

(19)



(10) **LT 6285 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **6285**

(51) Int. Cl. (2016.01): **C09K 9/00**
C07D 491/00

(21) Paraiškos numeris: **2014 138**

(22) Paraiškos padavimo data: **2014-12-09**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2016-06-27**

(45) Patent paskelbimo data: **2016-07-25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Algirdas ŠAČKUS, LT
Vytas MARTYNAITIS, LT
Sonata KRIKŠTOLAITYTĖ, LT
Greta RAGAITĖ, LT
Mikas VENGRIS, LT

(73) Patent savininkas:

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS, K. Donelaičio g. 73, 44249
Kaunas, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Liudmila GERASIMOVICH, IĮ „Liudmila Gerasimovič, Patentinis patikėtinis”,
Vingrių g. 13-42, LT-01141 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Nauji fotochrominiai junginiai ir tarpiniai junginiai jiems gauti

(57) Referatas:

Išradimas priskiriamas naujiems bicikliniams tilteliniams [1,3]oksazepino dariniams, kurie pasižymi pagerintomis fotochrominėmis savybėmis ir gali būti naudojami kaip molekuliniai fotojungikliai. Išradime taip pat atskleidžiamas tikslinių fotochrominių junginių gamybos būdas ir tarpiniai junginiai jiems gauti.

Išradimo sritis

Išradimas priskiriamas naujiems bicikliniams tilteliniams [1,3]oksazepino dariniams, kurie pasižymi pagerintomis fotochrominėmis savybėmis ir gali būti naudojami kaip molekuliniai fotojungikliai.

Išradime taip pat atskleidžiamas minėtų naujų fotochrominių junginių gamybos būdas ir tarpiniai junginiai jiems gauti.

Išradimo technikos lygis

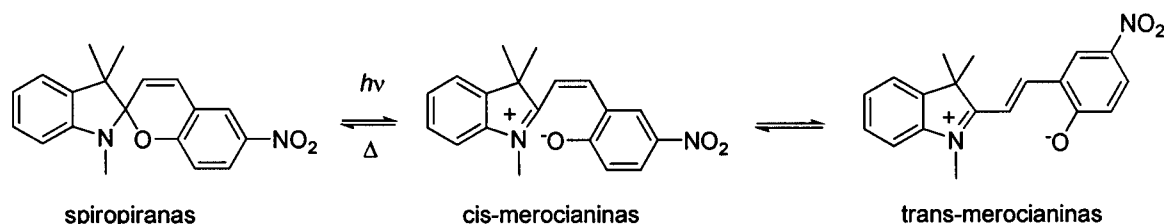
Yra žinomi įvairių klasių fotochrominiai junginiai: indolino spiropiranai, indolino spirooksazainai, dihidroindolizainai, benzo- ir naftopiranai, fulgidai, diariletanai, chinonai, perimidinspirocikloheksadienonai [V. Malatesta, Photodegradation of Organic Photochromes In Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Vol.2 Eds. J. C. Crano and R. J. Guglielmetti. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1991, 473 pp.], indolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazainai. Paveikus indolino spiropiranų ir spirooksazainų tirpalus UV spinduliuote, įvyksta C-O ryšio trūkimas ir susidaro spalvotieji merocianinai, kurie dėl molekulių šiluminio judėjimo arba paveikus regimajai spinduliuote grįžta į pradinį būvį per mikro- ir milisekundes. Žinomi fotochrominiai junginiai – indolino spiropiranai, pavyzdžiui, atskleisti patentuose EP0411884A1, GB1270928A, JP2006249622A, US5155230, US5241075 ir kituose. Dihidroindolizainai, panašiai kaip ir indolino spiropiranai, sužadinti UV spinduliuote pereina į spalvotąją formą ir termiškai grįžta į pradinį būvį, tačiau jų spalvotosios formos gyvavimo trukmė yra ilgesnė už indolino spiropiranų ir siekia šimtus milisekundžių, minutes ir net valandas. [WO2012172093; R. Zemribo, J. Fotins, U. A. Holger Kubas *et al.*, Photochromism of dihydroindolizines: part XIV. Synthesis and photophysical behavior of photochromic dihydroindolizine tripodal linkers toward anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles. J. Phys. Org. Chem. 2011, 24 173–184; T. B. Shrestha, J. Melin. Y. Liu, et al., New insights in the photochromic spiro-dihydroindolizine/betaine-system. Photochem. Photobiol. Sci., 2008, 7, 1449–1456]. Kita žinoma fotochrominių junginių klasė - chinonai taip pat nepasižymi labai greitai nespalsvota-spalvota formų kaita, ir ji užtrunka nuo keletos iki kelių šimtų mikrosekundžių [N. P. Gritsan, L. S. Klimenko. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1993, 70, 103-117].

Perimidincikloheksadienonams būdinga ypač ilga spalvotosios formos gyvavimo trukmė, kuri siekia keletą dienų, dėl Z-E konfigūracijų pasikeitimo, panašiai kaip E-Z merocianinuose. Palyginti neseniai atrasti fotochrominiai junginiai benzo- ir naftopiranai pasižymi nepakankamu fotostabilumu, dėl ko juose veikiant UV spinduliuotei, dėl pirano žiedo transformacijos į furano žiedą, praranda fotochromines savybes. [C. D. Gabbutt, B. M. Heron, S. B. Kolla, et al. Ring contraction during the 6p-electrocyclisation of naphthopyran valence tautomers. *Org Biomol Chem* 2008;6:3096-3104; US6410754B1]. Fulgidams bei fulgimidams būdinga tai, kad juos sužadinus UV spinduliuote, įvyksta elektrociklizacijos reakcija susidarant spalvotą 1,3-cikloheksadieno fragmentą turintiems junginiams. Pastarieji yra termiškai stabilūs ir gali būti pervesti į pradinį būvį tik sužadinus juos regimojo spektro spinduliuote. Panašiai elgiasi ir diariletenai, kurie yra taip pat termiškai stabilūs.

Vieni iš naujausių fotochrominių junginių klasių - indolo[2,1-b][1,3]benzoksazina, pasižymi termiškai nestabilia spalvotąja forma, tačiau jie yra žymiai greitesni už indolino spiropiranus ir jų gyvavimo trukmė yra trumpesnė negu indolino spiropiranų [JAV patentas Nr. 8252209].

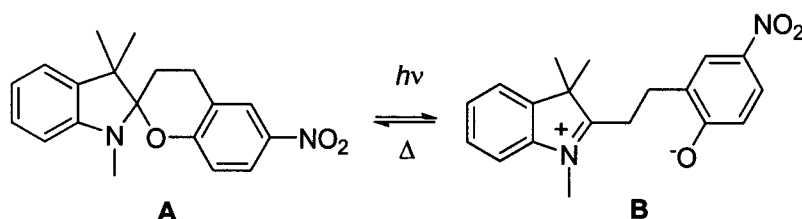
Lietuvos patente LT6024 (WO2014/035244) aprašyta nauja fotochrominių junginių klasė, 6-nitro-1,3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolai], kurių spalvotųjų formų gyvavimo trukmės yra tik 22-41 ns.

Indolino spiropiranuose, kuriuos paveikus ultravioletine spinduliuote ir iširus pirano žiedui, susidaro spalvota merocianininė forma [V. I. Minkin, Photoswitchable molecular systems based on spiropyrans and spirooxazines, 37-80 pp. In *Molecular switches* / edited by B. L. Feringa and W. R. Browne. Weinheim, Wiley-VCH, 2011, Vol. 1-2; Spiropyrans. R. C. Bertelson, 11-84 pp. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Vol. 1-2, Eds. J. C. Crano, R. J. Guglielmetti, Plenum Press. New York and London, 1999, Vol.1-2.], susidariusio merocianino terminė transformacija į spiropiraną žymiai sulėtėja dėl trans-cis reizomerizacijos stadijos, vykstant terminiam junginio grįžimui į pradinį spiropirano būvį, ir tai užtrunka mikrosekundes.

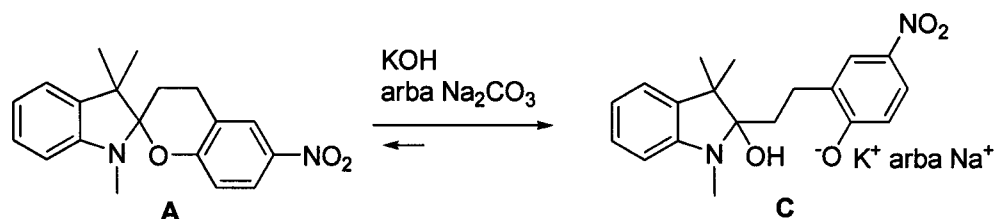


Indolino spiropiranų spalvotosios formos generavimas yra palyginti greitas, tačiau dėl termo- ir fotocheminio skilimo jie atlaiko mažiau ciklų, taip pat yra neatsparūs oro deguoniui [V. Malatesta, Photodegradation of Organic Photochromes In Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Vol.2 Eds. J. C. Crano and R. J. Guglielmetti. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1991, 473 pp.]. Be to, spiropiranai, būdami merocianinėje formoje, lengvai hidrolizinas [Stafforst, T., and Hilvert, D. Kinetic characterization of spiropyrans in aqueous media. *Chem. Commun.* 2009, 287–288].

Minėtame Lietuvos patente LT6024 (WO2014/035244) aprašyta nauja fotochrominių junginių klasė, 6-nitro-1,3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolai], turintys indolino spiropiranų anglies atomų karkasą, tačiau dvigubasis ryšys, esantis pirano žiede, yra hidrintas.



Sužadinus tokius 1',3,3',4-tetrahidro-spiro[chromen-2,2'-indolus] (**A**) UV spinduliuote ir susidarius spalvotam 4-nitrofenoliato (**B**) fragmentui, dėl šiluminio judėjimo molekulės grįžta į pradinį būvį per kelias dešimtis nanosekundžių. Taip yra todėl, kad nesant dvigubąjo ryšio, nereikia izomerizuotis iš trans- į cis-izomerinę formą. Tačiau junginys **A** yra labai jautrus šarminei terpei. Esant tirpale bent kiek hidroksido jonų, akimirksniu vyksta fenoliato pakeitimas prie asimetrinio anglies atomo, susidarant spalvotą 4-nitrofenoliato fragmentą turinčiam junginiui **C**, ir dingsta fotochromizmo efektas.



Todėl aktualu yra gauti greičiau veikiančius fotochrominius junginius ir kad fotochrominis junginys neprarastų savo fotochrominių savybių šarminiame tirpale.

Trumpas brėžinių aprašymas

Išradimas iliustruojamas brėžiniais, kuriuose pavaizduota:

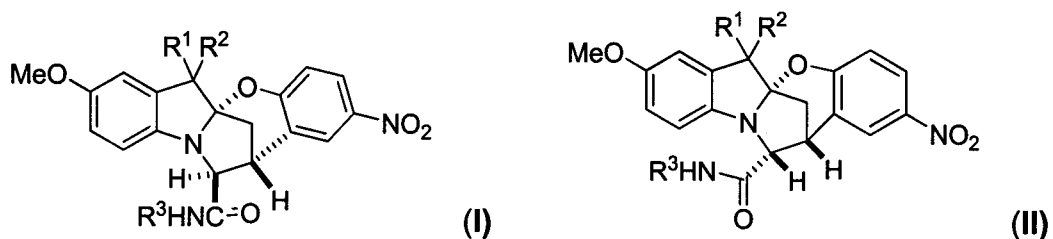
Fig. 1 – tikslinio junginio (**6a**) kinetiniai spektrai acetonitrilo tirpale, pridėjus NaOH (1 mM NaOH);

Fig. 2 – tikslinio junginio (**6b**) kinetiniai spektrai acetonitrilo tirpale, pridėjus NaOH (1 mM NaOH).

Išradimo esmė

Siūlomo išradimo tikslas – gauti naujus fotochrominius junginius, veikiančius atsidarant ir užsidarant 3,4-dihidro[2H]pirano žiedui metanobenz[f][1,3]-oksazepino[3,2-a]indoluose, kurių atsidarymo/užsidarymo greitis būtų didesnis, nei žinomų fotochromų ir jie būtų veiklūs tiek neutralioje, tiek šarminėje terpėje.

Išradimo tikslui pasiekti siūlomi nauji junginiai bendrosios formulės (I) arba (II)



kur:

R^1 ir R^2 kiekvienas nepriklausomai žymi metilą, etilą arba yra spirociklo dalis: $-(CH_2)_4-$; $-(CH_2)_5-$;

R^3 žymi C_1 - C_6 alkilą, ω -funkcionalizuotą alkilą, benzilą, fenilą, alilą.

Čia ω -funkcionalizuotas alkilas yra turintis galinčias polimerizuotis grupes (vinilines, akrilatines, epoksidines) arba tiolio grupes, galinčias jungtis prie įvairių substratų.

Konkrečiau, išradimo junginiai yra bendrosios formulės (I) arba (II) junginiai, kuriuose R^1 ir R^2 žymi metilus, o R^3 žymi etilą arba benzilą.

Vieni iš optimalių išradimo tikslinių junginių yra:

(5a*R'*, 12*R'*, 13*S'*)-*N*-Etil-6,6,8-trimetil-2-nitro-12,13-dihidro-6*H*-5a,13-metanoindolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazepin-12-karboksamidas (6a);

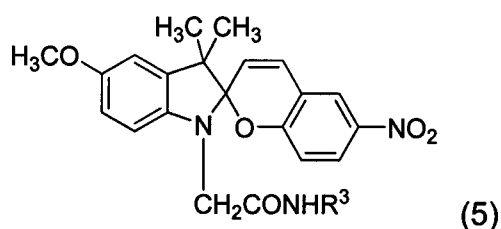
(5a*R'*, 12*S'*, 13*S'*)-*N*-Etil-6,6,8-trimetil-2-nitro-12,13-dihidro-6*H*-5a,13-metanoindolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazepin-12-karboksamidas (7);

(5a*R'*, 12*R'*, 13*S'*)-*N*-Benzil-6,6,8-trimetil-2-nitro-12,13-dihidro-6*H*-5a,13-metanoindolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazepin-12-karboksamidas (6b).

Minėti išradimo tiksliniai junginiai pasižymi fotochrominėmis savybėmis.

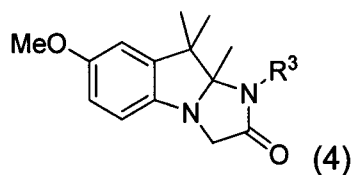
Jie gali būti panaudoti kaip fotochrominiai jungikliai.

Kitas išradimo objektas yra junginiai bendrosios formulės (5),



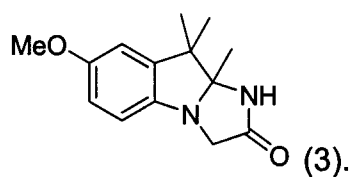
kur R^3 žymi etilą arba benzilą ir kurie yra tarpiniai junginiai išradimo fotochrominiams junginiams gauti.

Dar vienas išradimo objektas yra tarpiniai junginiai bendrosios formulės (4), kurie skirti junginių (5) sintezei:

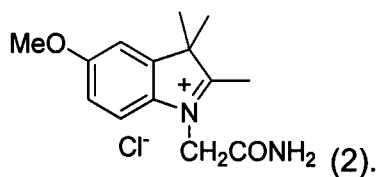


kuriuose R^3 žymi etilą arba benzilą.

Kitas išradimo objektas yra junginys formulės (3), kuris naudojamas junginiui formulės (4) gauti:

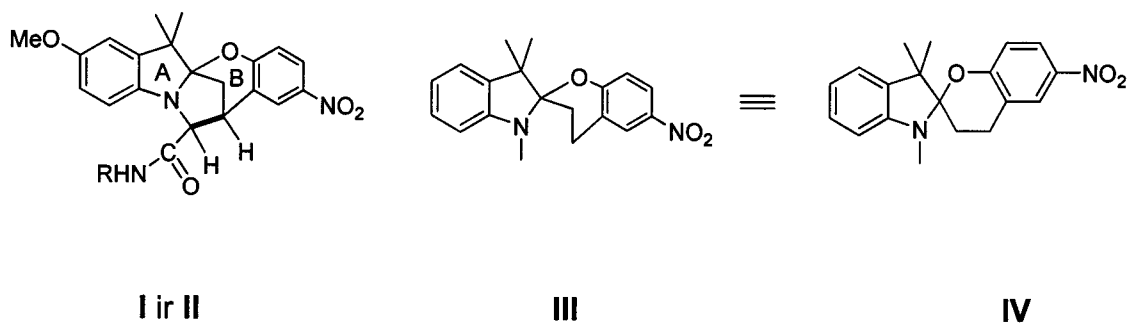


Dar vienas išradimo objektas yra 3H-indolio druska formulės (2), reikalinga minėtam junginiui formulės (3) gauti



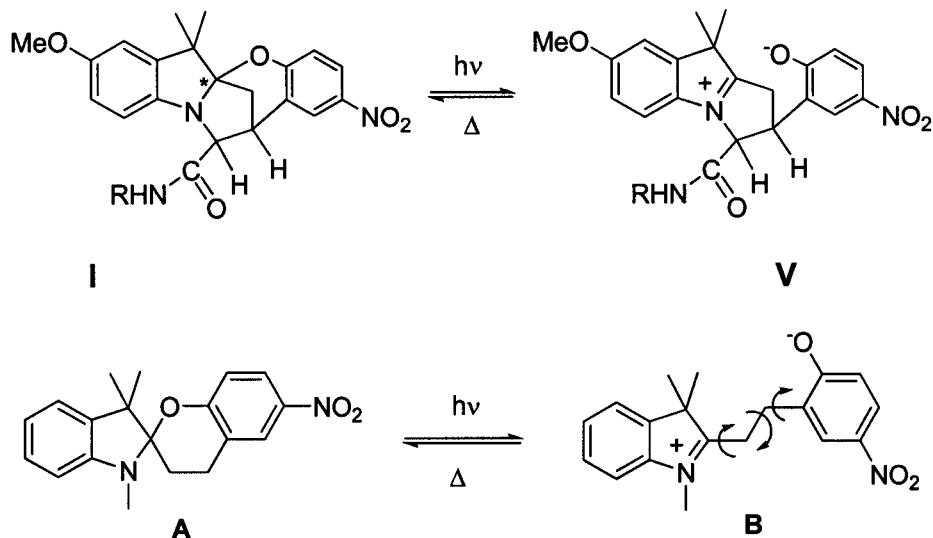
Detalus išradimo aprašymas

Yra sukurta nauja fotochrominių junginių klasė, kuri apima bendrosios formulės (I) ir (II) cis- ir trans-metanobenz[*f*][1,3]oksazepino[3,2-*a*]indolo darinius.



Šie dariniai turi 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolo] karkasą, sudarytą iš indolo (A) ir chromano (B) heterociklinių sistemų, panašiai kaip neseniai paskelbtuose fotochrominiuose junginiuose, 1',3,3'-trimetil-6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indoluose] **III** ir **IV**.

Tačiau, išradimo junginiuose yra papildomas C-C ryšys (aukščiau pavaizduotas pastorintas), kuris sumažina pirano žiedo konformacinį labilumą.



Išradimo junginių struktūra ypatinga tuo, kad **I** tipo junginį paveikus ultravioletine spinduliuote ir iširus C-O ryšiui 3,4-dihidro[2H]pirano žiede, susidaro spalvotas cviterjonas **V**, turintis spalvotą 4-nitrofenoliato fragmentą. Šis fragmentas yra sujungtas tik vienu ryšiu, aplink kurį gali jis suktis. Tuo tarpu labai greituose žinomuose fotochrominiuose junginiuose **A**, paveikus juos UV spinduliuote, susidaro cviterjoninis junginys **B**, kuriame 4-nitrofenoliatas su indolio fragmentu yra sujungtas trimis viengubais ryšiais, aplink kuriuos yra įmanomas sukimasis. Sumažėjus laisvės laipsnių skaičiui dėl galimo sukimosi apie viengubuosius C-C ryšius struktūroje **B** (1), lyginant ją su struktūra **V** (3), dihidropirano žiedas susiformuoja greičiau nei per 5 ns, ir junginys **B** virsta pradiniu junginiu **A**.

Kaip paminėta aukščiau, išradimas apima ir naujus tarpinius junginius, kurie reikalingi tiksliniams junginiams gauti.

Kiek yra žinoma išradimo autoriams, tarpiniai junginiai (2) (3) (4) (5) nėra aprašyti, nors jie gali būti gauti žinomais sintezės metodais. Taip, tarpiniai junginiai

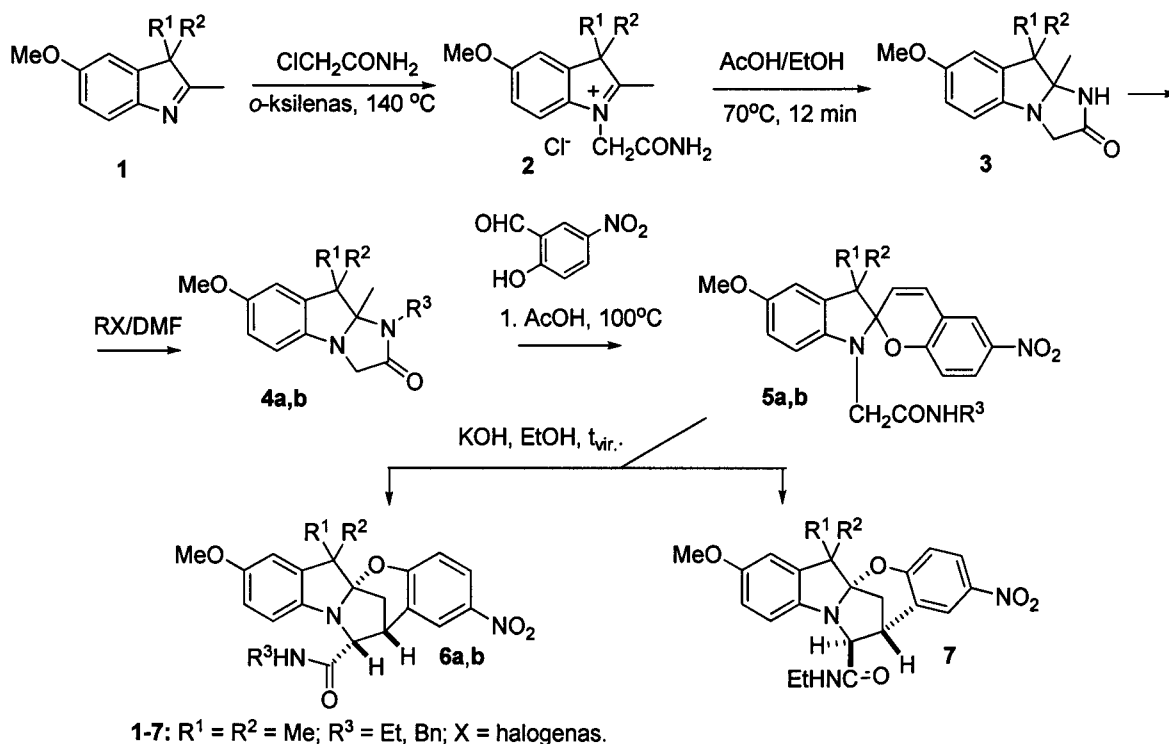
bendrosios formulės (5) buvo gauti kondensuojant junginius bendrosios formulės (4) su 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehydu. Junginiai bendrosios formulės (4) buvo gauti alkilinant 7-metoksi-9,9,9a-trimetil-9H-imidazo[1,2-a]indol-2-oną, pavyzdžiui, jodetanu arba benzilchloridu. Junginys formulės (3) buvo gautas ciklizuojant 3*H*-indolio druską, o pastaroji druska formulės (2) buvo gauta alkilinant 2,3,3-trimetil-5-metoksi-3*H*-indolą 2-chloracetamidu. Cheminės sintezės specialistui yra suprantama, kaip gali būti gauti kiti šio išradimo apimami junginiai.

Tiriant išradimo tikslinius junginius buvo pastebėta, kad jų tirpalus apšvitinus monochromatine ultravioletine spinduliuote (pavyzdžiui, Nd:YAG (EKSPLA NL30) lazeris; trečioji harmonika; bangos ilgis - 355 nm; impulso trukmė - 5 ns; impulso energija - 3 mJ), įvyksta ryšio tarp chiralinio centro (pažymėto žvaigždute) ir deguonies atomo heterolitinis trūkimas metanobenz[*f*][1,3]oksazepino[3,2-*a*]indolo molekulėje, susidarant cviterjoniniam junginiui, turinčiam konformaciškai suvaržytą dviejų anglies atomų grandinėle, kuri jungia 3*H*-indolio katijono ir spalvoto 4-nitrofenoliato anijono fragmentus. Pašalinus spinduliuotę, spalvotoji junginio forma termiškai, fenoliato anijono deguonies atomui prisijungiant prie α-C anglies atomo, esančio 3*H*-indolio fragmente, grįžta į pradinį nespalvotą būvį.

Taigi, išradimo junginiai metanobenz[*f*][1,3]oksazepino[3,2-*a*]indolai pasižymi didesniu ciklo atsidarymo/užsidarymo suminiu greičiu; be to jie veikia ir deguoninėje aplinkoje. Taip pat cis-metanobenz[*f*][1,3]oksazepino[3,2-*a*]indolai yra mažiau jautrūs aplinkos pH, ypač šarminei terpei, kai analogiški 6-nitro1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolai] pasižymi ypatingu jautrumu bazėms.

Išradimo junginių sintezę vykdo, panaudojant atitinkamų indolino spiropirano reciklizacijos reakciją, veikiant kalio hidroksidu etanolyje virimo temperatūroje.

Minėti metanobenz[*f*][1,3]oksazepino[3,2-*a*]indolai gaunami pagal žemiau pateiktą bendrą schemą:



Išradimo įgyvendinimo pavyzdžiai

Žemiau pateikiama informacija apie konkrečius pavyzdžius, aprašant, kokiū būdu buvo gauti kai kurie išradimo junginiai, bei aprašomos šių junginių savybės. Ši informacija pateikiama iliustratyvumo tikslais ir neapriboja išradimo apimties.

1 pavyzdys

5-Metoksi-2,3,3-trimetil-3H-indolio chloridas (pradinis junginys)

5-Metoksi-2,3,3-trimetil-3H-indolo 12 g (0,063 mol) ištirpinama toluene 20 ml ir prijungus oro kondensatorių, lašinamas acetilchloridas 9 ml ($\rho = 1,104 \text{ g/ml}$, 9,94 g, 0,13 mol). Mišiniui atvėsus, paliekama 5 °C temperatūroje 12 val. Iškritę kristalai nufiltruojami, praplaunami acetonu, šaltu eteriu. Gauta 6,6 g indolio chlorido. Išėja 46,12 %, gelsvi kristalai, $T_{\text{lyd.}}$ 201-203 °C. ^1H BMR (400 MHz, $\text{DMSO-}D_6$): δ 1.45 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.62 (s, 3H, 2- CH_3), 3.82 (s, 3H, 5- OCH_3), 7.02 (dd, $J = 8.8 \text{ Hz}$, $J = 2.4 \text{ Hz}$, 1H, 6-H), 7.37 (d, $J = 2.4 \text{ Hz}$, 1H, 4-H), 7.54 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1H, 7-H). ^{13}C BMR (100 MHz, $\text{DMSO-}D_6$): δ 14.3, 22.0 ($2 \times \text{C}$), 53.8, 55.9, 109.4, 113.9, 117.2, 134.9, 145.3, 159.7, 193.0. IR (KBr), $\square$ (cm^{-1}): 3134 (N-H), 3021, 2973, 1623, 1479, 1404, 1289, 1022, 797.

2 pavyzdys

1-Karbamoilmetil-5-metoksi-2,3,3-trimetil[3*H*]indolio chloridas (tarpinis junginys 2)

6 g (0,026 mol) 5-Metoksi-2,3,3-trimetil-3*H*-indolio chlorido, gauto pagal 1 pavyzdžio metodiką, ištirpinama minimaliame kiekyje vandens, neutralinama natrio karbonatu, ekstrahuojama dietilo eteriu (2 × 30 ml). Ekstraktai apjungiami, džiovinami bevandeniu natrio sulfatu ir tuomet tirpiklis nugarinamas rotaciniu garinimo aparatu. Gauta derva 4,8 g (0,025 mol) sumaišoma su α -chloracetamidu 2,6 g (0,027 mol), užpilama tirpiklio o-ksileno 7 ml ir 2 val. kaitinama 140 °C temperatūroje, prijungus kondensatorių. Tuomet reakcijos mišinys atvėsintas, susidarę kristalai nufiltruojami, praplaunant šaltu eteriu. Perkristalinama iš etanolio. Gauta 5 g produkto. Išeiga 69,7 %, tamsiai rusvi kristalai, $T_{lyd.}$ 240-242 °C. 1H BMR (400 MHz, DMSO- D_6): δ 1.54 (s, 6H, 2 × CH₃), 2.73 (s, 3H, CH₃), 3.85 (s, 3H, O-CH₃), 5.36 (s, 2H, CH₂CO), 7.14 (dd, J = 8.8 Hz, J = 2.4 Hz, 1H, 6-H), 7.51 (d, J = 2.4 Hz, 1H, 4-H), 7.79-7.81 (m, 2H, 7-H, $\frac{1}{2}$ NH₂), 8.51 (pl.s, 1H, $\frac{1}{2}$ NH₂). ^{13}C BMR (100 MHz, DMSO- D_6): δ 14.4, 22.6 (2×C), 50.1, 54.5, 56.6, 109.9, 114.9, 116.3, 135.2, 143.9, 161.1, 165.1, 196.4. IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3290 (N-H), 3097, 2977, 1689 (C=O), 1298, 1030, 833.

3 pavyzdys

7-Metoksi-9,9,9a-trimetil-9,9a-dihidro-1*H*-imidazo[1,2-*a*]indol-2(3*H*)-onas (tarpinis junginys 3)

5 g (0,018 mol) 1-karbamoilmetil-5-metoksi-2,3,3-trimetil-3*H*-indolio chlorido, gauto pagal 2 pavyzdžio metodiką, ištirpinama minimaliame kiekyje vandens, neutralinama natrio karbonatu, ekstrahuojama dietilo eteriu (2 × 25 ml). Ekstraktai apjungiami, džiovinami bevandeniu natrio sulfatu ir tirpiklis išgarinamas rotaciniu garinimo aparatu. Į suneutralintą apdorotą mišinį (5 g, 0,02 mol) įpilama 20 ml etanolio, 9,2 ml ledinės acto rūgšties ir kaitinama 1 val. 100 °C temperatūroje. Mišinys atšaldomas, išpilamas į vandenį (50 ml) ir neutralinamas Na₂CO₃, kol pradeda formotis kristalai. Medžiaga nufiltruojama, perplaunant vandeniu. Perkristalinama iš etanolio. Gauta produkto 2,5 g. Išeiga 50,0 %, balkšvi kristalai, $T_{lyd.}$ 209 - 211 °C. 1H BMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.17 (s, 3H, CH₃), 1.36 (s, 3H, CH₃), 1.50 (s, 3H, CH₃), 3.76 (s, 3H, O-CH₃), 3.77 (AB-q, J = 16.4 Hz, 2H, CH₂), 6.62 (d, J = 2.8 Hz, 1H, 4-H), 6.64

(d, $J = 8.8$ Hz, 1H, 7-H), 6.70 (dd, $J = 8.8$ Hz, $J = 2.4$ Hz, 1H, 6-H), 7.86 (pl. s, 1H, NH). ^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3): δ 21.2, 22.3, 27.5, 47.0, 55.8, 55.9, 92.0, 109.1, 112.8, 113.3, 140.2, 144.3, 155.9, 174.9 (C=O). IR (KBr, cm^{-1}): 3333 (N-H), 3056, 2975, 1700 (C=O). MS m/z (%): 247 ($M + H^+$, 100).

4 pavyzdys

1-Etil-7-metoksi-9,9,9a-trimetil-9,9a-dihidro-1H-imidazo[1,2-a]indol-2(3H)-onas (tarpinis junginys 4a)

2,5 g (0,01 mol) 7-metoksi-9,9,9a-trimetil-9,9a-dihidro-1H-imidazo[1,2-a]indol-2(3H)-ono, gauto pagal 3 pavyzdžio metodiką, ištirpinama 25 ml dimetilformamido, įberiama 0,85 g šviežiai malto KOH. Šarmui ištirpus, sulašinama 2,45 ml jodetano ir maišoma kambario temperatūroje 3 val. Tada mišinys išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas eteriu (3×20 ml). Ekstraktai apjungiami, praplaunama 5 % HCl tirpalu, neutralizuojama Na_2CO_3 tirpalu. Tirpiklis džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu ir išgarinamas rotaciniu garinimo aparatu. Gauta produkto 2,3 g. Išeiga 82,7 %, gelsva derva. ^1H BMR (400 MHz, CDCl_3): δ 1.04 (s, 3H, CH_3), 1.29 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.40 (s, 3H, CH_3), 1.47 (s, 3H, CH_3), 2.98-3.07 (m, 1H, $\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.63-3.72 (m, 1H, $\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.76 (s, 3H, OCH_3), 3.83 (AB-q, $J = 15.2$ Hz, 2H, CO-CH_2), 6.59 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H, 4-H), 6.70-6.71 (m, 2H, Ar-H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 14.33, 23.07, 24.11, 27.02, 29.19, 37.23, 50.06, 55.84, 92.69, 108.99, 113.01, 115.36, 142.23, 142.99, 156.05, 171.22 (C=O). IR (KBr, $\nu(\text{cm}^{-1})$): 3029, 2984, 1703 (C=O), 1491, 1273, 1014, 816.

5 pavyzdys

1-Benzil-7-metoksi-9,9,9a-trimetil-9,9a-dihidro-1H-imidazo[1,2-a]indol-2(3H)-onas (tarpinis junginys 4b)

2,0 g (0,008 mol) 7-metoksi-9,9,9a-trimetil-9,9a-dihidro-1H-imidazo[1,2-a]indol-2(3H)-ono, gauto pagal 3 pavyzdžio metodiką, ištirpinama 18 ml dimetilformamido, įberiama 0,7 g (0,12 mol) šviežiai malto KOH. Šarmui ištirpus, sulašinama 2,8 ml (0,024 mol, $\rho = 1,100$ g/ml, 3,08 g) benzilchlorido ir maišoma kambario temperatūroje 3 val. Tada mišinys išpilamas į vandenį ir ekstrahuojamas

eteriu (3 × 20 ml). Ekstraktai apjungiami, praplaunami 5 % HCl tirpalu, neutralizuojama Na₂CO₃ tirpalu. Tirpiklis džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu ir išgarinamas rotaciniu garinimo aparatu. Gauta derva gryninama chromatografine kolonėle, eliuentas Heksanas/Acetonas = 3:1. Gauta produkto 1,4 g. Išeiga 51,8 %, šviesiai oranžiniai kristalai. T_{lyd.} 122-123 °C. ¹H BMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.01 (s, 3H, 9a-CH₃), 1.25 (s, 3H, 9-CH₃), 1.37 (s, 3H, 9-CH₃), 3.73 (AB-d, J = 15.2 Hz, 1H, ½ CH₂CO), 3.73 (s, 3H, 7-OCH₃), 4.14 (dd, J = 15.5 Hz, J = 5.8 Hz, 2H, CH₂-Ph), 4.95 (AB-d, J = 15.6 Hz, 1H, ½ CH₂CO), 6.55 (d, J = 2.5 Hz, 1H, 8-H), 6.69 (dd, J = 8.4 Hz, J = 2.5 Hz, 1H, 6-H), 6.74 (d, J = 8.4 Hz, 1H, 5-H), 7.21-7.28 (m, 5H, Ar-H). ¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃): δ 23.3, 23.9, 28.7, 45.4, 50.1, 55.7, 55.8, 93.1, 108.9, 113.0, 115.6, 127.5, 127.6 (2×C), 128.7 (2×C), 137.7, 142.1, 143.2, 156.2, 172.1 (C=O). IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3023, 2969, 1706 (C=O), 1493, 1278, 1027, 730.

6 pavyzdys

***N*-Etil-2-(5'-metoksi-3',3'-dimetil-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolo]-1'(3'*H*)-il)acetamidas (tarpinis junginys 5a)**

2,5 g (0,009 mol) 1-Etil-7-metoksi-9,9,9a-trimetil-9,9a-dihidro-1*H*-imidazo[1,2-*a*]indol-2(3*H*)-ono, gauto pagal 4 pavyzdžio metodiką, ir 1,52 g (0,009 mol) 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehido suberiama į 20 ml ledinės acto rūgšties ir kaitinama esant 100 °C temperatūrai 3 val. Reakcijai pasibaigus, mišinys išpilamas į natrio acetato 5 % tirpalą (250 ml), ekstrahuojamas etilacetatu (2 × 30 ml). Ekstraktai apjungiami, džiovinami bevandeniu natrio sulfatu ir tirpiklis išgarinamas rotaciniu garinimo aparatu. Gauta derva gryninama chromatografine kolonėle, eliuentas Heksanas/Acetonas = 3:1. Gauta produkto 1,3 g. Išeiga 33,8 %, tamsiai violetinė amorfinė medžiaga. T_{lyd.} 95 - 96 °C. ¹H BMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.09 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.26 (s, 3H, 3'-CH₃), 1.3 (s, 3H, 3'-CH₃), 3.25-3.34 (m, 2H, CH₂CH₃), 3.59 (AB-d, J = 17.6 Hz, 1H, ½ CH₂CO), 3.80 (s, 3H, 5'-OCH₃), 3.87 (AB-d, J = 17.6 Hz, 1H, ½ CH₂CO), 5.83 (d, J = 10.4 Hz, 1H, CH=CH), 6.43 (d, J = 8.4 Hz, 1H, 7'-H), 6.49 (t, J = 5.2 Hz, 1H, NH), 6.72 (dd, J = 8.4 Hz, J = 2.8 Hz, 1H, 6'-H), 6.75-6.78 (m, 2H, 4-H, 4'-H), 6.94 (d, J = 10.4 Hz, 1H, CH=CH), 8.00 (d, J = 2.8 Hz, 1H, 7-H), 8.03 (dd, J = 8.8 Hz, J = 2.8 Hz, 1H, 5-H). ¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃): δ 15.0, 20.1, 26.1, 27.0, 34.3, 48.8, 52.9, 56.0, 106.6 (spiro-C), 108.3, 110.0, 111.7, 115.6, 118.3, 120.4, 123.1, 126.3, 129.4, 137.8, 140.0,

141.5, 155.4, 158.8, 169.3 (C=O). IR. (KBr), ν (cm⁻¹): 3403 (N-H), 3065, 2966, 1666 (C=O), 1520, 1481, 1337, 1273, 1089, 951.

7 pavyzdys

***N*-Benzil-2-(5'-metoksi-3',3'-dimetil-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolo]-1'(3'*H*)-il)acetamidas (tarpinis junginys 5b)**

1,0 g (0,003 mol) 1-benzil-7-metoksi-9,9,9a-trimetil-9,9a-dihidro-1*H*-imidazo[1,2-*a*]indol-2(3*H*)-ono, gauto pagal 5 pavyzdžio metodiką, ir 0,5 g (0,003 mol) 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehido suberiama į 10 ml ledinės acto rūgšties ir kaitinama esant 100 °C temperatūrai 3 val. Reakcijai pasibaigus, mišinys išpilamas į natrio acetato 5 % tirpalą (100 ml), ekstrahuojamas etilacetatu (2 × 30 ml). Ekstraktai apjungiami, džiovinami bevandeniu natrio sulfatu ir tirpiklis išgarinamas rotaciniu garinimo aparatu. Gauta derva gryninama chromatografine kolonėle, eliuentas Heksanas/Acetonas = 3:1. Gauta produkto 0,41 g. Išeiga 28,7%, tamsiai violetinė amorfinė medžiaga. *T*_{lyd.} 84 - 85 °C. ¹H BMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.18 (s, 3H, 3'-CH₃), 1.27 (s, 3H, 3'-CH₃), 3.71 (AB-d, *J* = 17.6 Hz, 1H, ½ CH₂CO), 3.80 (s, 3H, 5'-OCH₃), 3.91, (AB-d, *J* = 17.6 Hz, 1H, ½ CH₂CO), 4.45 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, CH₂-Ph), 5.76 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H, CH=CH), 6.45 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, 4-H), 6.60 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, 6'-H), 6.71 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 2.4 Hz, 1H, 7'-H), 6.74 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, 4'-H), 6.83 (t, *J* = 5.8 Hz, 1H, NH), 6.92 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H, CH=CH), 7.14-7.17 (m, 2H, Ar-H), 7.27-7.29 (m, 3H, Ar-H), 7.96-7.80 (m, 2H, 5-H, 7-H). ¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃): δ 20.14, 26.10, 43.43, 48.75, 52.97, 56.06, 106.65 (spiro-C), 108.23, 110.06, 111.79, 115.61, 118.29, 120.51, 123.03, 126.31, 127.57 (2×C), 127.72, 128.87 (2×C), 129.41, 137.66, 138.0, 139.84, 141.58, 155.38, 158.66, 169.49 (C=O). IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3395 (N-H), 3030, 2930, 1671 (C=O), 1519, 1494, 1481, 1337, 1272, 1089, 951.

8 pavyzdys

(5a*R,12*S**,13*S**)- ir (5a*R**,12*R**,13*S**)-*N*-Etil-8-metoksi-6,6-dimetil-2-nitro-12,13-dihidro-6*H*-5a,13-metanoindolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazepino-12-karboksamidai**

(tiksliniai junginiai 6a, 7)

1 g (0,002 mol) spirojunginio 5a, gauto pagal 6 pavyzdžio metodiką, ištirpinama 30 ml etanolio, suberiama 0,34 g (0,006 mol) smulkiai malto kalio hidroksido. Reakcijos mišinys kaitinamas virimo temperatūroje 2 val. Reakcijai pasibaigus, dauguma tirpiklio nugarinama rotaciniu garinimo aparatu, į likusį tirpalą lašinamas vanduo, kol tirpalas susidrumsčia. Mišinys paliekamas 5 °C temperatūroje 10 h. Iškritę kristalai nufiltruojami, praplaunant nedideliu kiekiu šalto eterio, perkristalinami iš etanolio. Likęs filtratas ekstrahuojamas etilacetatu (2 × 30 ml), ekstraktai apjungiami, džiovinami bevandeniu natrio sulfatu, tirpiklis išgarinamas ir liekana gryninama chromatografinė kolonėle, eliuentas Heksanas/Acetonas = 5:1. Gautas produktas perkristalinamas iš etanolio.

Cis- izomeras (6a)

Išėiga 10,4 %, geltoni kristalai, $T_{lyd.}$ 241 - 242 °C. 1H BMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.61 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.48 (s, 3H, 6- CH_3), 1.50 (s, 3H, 6- CH_3), 2.16 (d, J = 11.6 Hz, 1H, 14- H_a), 2.20 (dd, J = 11.6 Hz, J = 3.6 Hz, 1H, 14- H_b), 2.81-2.91 (m, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2CH_3), 3.12-3.23 (m, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2CH_3), 3.78 (s, 3H, 8- OCH_3), 3.80 (t, J = 3.6 Hz, 13-H), 3.88 (d, J = 4.8 Hz, 1H, 12-H), 6.43 (d, J = 9.2 Hz, 1H, Ar-H), 6.66-6.69 (m, 2H, Ar-H), 6.89-6.92 (m, 2H, Ar-H, NH), 7.98 (d, J = 2.8 Hz, 1H, 1-H), 8.07 (dd, J = 9.2 Hz, J = 2.8 Hz, 1H, 3-H). ^{13}C BMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 14.7, 23.11, 26.6, 32.9, 33.7, 42.4, 45.5, 56.0, 78.2, 109.6, 111.1, 111.5, 113.1, 116.3, 124.7, 125.1, 125.9, 139.8, 141.4, 142.4, 156.0, 158.4, 169.5 (C=O). IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3288 (N-H), 3071, 2982, 1652 (C=O), 1513, 1344, 1269, 1090, 816.

Trans- izomeras (7)

Išėiga 2,5 %, smėlio spalvos kristalai, $T_{lyd.}$ 184 - 185 °C. 1H BMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 1.09 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.37 (s, 3H, 6- CH_3), 1.60 (s, 3H, 6- CH_3), 2.05 (d, J = 11.6 Hz, 1H, 14- H_a), 2.69 (dd, J = 11.6 Hz, J = 4.0 Hz, 1H, 14- H_b), 3.24-3.35 (m, 2H, CH_2CH_3), 3.75 (s, 3H, 8- OCH_3), 3.77 (d, J = 4.0 Hz, 1H, 13-H), 4.31 (s, 1H, 12-H), 5.97 (t, J = 5.2 Hz, 1H, NH), 6.25 (d, J = 8.4 Hz, 1H, 10-H), 6.59 (dd, J = 8.4 Hz, J = 2.4 Hz, 1H, 9-H), 6.75 (d, J = 2.4 Hz, 1H, 7-H), 6.79 (d, J = 9.2 Hz, 1H, 4-H), 8.03 (dd, J = 8.8 Hz, J = 2.8 Hz, 1H, 3-H), 8.16 (d, J = 2.8 Hz, 1H, 1-H). IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3298 (N-H), 3082, 2970, 1650 (C=O), 1510, 1496, 1338, 1268, 1086, 917.

9 pavyzdys

(5a*R,12*S**,13*S**)-*N*-Benzil-8-metoksi-6,6-dimetil-2-nitro-12,13-dihidro-6*H*-5a,13-metanoindolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazepino-12-karboksamidas (tikslinis junginys 6b)**

0,385 g (0,8 mmol) spirojunginio 5b, gauto pagal 7 pavyzdžio metodiką, ištirpinama 10 ml etanolio, suberiama 0,13 g (2,4 mmol) smulkiai malto kalio hidroksido. Reakcijos mišinys kaitinamas virimo temperatūroje 2 val. Reakcijai pasibaigus, dauguma tirpiklio nugarinama rotaciniu garinimo aparatu, lašinamas vanduo, kol tirpalas susidrumsčia. Mišinys paliekamas 5 °C temperatūroje 10 h. Iškritę kristalai nufiltruojami, praplaunant nedideliu kiekiu šalto eterio, perkristalinami iš etanolio.

Išėja 23,4 %, geltoni kristalai, $T_{lyd.}$ 218 - 219 °C. 1H BMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 1.46 (s, 6H, 2×6-CH₃), 2.13 (d, J = 11.6 Hz, 1H, 14-H_a), 2.21 (dd, J = 11.6 Hz, J = 4.0 Hz, 1H, 14-H_b), 3.78 (s, 3H, 8-OCH₃), 3.82 (t, J = 4.0 Hz, 1H, 13-H), 3.93-3.97 (m, 2H, $\frac{1}{2}$ CH₂-Ph, 12-H), 4.51 (dd, J = 14.8 Hz, J = 8.0 Hz, 1H, $\frac{1}{2}$ CH₂-Ph), 6.46 (d, J = 9.2 Hz, 1H, 4-H), 6.68-6.70 (m, 2H, Ar-H), 6.73-6.75 (m, 2H, Ar-H), 6.79 (d, J = 8.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.10-7.16 (m, 3H, Ar-H), 7.28-7.31 (m, 1H, NH), 7.93 (d, J = 2.8 Hz, 1H, 1-H), 7.97 (dd, J = 9.2 Hz, J = 2.8 Hz, 1H, 3-H). ^{13}C BMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 23.0, 26.6, 33.0, 42.1, 42.8, 45.4, 55.9, 78.3, 109.6, 111.1, 111.3, 113.0, 116.3, 124.6, 125.3, 125.5, 127.4 (2×C), 127.5, 128.5 (2×C), 137.7, 139.8, 141.3, 142.4, 156.0, 158.2, 169.5 (C=O). IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3377 (N-H), 3029, 2975, 1676 (C=O), 1517, 1496, 1340, 1262, 1086, 909.

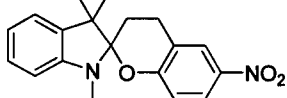
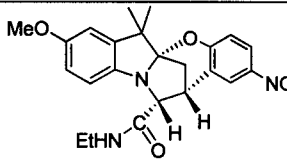
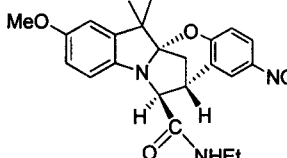
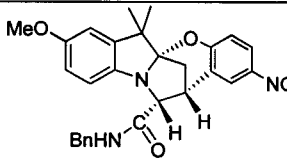
Tikslinių junginių **6a**, **b** ir **7** fotochrominės savybės buvo nustatytos ištirpinus junginius (10⁻⁵ M/l) acetonitrile. Nuostoviosios sugerties UV-RŠ spektrai buvo gauti naudojant skenuojantį spektrometrą (Shimadzu UV-3101PC). Žybsnio fotolizės eksperimentai buvo atlikti naudojant Nd:YAG lazerio (EKSPLA NL30), kurio impulso energija 3 mJ impulsui (λ = 355 nm, impulso trukmė 5 ns), spinduliuotę. Impulsų skaičius buvo nustatytas skaičiuojant impulsus, kol atvirosios formos sugerties spektro maksimumas regimojoje spektro dalyje pasiekdavo 0,8 pradinio maksimumo. Fotochrominių junginių kvantinės išeigos matavimams buvo naudojamas žadinimo bangos ilgiui optiškai suderintas benzofenono MeCN tirpalas (0,5 OD ties 355 nm).

Lyginant su etaloniniu tirpalu, fotochrominio virsmo kvantinis našumas buvo įvertintas pagal atviros formos susidarymo energetines charakteristikas (skirtuminės sugerties signalo augimą priklausomai nuo žadinančiojo impulso energijos) bei jos molinį ekstinkcijos koeficientą.

Rezultatai pateikti lentelėje.

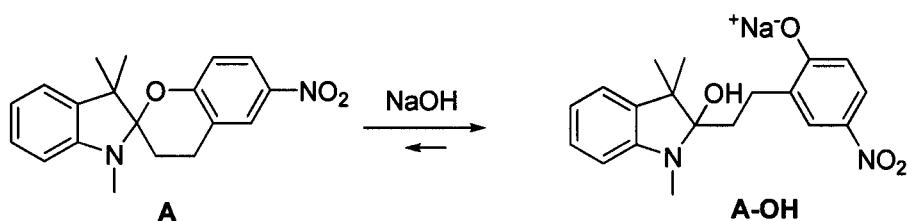
Lentelė

Fotochromizmo tyrimų rezultatai

Junginys	Struktūrinė formulė	Atviros formos RŠ sugerties maksimumas, $\lambda_{\max}$ (nm)	Charaktering a relaksavimo trukmė, τ (ns)	Impulsų skaičius $\Delta A/\Delta A_0 = 0,8$	Kvantinė išeiga, Φ (%)
A		440	22	4000	5,5
6a		490	< 5	17000	2,7
6b		470	< 5	7000	3,6
7		490	< 5	5000	2,2

Iš lentelėje pateiktų fotochrominių savybių darytina išvada, kad išradimo junginiai gali būti panaudojami kaip molekuliniai fotojungikliai, kuriuos veikiant UV spinduliuote atidaromas 3,4-dihidro-2H-pirano žiedas, susidarant spalvotai junginio formai, kuri termiškai grįžta į nespaltvotą pradinę formą. Bendra spalvotosios formos susidarymo ir grįžimo į nespaltvotą formą trukmė yra trumpesnė nei 5 ns. Procesą galima kartoti daug kartų. Išradimo junginiai pasižymi dideliu fotostabilumu ir be pastebimos degradacijos atlaiko daugiau nei 5000 ciklų.

Išradimo junginiai yra žymiai mažiau jautrūs šarminei terpei, negu auksčiau minėtas junginys **A**. Jei į analogo **A** tirpalą acetonitrile įlašinsime natrio hidroksido tirpalo, tai veikiant hidroksido anijonams, akimirksniu įvyksta hidroksido jono ataka prie α -C anglies atomo, išyrant 3,4-dihidropirano žiedui ir susidarant spalvotam nitrofenoliato anijonui.



Tuo tarpu iš Fig. 1 pateiktų spektrų matyti, kad paveikus junginį **6a** natrio hidroksidu, 3,4-dihidropirano žiedas neišyra ir spalvotasis 4-nitrofenoliato anijonas nesusidaro. Junginys **6b** yra jautresnis šarminei terpei, tačiau irgi ne toks jautrus kaip junginys **A**. **6b** junginio UV-RŠ kinetiniai spektrai pateikti Fig.2 .

Apibendrinant, siūlomas išradimas, palyginus jį su žinomu technikos lygiu, pasižymi tokiais privalumais:

cis- ir trans-metanobenz[*f*][1,3]oksazepino[3,2-*a*]indolų suminė spalvotosios formos generavimo ir grįžimo į nespaltotą formą trukmė yra žymiai trumpesnė nei indolino spiropiranuose arba 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indoluose];

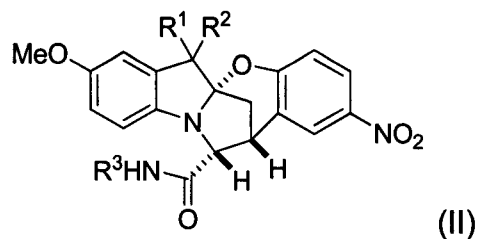
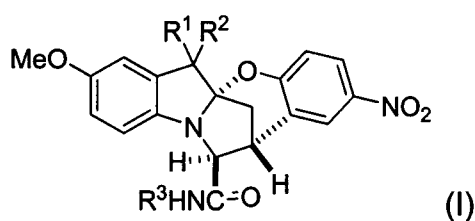
cis-metanobenz[*f*][1,3]oksazepino[3,2-*a*]indolai pasižymi ypatingu atsparumu terpės pokyčiams ir spalvotoji forma atsiranda tik veikiant UV spinduliutei. Šarmai lengvai neatidaro [1,3]benzoksazino žiedo ir negeneruoja spalvotojo 4-nitrofenoliato fragmento.

Išradimo junginiai pasižymi didesniu atsparumu fotodestrukcijai nei 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolai] ir atlaiko daugiau nei 5000 atsidarymo-užsidarymo ciklų;

Šie junginiai atsparūs oro deguoniui ir gali būti naudojami aplinkose, kur oro deguonis nėra pašalintas.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Junginiai bendrosios formulės (I) arba (II)



kur

R^1 ir R^2 kiekvienas nepriklausomai žymi C_1 - C_3 -alkilą arba yra spirociklo dalis, tokia kaip $-(CH_2)_4-$; $-(CH_2)_5-$;

R^3 žymi C_1 - C_6 alkilą, ω -funkcionalizuotą alkilą, benzilą, fenilą, alilą.

2. Junginiai bendrosios formulės (I) arba (II) pagal 1 punktą, kur

R^1 žymi metilą, R^2 žymi metilą, ir R^3 žymi etilą arba benzilą.

3. Junginys pagal 1 arba 2 punktą, kuris yra *(5aR*,12R*,13S*)*-*N*-etil-6,6,8-trimetil-2-nitro-12,13-dihidro-6*H*-5a,13-metanoindolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazepin-12-karboksamidas (**6a**).

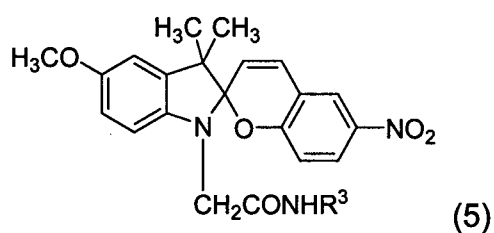
4. Junginys pagal 1 arba 2 punktą, kuris yra *(5aR*,12S*,13S*)*-*N*-etil-6,6,8-trimetil-2-nitro-12,13-dihidro-6*H*-5a,13-metanoindolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazepin-12-karboksamidas (**7**).

5. Junginys pagal 1 arba 2 punktą, kuris yra *(5aR*,12S*,13S*)*-(*N*-benzil-6,6,8-trimetil-2-nitro-12,13-dihidro-6*H*-5a,13-metanoindolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazepin-12-karboksamidas (**6b**).

6. Junginys pagal bet kurį ankstesnį punktą, pasižymintis fotochrominėmis savybėmis.

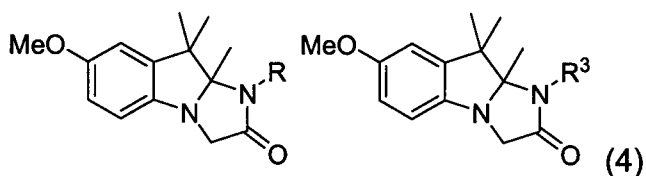
7. Junginių pagal bet kurį iš 1-6 punktų panaudojimas kaip molekulių fotojungiklių.

8. Junginiai, kurių bendroji formulė (5),



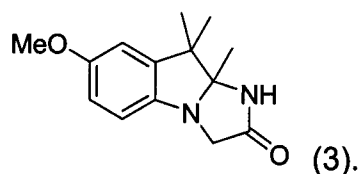
kur R^3 žymi etilą arba benzilą.

9. Junginiai, kurių bendroji formulė (4),

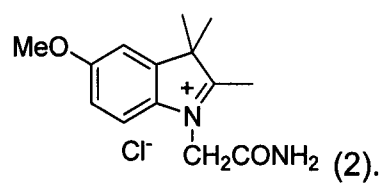


kur R^3 žymi etilą arba benzilą.

10. 7-Metoksi-9,9,9a-trimetil-9,9a-dihidro-1H-imidazo[1,2-a]indol-2(3H)-onas, kurio formulė (3)



11. 1-Karbamoilmetil-5-metoksi-2,3,3-trimetil[3H]indolio chloridas, kurio formulė (2)



1/1

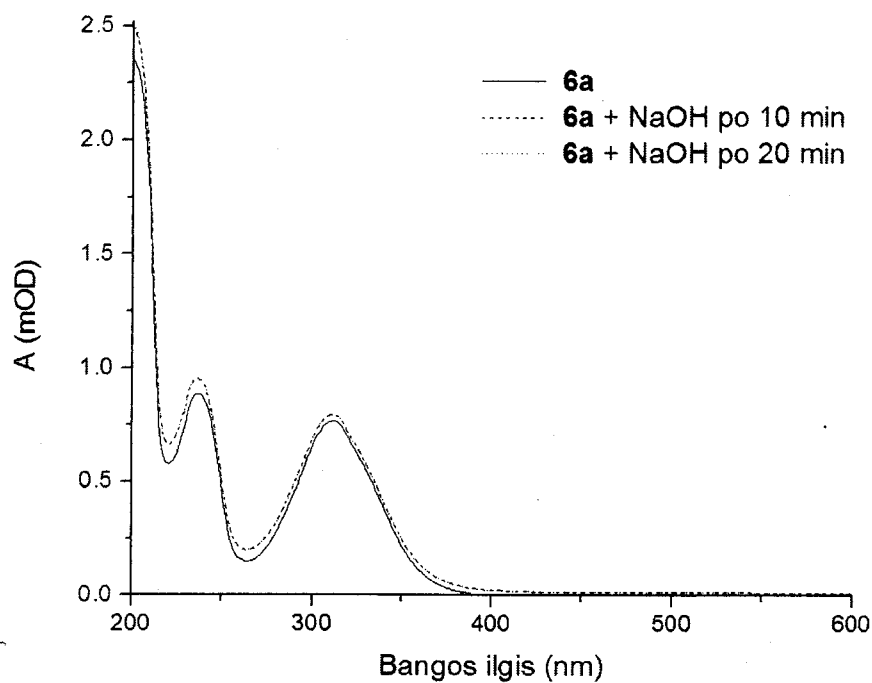


Fig. 1

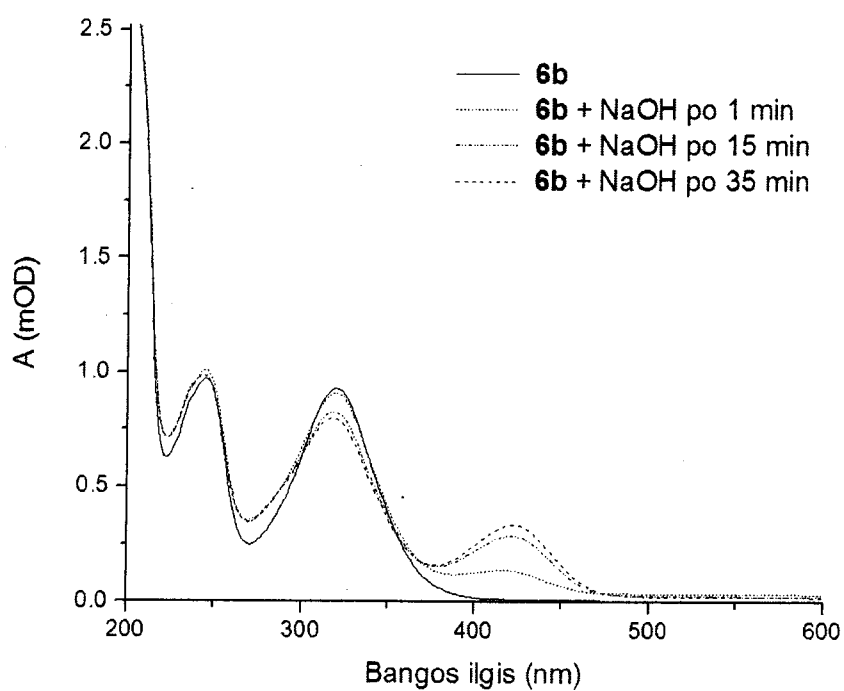


Fig. 2