

1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-ДЕКАГИДРОИЗОИНДОЛО (1,2-а)-
 ИНДОЛО (2,3-с) АЗЕПИН И ЕГО 7-МЕТИЛПРОИЗВОДНОЕ

С. А. ПОГОСЯН, А. Г. ТЕРЗЯН, С. Р. ОВАКИМЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

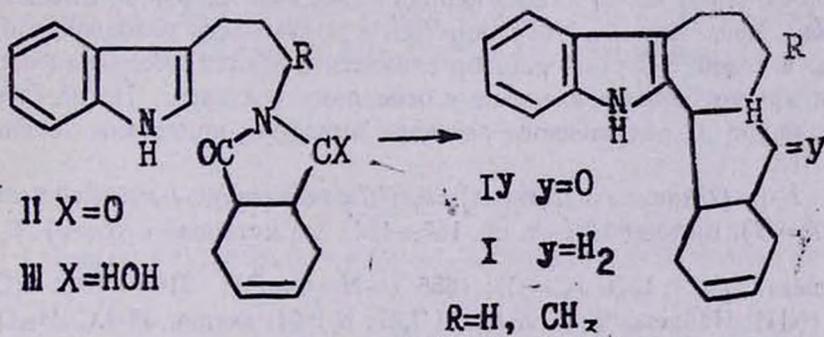
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 V 1974

Синтезированы 1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-декагидроизоиндоло (1,2-а) индоло (2,2-с) азе-
 пин и его 7-метилпроизводное.

Библ. ссылок 1.

Ранее был описан синтез [1] пентациклического основания 2(3)-хлор-
 декагидроизоиндоло (1,2-а) индоло (2,3-с) азепина. В настоящем сообще-
 нии описывается синтез по той же схеме еще двух оснований этого ря-
 да I.



Конденсация гомотриптамина и его α -метилпроизводного с ангидри-
 дом Δ^4 -циклогексен-1,2-цис-дикарбоновой кислоты проводилась сплав-
 лением компонентов при 180—200° в токе азота. Частичное восстано-
 вление N-замещенных имидов II в оксимидины III производилось алюмо-
 гидридом лития. Циклизация оксимидинов III в пентациклические
 лактамы IV осуществлялась кипячением их подкисленных этанольных
 растворов. Лактамы IV восстанавливались в основания I алюмогидри-
 дом лития в эфирно-тетрагидрофурановом растворе.

Оба основания I с реактивом Эрлиха не дают окрашивания, что под-
 тверждает образование азепинового кольца С.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе «UR-20». ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности, хлороформ—ацетон (8,5:1,5), проявитель—пары йода.

Имиды Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (II). Смесь 0,1 моля исходного амина и 16,7 г (0,11 моля) ангидрида Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты нагревалась 3 часа в токе азота при 180—200°. Охлажденная густая масса темно-коричневого цвета растворялась в эфире. Обычной обработкой получались II. N-[γ -(Индолил-3')пропил]-имид Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (II, R=H), выход 84,4%, т. пл. 111—112° (из метанола с углем), R_f 0,64. ИК спектр (вазелиновое масло), cm^{-1} : 1580 (C=C); 1700, 1780 (O=C—N—C=O); 3420 (NH). Найдено %: C 73,90; H 6,30; N 8,85. $C_{19}H_{20}O_2N_2$. Вычислено %: C 74,26; H 6,20; N 9,09.

N-[α -Метил- γ -(индолил-3')пропил]имид Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (II, R=CH₃). Выход 84%, т. пл. 106—108° (из эфира). R_f 0,65. ИК спектр, cm^{-1} : 1625 (C=C), 1700; 1775 (O=C—N—C=O), 3390 (NH). Найдено %: C 74,21; H 6,66; N 9,05. $C_{20}H_{22}O_2N_2$. Вычислено %: C 74,53; H 6,63; N 8,69.

Оксифталиимидины III. К раствору 0,015 моля имида II, растворенного в сухом эфире, при равномерном кипении по каплям прибавлялся раствор 0,24 г (0,007 моля) алюмогидрида лития в 50 мл эфира. Смесь кипятилась 1 час, после чего охлаждалась и разлагалась разбавленной щелочью и водой. Эфирный раствор сливался с осадка, последний промывался эфиром, присоединенным к основному раствору. После отгонки части эфира из высушенного раствора выпадали кристаллы оксимидина III.

N-[γ -(Индолил-3')пропил]-3 α ,4,7,7 α -тетрагидро-1-оксифталиимидин (III, R=H). Выход 86,2%, т. пл. 159—161° (из метанола с углем). R_f 0,2.

ИК спектр, cm^{-1} : 1570 (C=C); 1655 ($\overset{|}{N}$ —C=O); 3160—3200 (OH); 3420 (NH). Найдено %: C 73,84; H 7,37; N 9,01; активн. Н-2. $C_{19}H_{22}O_2N_2$. Вычислено %: C 73,54; H 7,09; N 9,03; активн. Н-2.

N-[α -Метил- γ -(индолил-3')пропил]-3 α ,4,7,7 α -тетрагидро-1-оксифталиимидин (III, R=CH₃). Выход 93%; т. пл. 149—150° (из метанола).

R_f 0,24. ИК спектр, cm^{-1} : 1590 (C=C); 1660 ($\overset{|}{N}$ —C=O); 3190—3210 (OH); 3420 (NH). Найдено %: C 74,26; H 7,90; N 8,50; активн. Н-2. $C_{20}H_{24}O_2N_2$. Вычислено %: C 74,04; H 7,41; N 8,64; активн. Н-2.

Лактамы IV. Раствор 0,01 моля оксимидина III и 1 мл соляной кислоты в 160 мл этанола кипятился 24 часа. После отгонки части этанола и охлаждения раствора выпадали светло-розовые кристаллы, которые отфильтровывались и перекристаллизовывались из метанола (с углем).

5-Оксо-1,4,4 α ,5,7,8,9,14,14 β ,14 ϵ -декагидроизоиндоло(1,2- α)индоло(2,3- ϵ)азепин (IV, R=H). Выход 68,7%; игольчатые, бесцветные кристаллы, т. пл. 263—264°. R_f 0,65. ИК спектр (в вазелиновом масле), cm^{-1} : 1640

(C=C), 1675 ($\overset{|}{\text{N}}-\text{C}=\text{O}$); 3280 (NH). Найдено %: С 79,00; Н 7,12; N 9,10. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Вычислено %: С 78,82; Н 6,84; N 9,58.

5-Оксо-7-метил-1,4,4а,5,7,8,9,14,14b,14с-декагидроизоиндоло(1,2-а)индоло(2,3-с)азепин (IV, $R=\text{CH}_3$). Выход 75,0%; т. пл. 253—254°. R_f 0,85.

ИК спектр, см^{-1} : 1585 (C=C); 1630 ($\overset{|}{\text{N}}-\text{C}=\text{O}$); 3290 (NH). Найдено %: С 77,90; Н 7,26; N 9,48. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ON}_2$. Вычислено %: С 78,43; Н 7,18; N 9,15.

Основания I. К раствору 0,1 моля алюмогидрида лития в 200 мл эфира при перемешивании прикапывался раствор 0,012 моля пентациклического лактама IV в 150 мл сухого тетрагидрофурана. Кипячение смеси продолжалось 18 час. Получаемое обычной обработкой вещество светло-желтого цвета сушилось в вакууме над едким кали.

1,4,4а,5,7,8,9,14,14b,14с-Декагидроизоиндоло(1,2-а)индоло(2,3-с)азепин (I, $R=\text{H}$). Выход 81,5%, аморф. R_f 0,71. ИК спектр (в хлороформе), см^{-1} : 1635 (C=C); 3480 (NH). Найдено %: С 82,21; Н 8,30; N 10,07. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Вычислено %: С 81,97; Н 7,34; N 10,07. Цитрат, т. пл. 136—140° (с разл.). Найдено %: С 63,82; Н 6,34; N 6,11. $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено %: С 63,82; Н 6,42; N 5,95.

7-Метил-1,4,4а,5,7,8,9,14,14b,14с-декагидроизоиндоло(1,2-а)индоло(2,3-с)азепин (I, $R=\text{CH}_3$). Выход 87,5%, аморф. R_f 0,80. ИК спектр, см^{-1} : 1630 (C=C); 3480 (NH). Найдено %: С 82,21; Н 8,40; N 10,27. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2$. Вычислено %: С 82,14; Н 8,27; N 9,58. Цитрат, т. пл. 123° (с разл.). Найдено %: С 64,41; Н 6,87; N 6,04. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено %: С 64,44; Н 6,65; N 5,78.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Погосян, А. Г. Терзян, О. И. Бакунц, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 24, 153 (1973).