

а. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$; б. $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$; в. $\text{R}=\text{Cl}(\text{CH}_2)_6$

Ацилирование проводили в хлористом метиле действием хлорангидридов пропионовой, валериановой и 7-хлоргептановой кислот при молярном соотношении бутадиен: ацилирующий агент: треххлористый алюминий 2:1:1. Соединения Ia-в образуются с высокой степенью чистоты, по данным ТСХ и ГЖХ, с выходами 44—58%.

В спектрах ПМР (100 МГц) Ia-в константа спин-спинового взаимодействия протонов дизамещенной двойной связи равняется 16 Гц, что свидетельствует об образовании соответствующих *транс*-изомеров, т. е. реакция ацилирования протекает стереоселективно.

Следует отметить, что в ИК спектрах Ia-в наблюдается расщепление полосы карбонильной группы на 20—25 см^{-1} в области 1660—1695 см^{-1} . По-видимому, подобное расщепление является характерным для *транс*-изомеров алкилбутадиенилкетоней.

транс-1,3-Гептадиен-5-он (Ia). Т. кип. 70°/7 мм рт ст, n_D^{20} 1,4959. ПМР спектр, δ , м. д. (CCl_4): $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COSH}_d=\text{CH}_e\text{CH}_f=\text{CH}_g\text{H}_h$ 1,0 т (3H, CH_3 , $J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2}=7,0$), 2,52 кв (2H, CH_2), 5,51 расщепл. дд (1H, H_a , $J_{\text{Ac}}=10,2$, $J_{\text{Ab}}=2,0$), 5,65 расщепл. дд (1H, H_b , $J_{\text{bc}}=17,2$), 6,19 д (1H, H_d , $J_{\text{de}}=16,4$), 6,50 ддд (1H, H_c , $J_{\text{ce}}=10,6$), 7,17 дд (1H, H_e). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595, 1628 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$), 1675, 1695 ($\text{C}=\text{O}$). ТСХ анализ: силуфол, эфир, ДНФГ, R_f 0,69. ДНФГ производное, т. пл. 144°. Найдено %: С 54,08; Н 5,07. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$. Вычислено %: С 53,79; Н 4,82.

транс-1,3-Нонадиен-5-он (Iб). Т. кип. 81°/8 мм рт ст, n_D^{20} 1,4911.

11-Хлор-*транс*-1,3-ундекадиен-5-он (Iв). Т. кип. 112°/1 мм рт ст, n_D^{20} 1,5022. Соединения Iб и Iв имеют аналогичные Ia спектральные характеристики.

Г. Г. МЕЛИКЯН,
К. А. АТАНЕСЯН,
Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 XII 1981

Армянский химический журнал, т. 35, № 6, стр. 409—410 (1982 г.).

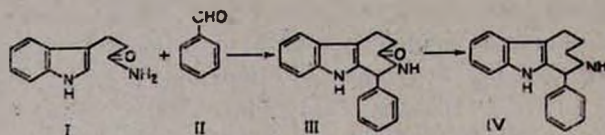
О РЕАКЦИИ АМИДА β -(3-ИНДОЛИЛ)ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ С БЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

Согласно данным [1], конденсация амидов арилпропионовых кислот с альдегидами приводит к образованию лактамов. Оказалось, что метод может быть успешно применен и для синтеза индолоазепинов.

Так, нами показано, что при конденсации амида β -(3-индолил)пропионовой кислоты с бензальдегидом в присутствии пятиокси фосфора и

85% ортофосфорной кислоты в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре образуется 1-фенил-3-оксо-1,2,3,4-тетрагидро-5Н-индоло (2,3-с)азепин.

Восстановление 3-оксоазепина III алюмогидридом лития приводит к азепину IV.



Чистота полученных соединений проверена ТСХ на окиси алюминия, строение подтверждено данными ИК и ПМР спектров.

1-Фенил-3-оксо-1,2,3,4-тетрагидро-5Н-индоло (2,3-с) азепин (III). К смеси 2,63 г (0,014 моля) амида β-(3-индолил)пропионовой кислоты I и 1,67 г (0,015 моля) свежеперегнанного бензальдегида в атмосфере азота прибавлялось при охлаждении 21,18 г пятиокси фосфора, 13 мл 85% ортофосфорной кислоты и 31 мл ледяной уксусной кислоты. Раствор перемешивался при комнатной температуре 30 ч. Реакционная масса сливалась на 2 л ледяной воды. Осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из смеси метанол-вода (2 : 1). Выход 0,8 г (23%), R_f 0,67 (CHCl_3 -ацетон, 8 : 2), т. пл. 190—193° (с разл.). Найдено %: С 78,89; Н 6,10; N 9,82. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: С 78,21; Н 5,82; N 10,13. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620 (C=C аром.), 1670 (C=O амид), 3200 (NH инд.), ПМР спектр, δ , м. д.: 7,2—7,6 м (9H, аром.), 7,9 (1H, NH), 6,2 (NH), 3,1 с (5- CH_2), 2,6 м (4- CH_2).

1-Фенил-1,2,3,4-тетрагидро-5Н-индоло (2,3-с)азепин (IV). К раствору 0,74 г (0,02 моля) АГЛ в 100 мл эфира прикапывался раствор 0,55 г (0,002 моля) азепина III в 50 мл сухого тетрагидрофурана. Смесь нагревалась 18 ч и после обработки большая часть эфира отгонялась. Из осадка выпали кристаллы. Выход 0,39 г (75%), т. пл. 212—213°, R_f 0,75 (Al_2O_3 II ст.; CHCl_3 -ацетон, 9,05 : 0,5). Т. пл. гидрохлорида 181—183°, мол. вес 298 (масс-спектрометрически). Найдено %: С 73,16; Н 6,04; N 9,21; Cl 11,90. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$. Вычислено %: С 72,60; Н 6,09; N 9,40; Cl 11,90. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610 (C=C аром.), 3360 (NH). ПМР спектр, δ , м. д.: 7,85 (1H, NH), 5,1 (1H NH), 3,1с (5- CH_2), 1,8—2,2 м (4 CH_2).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. R. Wittekind, Sam Lazarug, J. Het. Chem., 8, 495 (1971).

С. А. ПОГОСЯН,
Т. А. НЕРКАРЯН

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

Поступило 22 X 1981