быть использованы для получения глубоко окрашенных донорно-акцепторных систем и катионных красителей.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  растворов веществ записаны на приборе Varian VXR-300 (300 МГц) с внутренним стандартом ТМС, электронные спектры поглощения — на спектрофотометре Shimadzu

UV-3100 в концентрации  $c = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Выход, температуры плавления, данные элементного анализа и спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединений 1 б–12 приведены соответственно в табл. 3 и 4. 6-Гидрокси-1-метилбензо[*cd*]индол-2-(1*H*)-он (1 а) синтезирован по методике [10], соединение 1 б получено аналогично.

1-Бутил-6-гидроксибензо[*cd*]индол-2-(1*H*)-он (1 б). В автоклав вносили 152 г (630 ммоль) 6-амино-1-бутилбензо[*cd*]индол-2-(1*H*)-она [11], 500 мл уксусной кислоты, 500

мл 12 %-й соляной кислоты и при 185—190 °С и  $p = 44 \text{ кг/см}^2$  нагревали 6 ч при непрерывном перемешивании. Содержимое автоклава разбавляли вдвое водой, осадок отфильтровывали, растворяли в 4 л 5 %-го КОН, отфильтровывали от нерастворимых примесей. Затем еще раз фильтровали с углем ( $\approx 10$  г), нейтрализовали концентрированной соляной кислотой до рН 2–3. Осадок отфильтровывали, промывали водой. Кристаллизовали из ацетонитрила.

6-(Аллилокси)-1-метилбензо[*cd*]индол-2-(1*H*)-он (2 а). К нагретому до 60 °С раствору 73.7 (370 ммоль)

Т а б л и ц а 3

## Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений 1 б—10

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}$ , °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			С	H(I)	N		С	H(I)	N
1 б	82	163–164	75.34	6.48	5.85	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	75.53	6.50	5.81
2 а	61	133–134	75.56	5.13	6.04	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	75.30	5.48	5.85
2 б	87	Масло	77.00	7.00	5.11	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	76.84	6.81	4.98
3 а	16*	155–156	75.36	5.46	5.79	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	75.30	5.48	5.85
3 б	50	111–112	76.78	6.98	5.06	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	76.84	6.81	4.98
4 а	48*, 73**	170–171	75.27	5.36	6.05	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	75.30	5.48	5.85
4 б	91**	Масло	76.88	6.55	4.85	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	76.84	6.81	4.98
5	62	183–185	70.83	5.23	5.46	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NOS}$	70.56	5.13	5.49
6	61	165–170	48.14	4.18	3.5	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{INOS}$	48.37	4.06	3.53
7	60	>260	75.14	4.56	14.43	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$	75.25	4.56	14.62
8	49	>260	78.49	4.67	3.92	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	78.46	4.66	3.81
9	55	244–245	68.94	5.38	3.69	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_5$	69.03	5.24	3.83
10	50	>260	65.66	5.66	9.81	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	65.54	5.50	9.97
11	48	>260	62.23	5.05	6.32	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_5$	62.37	5.23	6.33
12	29	172–173	(21.55)		5.40	$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{IN}_2\text{O}$	(21.29)		5.36

\* Соединение получено по методу А, \*\* по методу Б.

соединения 1 а в 500 мл безводного ДМФА при перемешивании присыпали 255 г прокаленного поташа и прикапывали 40.5 мл (56.61 г, 468 ммоль) 3-бромпропена за 30 мин. Реакционную смесь перемешивали 3 ч, осадок отфильтровывали, на фильтре промывали горячим ацетоном (2×100 мл) и упаривали на 2/3 объема. Осадок 2 а отфильтровывали, фильтрат упаривали. Остаток

кристаллизовали из бензола.

Продукт 2 б был получен аналогично.

7-Аллил-6-гидрокси-1-метилбензо[сd]индол-2-(1H)-он (3 а) и 5,8-диметил-7,8-дигидробензо[сd]-фуоро[2,3-f]индол-4(5H)-он (4 а) (метод А). К раствору 24.8 г (104 ммоль) 6-(аллилокси)-1-метилбензо[сd]индол-2(1H)-она (2 а) в 200 мл о-ксилола при 80 °С добавляли 3 мл (3.46 г, 24 ммоль) эфирата

Т а б л и ц а 4

Данные ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии соединений 1 б—12 для растворов в CDCl<sub>3</sub>

Соединение	ЯМР <sup>1</sup> H, δ м.д., J, Гц
1 б	0.95 (т, 3H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.3), 1.36–1.48 (м, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.72–1.82 (м, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.93 (т, 2H, NCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.5), 6.76 (д, 1H, C <sup>7</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.5), 6.85 (д, 1H, C <sup>8</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.3), 7.26 (уш.с, 1H, OH), 7.70 (дд, 1H, C <sup>4</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.1, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.1), 8.12 (д, 1H, C <sup>5</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.1), 8.31 (д, 1H, C <sup>3</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.1)
2 а	3.41 (с, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 4.67 (дд, 2H, OCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =5.4), 5.35 (д, 1H, CH=CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =10.5), 5.51 (д, 1H, CH=CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =17.0), 6.10–6.22 (м, 1H, CH=CH <sub>2</sub> ), 6.66 (д, 1H, C <sup>7</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.5), 6.74 (д, 1H, C <sup>8</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.5), 7.68 (дд, C <sup>4</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.2, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.4), 8.06 (д, 1H, C <sup>5</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.2), 8.26 (д, 1H, C <sup>3</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.4)
2 б	0.95 (т, 3H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.5), 1.36–1.48 (м, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.70–1.80 (м, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.88 (т, 2H, NCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.2), 4.66 (д, 2H, OCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =5.1), 5.34 (д, 1H, CH=CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =11.0), 5.50 (д, 1H, CH=CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =17.0), 6.65 (д, 1H, C <sup>7</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.5), 6.73 (д, 1H, C <sup>8</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.1), 7.66 (дд, 1H, C <sup>4</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.1, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.4), 8.05 (д, 1H, C <sup>5</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.1), 8.25 (д, 1H, C <sup>3</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.4)
3 а	3.42 (с, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 3.60 (д, 2H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.0), 5.21–5.28 (м, 2H, CH=CH <sub>2</sub> ), 6.00 (уш.с, 1H, OH), 6.06–6.14 (м, 1H, CH=CH <sub>2</sub> ), 6.67 (с, 1H, C <sup>8</sup> H), 7.67 (дд, 1H, C <sup>4</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.9, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.1), 8.03 (д, 1H, C <sup>5</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.9), 8.24 (д, 1H, C <sup>3</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.4)
3 б	0.96 (т, 3H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.3), 1.37–1.48 (м, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.71–1.80 (м, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.60 (д, 2H, CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.0), 3.90 (т, 2H, NCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.3), 5.22–5.30 (м, 2H, CH=CH <sub>2</sub> ), 5.92 (уш.с, 1H, OH), 6.07–6.15 (м, 1H, CH=CH <sub>2</sub> ), 6.67 (с, 1H, C <sup>8</sup> H), 7.69 (дд, 1H, C <sup>4</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.1, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.2), 8.04 (д, 1H, C <sup>5</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.1), 8.24 (д, 1H, C <sup>3</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.2)
4 а	1.56 (д, 3H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.3), 2.93–3.00 (м, 1H, C <sup>7</sup> H), 3.40 (с, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 3.41–3.50 (м, 1H, C <sup>7</sup> H), 5.08–5.20 (м, 1H, C <sup>8</sup> H), 6.73 (с, 1H, C <sup>6</sup> H), 7.65 (дд, 1H, C <sup>2</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.2, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.4), 8.01 (д, 1H, C <sup>1</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.2), 8.02 (д, 1H, C <sup>3</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.4)
4 б	0.96 (т, 3H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.2), 1.37–1.49 (м, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.57 (д, 3H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.30), 1.71–1.81 (м, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.94–3.02 (м, 1H, C <sup>7</sup> H), 3.44–3.52 (м, 1H, C <sup>7</sup> H), 3.88 (т, 2H, NCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.3), 5.08–5.20 (м, 1H, C <sup>8</sup> H), 6.76 (с, 1H, C <sup>6</sup> H), 7.66 (дд, 1H, C <sup>2</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.2, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.1), 8.02 (д, 1H, C <sup>1</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.2), 8.04 (д, 1H, C <sup>3</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.1)
5	1.58 (д, 3H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.3), 2.96–3.03 (м, 1H, C <sup>7</sup> H), 3.45–3.54 (м, 1H, C <sup>7</sup> H), 3.77 (с, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 5.14–5.25 (м, 1H, C <sup>8</sup> H), 6.91 (с, 1H, C <sup>6</sup> H), 7.65 (дд, 1H, C <sup>2</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.1, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.4), 8.06 (д, 1H, C <sup>1</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.4), 8.20 (д, 1H, C <sup>3</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.1)
6*	1.58 (д, 3H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.3), 3.10–3.20 (м, 1H, C <sup>7</sup> H), 3.42 (с, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 3.61–3.71 (м, 1H, C <sup>7</sup> H), 4.07 (с, 3H, SCH <sub>3</sub> ), 5.40–5.50 (м, 1H, C <sup>8</sup> H), 8.07 (дд, 1H, C <sup>2</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.5, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.1), 8.30 (с, 1H, C <sup>6</sup> H), 8.66 (д, 1H, C <sup>1</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.1), 8.96 (д, 1H, C <sup>3</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.8)
7	1.60 (д, 3H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.0), 2.99–3.07 (м, 1H, C <sup>7</sup> H), 3.50–3.58 (м, 1H, C <sup>7</sup> H), 3.88 (с, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 5.20–5.31 (м, 1H, C <sup>8</sup> H), 6.96 (с, 1H, C <sup>6</sup> H), 7.68 (дд, 1H, C <sup>2</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.2, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.4), 8.11 (д, 1H, C <sup>1</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.4), 8.55 (д, 1H, C <sup>3</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.2)
9	1.61 (д, 3H, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.3), 1.83 (с, 6H, 2CH <sub>3</sub> ), 2.98–3.06 (м, 1H, C <sup>7</sup> H), 3.49–3.57 (м, 1H, C <sup>7</sup> H), 3.78 (с, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 5.21–5.31 (м, 1H, C <sup>8</sup> H), 7.33 (с, 1H, C <sup>6</sup> H), 7.76 (дд, 1H, C <sup>2</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.2, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.1), 8.20 (д, 1H, C <sup>1</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.1), 9.02 (д, 1H, C <sup>3</sup> H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.2)

Соединение	ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ м.д., $J$ , Гц
10	1.37 (т, 6H, $2\text{NCH}_2\text{C}(\text{H})_3$ ), 1.63 (д, 3H, $\text{CH}_3$ , $^3J_{\text{HH}}=6.0$ ), 2.99–3.07 (м, 1H, $\text{C}^7\text{H}$ ), 3.51–3.60 (м, 1H, $\text{C}^7\text{H}$ ), 3.82 (с, 3H, $\text{NCH}_3$ ), 4.69 (кв, 4H, $2\text{NCH}_2\text{C}(\text{H})_3$ ), 5.26–5.29 (м, 1H, $\text{C}^8\text{H}$ ), 7.41 (с, 1H, $\text{C}^6\text{H}$ ), 7.74 (дд, 1H, $\text{C}^2\text{H}$ , $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , $^3J_{\text{HH}}=8.1$ ), 8.24 (д, 1H, $\text{C}^1\text{H}$ , $^3J_{\text{HH}}=8.1$ ), 8.83 (д, 1H, $\text{C}^3\text{H}$ , $^3J_{\text{HH}}=7.5$ )
11*	1.58 (д, 3H, $\text{CH}_3$ , $^3J_{\text{HH}}=6.0$ ), 3.10–3.20 (м, 1H, $\text{C}^7\text{H}$ ), 3.18 (с, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.63–3.74 (м, 1H, $\text{C}^7\text{H}$ ), 4.22 (с, 3H, $\text{NCH}_3$ ), 5.41–5.48 (м, 1H, $\text{C}^8\text{H}$ ), 7.05 (д, $2\text{H}_{\text{аром}}$ , $^3J_{\text{HH}}=9.0$ ), 8.00–8.07 (м, $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 8.28 (с, 1H, $\text{C}^6\text{H}$ ), 8.56 (д, 1H, $\text{C}^1\text{H}$ , $^3J_{\text{HH}}=7.8$ ), 8.65 (д, 1H, $\text{C}^3\text{H}$ , $^3J_{\text{HH}}=7.2$ )
12*	1.58 (д, 3H, $\text{CH}_3$ , $^3J_{\text{HH}}=6.3$ ), 1.93–2.00 (м, 4H, $2\text{C}(\text{H})_2$ ), 2.84–2.88 (м, 4H, $2\text{C}(\text{H})_2$ ), 3.06–3.14 (м, 1H, $\text{C}^7\text{H}$ ), 3.43–3.47 (м, 4H, $2\text{C}(\text{H})_2$ ), 3.61–3.69 (м, 1H, $\text{C}^7\text{H}$ ), 4.18 (с, 3H, $\text{NCH}_3$ ), 5.36–5.45 (м, 1H, $\text{C}^8\text{H}$ ), 7.62 (с, $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 8.02 (дд, 1H, $\text{C}^2\text{H}$ , $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , $^3J_{\text{HH}}=8.1$ ), 8.16 (с, 1H, $\text{C}^6\text{H}$ ), 8.27 (д, 1H, $\text{C}^1\text{H}$ , $^3J_{\text{HH}}=8.1$ ), 8.66 (д, 1H, $\text{C}^3\text{H}$ , $^3J_{\text{HH}}=7.2$ )

\* Для растворов в  $\text{DMSO}-d_6$ ; ЯМР  $^1\text{H}$  спектр соединения 8 записать не удалось из-за его крайне низкой растворимости.

трехфтористого бора и кипятили 4 ч. Реакционной массе дали остыть, растворитель декантировали со смолистого осадка. Осадок промывали ксилолом (2×50 мл) и 5 %-м раствором NaOH. Ксилольные растворы также промывали 5 %-м NaOH (2×300 мл). Щелочные растворы подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH 3–4. Осадок 3 а отфильтровывали, промывали водой. Выход 4 г (16 %). Ксилольные растворы промывали водой, высушивали над поташом, упаривали. Остаток вещества 4 а кристаллизовали из толуола. Выход 12 г (48 %).

7-Аллил-1-бутил-6-гидроксibenzo[cd]индол-2-(1H)-он (3 б). Раствор 1 г (3.5 ммоль) соединения 2 б в N,N-диметиланилине в атмосфере аргона кипятили в течение 45 мин. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и выливали в 100 мл разбавленной HCl (1:7). Осадок отфильтровывали, промывали 3 %-м HCl, водой. Кристаллизовали из смеси толуол—гексан (1:1) с активированным углем.

5,8-Диметил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]-индол-4(5H)-он (4 а) (метод Б). К раствору 24.8 г (104 ммоль) 6-(аллилокси)-1-метилбензо[cd]индол-2(1H)-она (2 а) в 250 мл о-ксилола при 80 °C добавляли 3 мл (3.46 г, 24 ммоль) эфирата трехфтористого бора. Кипятили на масляной бане ( $t_6=160$  °C) 2 ч. Затем вливали еще 1.5 мл (1.73 г, 12 ммоль) эфирата трехфтористого бора и кипятили 4 ч. Охлаждали до 22 °C, ксилол сливали, смолистый осадок заливали 100 мл воды, экстрагировали ксилолом. Ксилольные растворы промывали 5 %-м NaOH (3×100 мл), водой до pH 7, сушили над поташом, упаривали. Кри-

сталлизовали из толуола.

Продукт 4 б получен аналогично. Масло, аналитически чистый образец получали, очищая его хроматографированием на колонке через слой силикагеля, элюент — бензол.

5,8-Диметил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]-индол-4(5H)-тион (5). К раствору 10.1 г (42 ммоль) продукта 4 а в 160 мл диоксана, нагретому до 80 °C, при перемешивании порциями присыпали 8.9 г (40 ммоль) пентасульфида фосфора на протяжении 45 мин, затем нагревали еще 2 ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ в системе бензол—этилацетат (4:3). Реакционную смесь выливали в 1.5 л воды, осадок отфильтровывали, промывали водой. Кристаллизовали из толуола.

Иодид 5,8-диметил-4-(метилтио)-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индолия (6). К 2.08 г (8.2 ммоль) тиона 5 в 15 мл безводного ДМФА добавляли 4.1 мл (9.23 г, 65 ммоль) иодметана и нагревали 5.5 ч при 65–70 °C (в бане). Охлаждали до 22 °C, добавляли 20 мл сухого эфира, осадок отфильтровывали. На фильтре соль промывали сухим эфиром (4×5 мл), сушили в вакуум-эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Переосаждали диэтиловым эфиром из ацетонитрила.

(5,8-Диметил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]-индол-4(5H)-илиден)малонитрил (7). К смеси 0.44 г (1 ммоль) соли 6, 0.07 г (1.1 ммоль) малонитрила в 5 мл безводного этанола добавляли 0.14 мл (0.1 г, 1 ммоль) триэтиламина. Кипятили 1 мин. Через час осадок отфильтровывали, промывали этанолом (3×1.5 мл). Кристаллизовали из диоксана.

Мероцианины 2-(5,8-диметил-7,8-дигидробен-

зо[*cd*]фууро[2,3-*f*]индол-4(5*H*)-илиден)-1*H*-инден-1,3(2*H*)-дион (8), 5-(5,8-диметил-7,8-дигидробензо[*cd*]фууро[2,3-*f*]индол-4(5*H*)-илиден)-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дион (9), 5-(5,8-диметил-7,8-дигидробензо[*cd*]фууро[2,3-*f*]индол-4(5*H*)-илиден)-1,3-диэтил-2-тиоксодигидропириимидин-4,6(1*H*,5*H*)-дион (10) получали аналогично. Продукт 10 кристаллизовали из смеси толуол—гексан (1:1).

Перхлорат 4-[4-(диметиламино)фенил]-5,8-диметил-7,8-дигидробензо[*cd*]фууро[2,3-*f*]индолия (11). Смесь 1.2 г (5 ммоль) 4 а, 0.7 г (5.75 ммоль) диметиланилина, 0.7 г (5 ммоль) безводного хлористого цинка, 2 мл хлороксида фосфора нагревали 5 ч при 110—115 °С (в бане). Массу охлаждали, затирали абсолютным эфиром (4×20 мл). Кристаллизовали из смеси 15 мл этанола и 10 мл воды. Осадок отфильтровывали, промывали смесью этанол—вода (1.5:1), эфиром. Продукт растворяли при нагревании в 15 мл этанола и фильтровали в раствор 1.9 г перхлората натрия в 7 мл этанола. Через 2 ч осадок отфильтровывали, промывали этанолом (2×20 мл), горячей водой (3×5 мл), эфиром (3×5 мл),  $\lambda_{\max}$  598 нм,  $\epsilon = 2.71 \cdot 10^4$  л/моль·см (метанол).

Иодид 5,8-диметил-4-(2,3,6,7-тетрагидро-1*H*,5*H*-пиридо[3,2,1-*ii*]хинолин-9-ил)-7,8-дигидробензо[*cd*]фууро[2,3-*f*]индолия (12). Смесь 0.4 г (1 ммоль) соли 6 и 0.52 г (3 ммоль) юлолидина в 10 мл ацетонитртла кипятили 1 ч. Охлаждали до 22 °С, добавили 50 мл диэтилового эфира. Осадок отфильтровывали, промывали эфиром и хроматографировали на силикагеле, элюент — дихлорметан : метанол = 24:1;  $\lambda_{\max}$  635 нм,  $\epsilon = 2.85 \cdot 10^4$  л/моль·см (метанол).

РЕЗЮМЕ. На основі 1-алкілбензо[*cd*]індол-2(1*H*)-ону описано синтез похідних нової поліядерної гетероциклічної системи, що містять ядро дигідрофурану — 7,8-дигідробензо[*cd*]фууро[2,3-*f*]індолів. Для їх побудови було використано термічне та каталітичне перегрупування Кляйзена алілових етерів 6-гідрокси-1-метил(бутил)бензо[*cd*]індол-2(1*H*)-онів. Досліджено будову та деякі хімічні перетворення отриманої системи. Показано, що на її основі можуть бути синтезовані глибоко забарвлені барвники.

SUMMARY. A method of preparation of benzo[*cd*]furo[2,3-*f*]indole derivatives is described, which includes a thermal or a catalytic Claisen rearrangement of allylic ether of 6-hydroxy-1-methyl(butyl)benzo[*cd*]indol-2(1*H*)-one. Reactivity and structures of obtained compounds were also investigated. It was shown that, on the bases some of them, deeply colored dyes can be synthesized.

1. Ficken G.E., Kendall J.D. // J. Chem. Soc. -1960. -4. -P. 1537—1541.
2. Докунихин Н.С., Штейнберг Я.Б. // Журн. орган. химии. -1960. -30, № 3. -С. 1989—1992.
3. Михайленко Ф.А., Василенко Н.П., Качковський А.Д. и др. // Там же. -1982. -18, № 2. -С. 435—441.
4. Barker C.C., Hallas G. // J. Chem. Soc. -1969. -9. -P. 1068—1071.
5. Михайленко Ф.А., Баліна Л.В. // Химия гетероцикл. соединений. -1982. -№ 4. -P. 450—452.
6. Castro Anna M. Martin // Chem. Rev. -2004. -104, № 6. -P. 2939—3002.
7. Lutz R.P. // Ibid. -1984. -84, № 3. -P. 205—247.
8. Rhoads S.J., Raulins N.R. // Organic Reactions. -1975. -22. -P. 1—252.
9. Качковський А.Д. // Успехи химии. -1997. -66, № 8. -С. 715—734.
10. Kunze W., Brunner W., Zerweck B. // Pat. U.S. 2, 108, 879; Chem. Abstr. -1938. -32. -P. 3169.
11. Brack A., Hamisch H. // Pat. UK 1 397 174, 1975; Изобрет. зарубж. -1975. -20, № 12. -С. 3.