

4. Bradshaw M.P., Cheyner V., Scollary G.R., Prenzler P.D. // J. Agric. Food Chem., 2003. — Vol. 51. — P. 4126–4132.
5. Целинский И. В., Шугалей И. В., Лукогорская С. А // Рос. хим. ж., 2001. — Т. XLV. — N 2. — С. 35–45.
6. Matsumoto S., Sugimoto H., Sawyer D. T. // Chem. Res. Toxicol., 1988. — Vol. 1. — P. 10–16.
7. Richard A. Kerr // Research News, Science, 1987. — Vol. 23. — P. 529–530.
8. Чупахина Г.Н. Система аскорбиновой кислоты растений. — Калининград: Калинингр. ун-т, 1997. — 120 с.
9. Богатова О.В., Догарева Н.Г. Химия и физика молока. — Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. — 137 с.
10. Опейда И.А., Кучер Р.В. // Укр. хим. журн., 1970. — Т. 36. — С. 1040.
11. Ефимова И.В., Опейда И.А. // ЖОХ, 2000. — Т. 70. — Вып. 2. — С. 286.
12. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. — М.: Наука, 1973. — 297 с.
13. Wilfred L.F. Armarego, Christina L.L. Chai. Purification Of Laboratory Chemicals 5E. Elsevier Science, 2003. — 536 p.
14. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. — М.: Мир, 1986. — 363 с.

© Смирнова О.В., Ефимова И.В., Опейда И.А., 2009

Рецензенты д.х.н., профессор ИнФОУ НАНУ Рыбаченко В.И.,  
д.х.н., профессор ДонНТУ Бутузова Л.Ф.

УДК 547.814:547.833

**Афонин А. А.\*, Семенов Н. С., Кибальный А. В.\*, Богза С. Л.\*,  
Дуленко В. И.\*** (\*ИнФОУ НАНУ, ДонНТУ)

### **СИНТЕЗ ПЕРХЛОРАТОВ 1- $\omega$ -ФТАЛИМИДОАЛКИЛ-3-МЕТИЛ-6,7- ДИМЕТОКСИБЕНЗО[С]ПИРИЛИЯ И 1- $\omega$ -ФТАЛИМИДОАЛКИЛИЗОХИНОЛИНОВ**

*Ацилированием 3,4-диметоксифенилацетона хлорангидридами  $\omega$ -фталимидоалканкарбоновых кислот получены перхлораты 1-( $\omega$ -фталимидоалкил)-3-метил-6,7-диметоксибензо[с]пирилия. Рециклизация их действием аммиака приводит к соответствующим 1-( $\omega$ -фталимидоалкил)-3-метил-6,7-диметоксиизохинолинам — удобных интермедиатов для получения малоизученных 1-аминоалкилизохинолинов.*

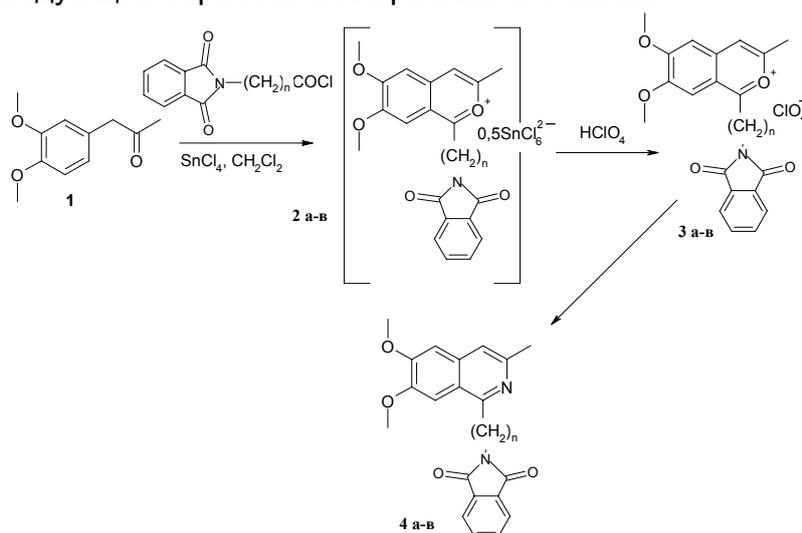
Одним из перспективных направлений дальнейшего развития путей синтеза функционализированных изохинолинов, на наш взгляд, является использование реакции рециклизации солей бензо[с]пирилия, несущих функциональные заместители, азотсодержащими нуклеофилами. Привлекательность их заключается в исключительной легкости взаимодействия с нуклеофилами, приводящего к различным гетеро- и карбоциклическим соединениям, в том числе изохинолинам. В результате более чем 30 лет исследований разных исследовательских коллективов СССР, Румынии, Германии, Венгрии соли бензо[с]пирилия превратились из экзотических труднодоступных объектов в один из эффективных инструментов в арсенале химии гетероциклических и карбоциклических соединений.

Ранее в нашей лаборатории были исследованы превращения перхлоратов 1-метил-3-фенил-4-цианобензо[с]пирилия [1], 1-( $\gamma$ -хлорпропил)-3-метилбензо[с]пирилия [2, 3] и 1-( $\beta$ -метоксикарбонилэтил)-3-метил-6,7-диметоксибензо[с]пирилия [4] в реакциях с различными азотистыми нуклеофилами — аммиаком, первичными аминами, гидразингидратом и

ацетатом гидразина, причем, получены как новые производные изохинолина, так и новые аннелированные гетероциклические системы.

Перхлораты 1-( $\omega$ -фталимидоалкил)-3-метил-6,7-диметоксибензо[с]пирилия (**3 а-в**) получены ацилированием 3,4-диметоксифенилацетона (**1**) хлорангидридами  $\omega$ -фталимидоалканкарбоновых кислот в присутствии тетрахлорида олова в хлористом метиле с последующим обменом хлорстаннат-аниона соли (**2 а-в**) хлорной кислотой в метаноле.

Необходимые  $\omega$ -фталимидоалканкарбоновые кислоты и их хлорангидриды получены нами действием фталевого ангидрида на соответствующие аминокислоты [5] с последующей обработкой хлористым тионилем.



а: n = 1, б: n = 2, в: n = 3

Рециклизация перхлоратов **3 а-в** аммиаком в спирте приводит к соответствующим изохинолинам **4 а-в**, интересным с точки зрения их биологической активности, а также как промежуточных продуктов для получения малоизученных 1-аминоалкильных производных изохинолина. Спектральные и аналитические характеристики перхлоратов **3 а-в** и изохинолинов **4 а-в** находятся в соответствии с расчетными и приведены в экспериментальной части.

В ИК спектрах солей **3 а-в** наблюдаются полосы поглощения аниона ClO<sub>4</sub> (1100 см<sup>-1</sup>), катиона пирилия (1610, 1625, 1635 см<sup>-1</sup>) и полоса поглощения имидной группы при 1710 см<sup>-1</sup>. Практически те же полосы поглощения (за исключением полосы 1100 см<sup>-1</sup>) отмечаются в спектрах изохинолинов **4 а-в**.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>N записаны на приборе Gemini-200 (200 МГц), растворитель-MeCN-D<sub>3</sub>, внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан, ИК спектры сняты в КВг на приборе Specord IR-75.

Перхлораты 1-( $\omega$ -фталимидоалкил)-3-метил-6,7-диметоксибензо[с]пирилия **3 а-в**. К смеси 1,94 г (0,01 моль) 3,4-диметоксифенилацетона **1** в 10 мл хлористого метилена и 0,024 моль соответствующего хлорангидрида прибавляют 0,6 мл (0,005 моль) четыреххлористого олова и кипятят при перемешивании 3 часа. Реакционную смесь разбавляют эфиром, раствор декантируют, остаток растирают с метилэтилкетонем. Осадок отфильтровывают и промывают эфиром. К суспензии 0,01 моль хлорстанната **2 а-в** в 15 мл метанола прибавляют 0,02 моль хлорной кислоты и кипятят 5 минут. Осадок отфильтровывают, промывают метанолом, эфиром, сушат.

Перхлорат 1-N-фталимидометил-3-метил-6,7-диметоксибензо[с]пирилия **3а**. Выход 40%,  $t_{пл}$  190–193°C. Спектр ПМР ( $CD_3CN$ ): 2,71(3H, с, 3-Me), 4,0(3H, с, 6-OMe), 4,1(3H, с, 7-OMe), 5,47(2H, с, 1-CH<sub>2</sub>), 7,44(1H, с, 5-H), 7,62(1H, с, 8-H), 7,73(1H, с, 4-H), 7,76(4H, уш. с, H-аром). Найдено, %: С 54,5; Н 3,9; Cl 7,7; N 3,0.  $C_{21}H_{18}ClNO_9$ . Вычислено, %: С 54,38; Н 3,91; Cl 7,64; N 3,02.

Перхлорат 1-N-β-фталимидоэтил-3-метил-6,7-диметоксибензо[с]пирилия **3 б**. Выход 93%,  $t_{пл}$  189–190°C. Спектр ПМР ( $CD_3CN$ ): 2,68(3H, с, 3-Me), 2,85(2H, т, J ≈ 6, 1-β-CH<sub>2</sub>), 3,85(2H, т, J ≈ 6, 1-α-CH<sub>2</sub>), 3,98(3H, с, 6-OMe), 4,11(3H, с, 7-OMe), 7,46(1H, с, 5-H), 7,58(1H, с, 8-H), 7,72(1H, с, 4-H), 7,76(4H, уш. с, H-аром). Найдено, %: С 54,9; Н 3,9; Cl 7,2; N 3,1.  $C_{22}H_{20}ClNO_9$ . Вычислено, %: С 55,30; Н 4,22; Cl 7,42; N 2,93.

Перхлорат 1-N-γ-фталимидопропил-3-метил-6,7-диметоксибензо[с]пирилия **3 в**. Выход 91%,  $t_{пл}$  197–199°C. Спектр ПМР ( $CD_3CN$ ): 2,15-2,32(2H, м, 1-β-CH<sub>2</sub>), 2,75(3H, с, 3-Me), 3,58(2H, т, J ≈ 6, 1-α-CH<sub>2</sub>), 3,62(2H, т, J ≈ 6, 1-CH<sub>2</sub>), 4,03(3H, с, 6-OMe), 4,12(3H, с, 7-OMe), 7,33(1H, с, 5-H), 7,53(1H, с, 8-H), 7,63(1H, с, 8-H), 7,74(4H, уш. с, H-аром). Найдено, %: С 59,9; Н 4,3; Cl 7,3; N 3,0.  $C_{23}H_{22}ClNO_9$ . Вычислено, %: С 56,16; Н 4,51; Cl 7,21; N 2,85.

1-ω-Фталимидоалкил-3-метил-5,6-диметоксиизохинолины **4 а-в**. Смесь 0,005 моль перхлората (3 а-в) и 1 мл 30% метанольного раствора аммиака в 5 мл метанола кипятят 15 мин., прибавляют 10 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой.

1-(N-Фталимидометил)-3-метил-6,7-диметоксиизохинолин (**4 а**). Выход 72%.  $t_{пл}$  159–160°C. Спектр ПМР ( $CD_3CN$ ): 2,67(3H, с, 3-Me), 4,05(3H, с, 6-OMe), 4,13(3H, с, 7-OMe), 5,37(2H, с, 1-CH<sub>2</sub>), 7,35(1H, с, 5-H), 7,52(1H, с, 8-H), 7,63(1H, с, 4-H), 7,68(4H, уш. с, H-аром). Найдено, %: С 69,5; Н 5,0; N 7,7.  $C_{21}H_{18}N_2O_4$ . Вычислено, %: С 69,60; Н 5,01; N 7,73.

1-(N-β-Фталимидоэтил)-3-метил-6,7-диметоксиизохинолин **4 б**. Выход 97%,  $t_{пл}$  182–183°C. Спектр ПМР ( $CD_3CN$ ): 2,51(3H, с, 3-Me), 3,62(2H, т, J ≈ 6, 1-CH<sub>2</sub>), 3,98(3H, с, 6-OMe), 4,03(3H, с, 7-OMe), 4,13(2H, т, J ≈ 6, 1-CH<sub>2</sub>), 7,28(1H, с, 8-H), 7,49(1H, с, 5-H), 7,67(1H, с, 4-H), 7,85(4H, уш. с, H-аром). Найдено, С 70,0; Н 5,2; N 7,3.  $C_{22}H_{20}N_2O_4$ . Вычислено, %: С 70,20; Н 5,36; N 7,44.

1-(N-γ-Фталимидопропил)-3-метил-6,7-диметоксиизохинолин **4 в**. Выход 93%.  $t_{пл}$  146–148°C. Спектр ПМР ( $CD_3CN$ ): 2,11-2,27(2H, м, 1-β-CH<sub>2</sub>), 2,71(3H, с, 3-Me), 3,55(2H, т, J ≈ 6, 1-α-CH<sub>2</sub>), 3,92(2H, т, J ≈ 6, 1-γ-CH<sub>2</sub>), 4,03(3H, с, 6-OMe), 4,12(3H, с, 7-OMe), 7,31(1H, с, 5-H), 7,38(1H, с, 8-H), 7,79(5H, уш. с, 4-H и H-аром). Найдено, %: С 70,7; Н 5,8; N 7,4.  $C_{23}H_{22}N_2O_4$ . Вычислено, %: С 70,75; Н 5,68; N 7,17.

## Литература

1. Николукин Ю.А., Дуленко Л.В., Дуленко В.И. Рециклизация 4-цианобензо[с]пирилиевых солей при взаимодействии с гидразином // Химия гетероцикл. соед., 1986. — № 7. — С. 999.
2. Кибальный А.В., Афонин А.А., Дуленко В.И. Одностадийный синтез производного нафто[1,2-*b*]фурана из перхлората бензо[с]пирилия // Химия гетероцикл. соед., 2003. — № 3. — С. 433–434.
3. Кибальный А.В., Афонин А.А., Дуленко В.И. Синтез и реакции перхлората 3-метил-6,7-диметокси-1-(3-хлорпропил)-бензо[с]пирилия // Химия гетероцикл. соед., 2004. — № 9. — С. 1310–1316.
4. Афонин О., Кибальний О., Богза С., Дуленко В. Синтез та реакції перхлорату 1-(β-метоксикарбонілетил)-6,7-диметоксибензо[с]пірлію // Вісник Львівського університету. Серія хімічна, 2008. — Вип. 49. — Ч. 2. — С. 76–80.
5. Гринштейн Д., Виниц М. Химия аминокислот и пептидов / Пер. с англ.; под ред. акад. М. М. Шемякина. — М.: Мир, 1965. — 46 с.

© Афонин А. А., Семенов Н. С., Кибальный А. В., Богза С. Л., Дуленко В. И., 2009

Рецензенты к.х.н., ст.н.сопр. ИнФОУ НАНУ Смоляр Н.Н.,  
д.х.н., профессор ДонНТУ Бутузова Л.Ф.