

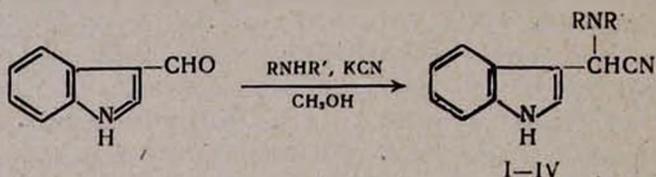
АМИНОНИТРИЛЫ ИНДОЛИЛ-3-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Л. С. ГАЛСТЯН и Г. Л. ПАПЯН

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

Поступило 7 V 1980

Изучена реакция цианаминирования индол-3-альдегида первичными ароматическими и вторичными алифатическими аминами в присутствии цианистого калия.

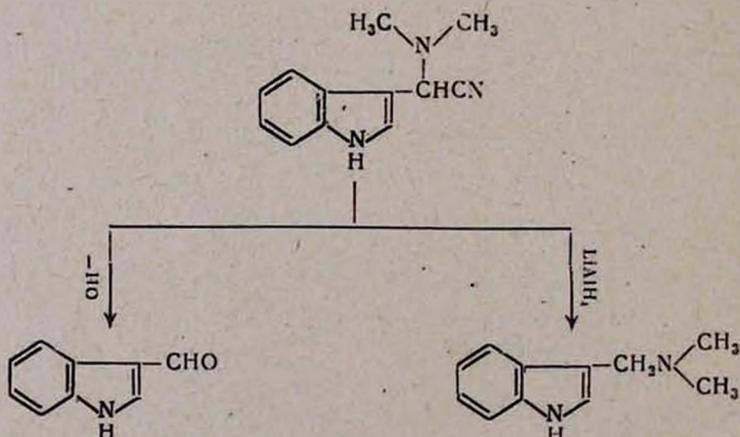


I. $R=R'=\text{CH}_3$; II. $R=R'=\text{C}_2\text{H}_5$; III. $R=\text{H}$, $R'=\text{C}_6\text{H}_5$; IV. $R=\text{H}$, $R'=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

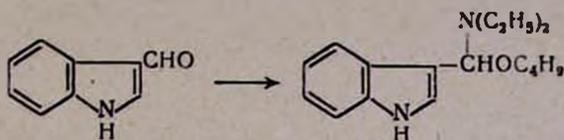
По сравнению с аминонитрилами ароматических, алифатических и некоторых гетероциклических систем аминонитрилы индола в отдельных реакциях ведут себя аномально.

Так, попытка восстановить α -диметиламиноиндол-3-ацетонитрил (α -цианграмин) [1] алюмогидридом лития в соответствующее аминозильное производное привела к образованию грамина [2].

Омыление I, проведенное с целью получения соответствующей аминокислоты, привело к исходному альдегиду.



Индол-3-альдегид подвергнут также алкоксиминованию. Показано, что в применяемых для ароматических альдегидов условиях [4] он с *n*-бутанолом и диэтиламино в присутствии поташа с 53% выходом образует кристаллический α -бутоксидиэтиламинометилиндол (V).



Экспериментальная часть

α -Цианграмин (I) получен по [1]. Гидрохлорид, т. пл. 60—61°. Найдено %: Cl 14,55; N 17,26. $C_{12}H_{14}N_3Cl$. Вычислено %: Cl 15,07; N 17,83.

α -Циандиэтиламинометилиндол (II). Смесь 1,45 г (0,01 моля) индол-3-альдегида в 50 мл метанола, 1,09 г (0,01 моля) солянокислого диэтиламина в 3 мл воды, 0,65 г (0,01 моля) цианистого калия в 4 мл воды нагревают 12 ч при 60°. Смесь отфильтровывают от не вошедшего в реакцию альдегида (0,39 г, 0,0027 моля), фильтрат промывают водой и сушат. Вещество охарактеризовано в виде гидрохлорида, т. пл. 109—110° (из спирта), R_f 0,79 (хлороформ—уксусная кислота—спирт, 0,5 : 1 : 5). Найдено %: C 63,72; H 7,40; N 15,30; Cl 13,28. $C_{14}H_{18}N_3Cl$. Вычислено %: C 63,75; H 6,83; N 15,93; Cl 13,50.

α -Цианфениламинометилиндол (III). Смесь 1,45 г (0,01 моля) индол-3-альдегида в 50 мл метанола, 1,74 г (0,01 моля) гидробромида анилина и 1 г (0,015 моля) цианистого калия, растворенные в воде, перемешивают при комнатной температуре 10—12 ч. Отфильтровывают не вошедший в реакцию альдегид (0,45 г). Фильтрат промывают водой и сушат над сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток кристаллизуется, т. пл. 150—152° (из спирта, гексана), R_f 0,56 (бензол—ацетон 2 : 8). Выход 48,6%. Найдено %: C 77,23; H 5,32; N 17,28. $C_{16}H_{13}N_3$. Вычислено %: C 77,73; H 5,26; N 17,00. Гидрохлорид, т. пл. 102—103°. Найдено %: Cl 12,70; N 14,30. $C_{16}H_{14}N_3Cl$. Вычислено %: Cl 12,52; N 14,81.

α -Цианбензиламинометилиндол (IV) получен нагреванием в течение 12 ч при 60° реагентов по 0,01 моля. Выход 51,6%, т. пл. 124—125°. R_f 0,57 (ацетон—спирт—бензол, 1 : 2 : 10). Найдено %: C 78,41; H 5,26; N 16,60. $C_{17}H_{15}N_3$. Вычислено %: C 78,16; H 5,74; N 16,09. Гидрохлорид, т. пл. 212—214°. Найдено %: Cl 12,20; N 13,98. $C_{17}H_{16}N_3Cl$. Вычислено %: Cl 11,93; N 14,11.

α -Бутоксидиэтиламинометилиндол (V). К перемешиваемой смеси 0,05 моля индол-3-альдегида, 0,07 моля диэтиламина и 0,25 моля *n*-бутанола прибавляют 0,05 моля порошкообразного сухого поташа. Смесь нагревают 24 ч при 80—100°, по охлаждении отфильтровывают, фильтрат упаривают, остаток кристаллизуют петролейным эфиром. Выход 52,8%, т. пл. 186—187°. R_f 0,40 (бензол—ацетон, 1 : 4). Найдено %: C 74,43; H 9,56; N 10,38. $C_{17}H_{26}N_2O$. Вычислено %: C 74,45; H 9,49; N 10,22.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. N. James, H. R. Snyder, J. Am. Chem. Soc., 82, 589 (1960).
2. R. Rajasooalen, B. G. Advani, Tetrah. lett., 21, 97 (1965).
3. А. П. Терентьев, М. Н. Пресбрюженская, Гэ Бан-линь, Хим. наука и пром., 4, 281 (1959).
4. C. R. Hauser, W. Q. Beard, D. N. Eepat, J. Org. Chem., 26, 2062 (1961).