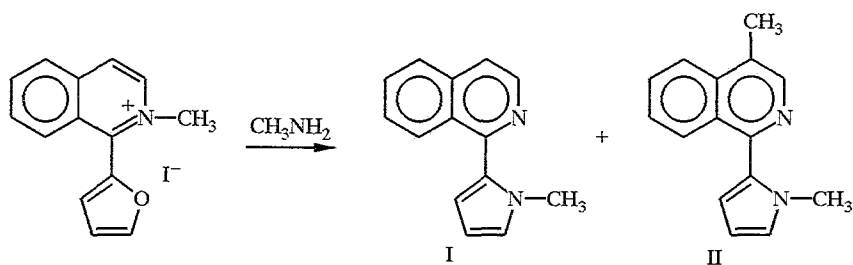


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-ФУРИЛЗАМЕЩЕННЫХ  
ИЗОХИНОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
МЕТИЛАМИНА

1-Метилзамещенные изохинолиниевые соли под действием нуклеофилов перегруппировываются в 1-аминонафталины [1]. Мы исследовали превращения под действием метиламина изохинолиниевых солей, имеющих в положении 1 электроноизбыточный гетероциклический заместитель.

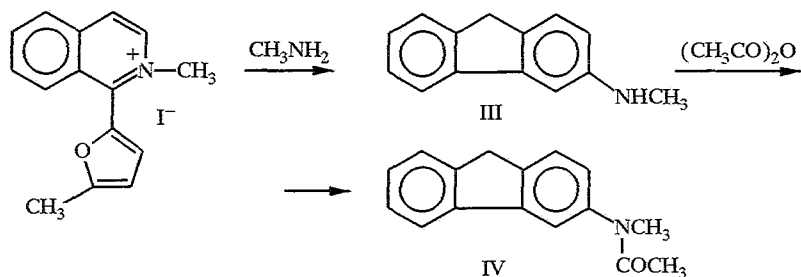
Исходные 1-(фурил-2)- и 1-(5-метилфурил-2)изохинолиниевые соли были получены взаимодействием соответствующих изохинолинов [2] с метилиодидом. Эти соли в смеси с избытком 36% этанольного раствора метиламина нагревали в запаянных ампулах при 160 °С. Однако в обычных условиях рециклизации этот процесс привел к неожиданным результатам. В случае 1-(фурил-2)-N-метилизохинолинийодида из реакционной смеси с помощью колоночной хроматографии была выделена смесь соединений I и II (с общим выходом 10%), имеющих очень близкие индексы удерживания. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  одного компонента смеси I полностью совпадает со спектром ЯМР  $^1\text{H}$  1-(N-метилпирролил-2)-изохинолина [2], второй компонент отличается от первого наличием еще одной метильной группы в положении 4. Реакционная смесь содержит также смолообразные вещества неустановленного состава. Если образование соединения I можно объяснить известными реакциями Юрьева и дезалкилирования азиниевых солей под действием оснований, то образование его 4-метилзамещенного аналога II является совершенно неожиданным.



Соотношение соединений I и II зависит от продолжительности реакции; выход изохинолина II максимален при времени реакции 5 ч (соотношение I : II = 2 : 7).

Неожиданно мы обнаружили, что направление реакции резко меняется при введении метильной группы в положение 5 фурильного заместителя.

Согласно данным масс- и ЯМР  $^1\text{H}$  спектров, продукт реакции, выделенный препаративно, представляет собой N-(9H-флуоренил-2)- или N-(9H-флуоренил-3)-N-метиламин. Наличие метиламиногруппы подтверждается легкостью ацилирования соединения. Описанный в литературе N-(9H-флуоренил-2)-N-метилацетамид имеет  $T_{\text{пл}}$  128 °С [3], а выделенное соединение IV — 102 °С. На основании этого мы приписываем соединению IV структуру N-(9H-флуоренил-3)-N-метилацетамида.



Смесь 1-(N-метилпирролил-2)изохинолина (I) и 4-метил-1-(N-метилпирролил-2)изохинолина (II) (суммарный выход 10%). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц) ( $J$ , Гц (соединения)): 8,56 (1H, д,  $J = 6,0$ , 3-H(I)); 8,46 (1H, д, д,  $J = 0,9$ ; 8,5, 8-H(I)); 8,38 (1H, с, H-3(II)); 8,39 (д, д, 8-H(II)); 7,96 (1H, д,  $J = 8,1$ , 6-H(II)); 7,83 (1H, д,  $J = 8,1$ , 6-H(II)); 7,83 (1H, д,  $J = 8,1$ , 6-H(I)); 7,72 (1H, д, д, д,  $J = 1,2$ ; 8,0; 8,5, 7-H(II)); 7,66 (1H, д, д, д,  $J = 1,2$ ; 8,0; 8,5, 7-H(I)); 7,54 (3H, м, 4-H(I), 6-H(I), 6-H(II)); 6,85 (1H, д, д,  $J = 2,5$ ; 1,6, 5'-H(I)); 6,82 (1H, д, д,  $J = 2,5$ ; 1,6, H-5' (II)); 6,54 (1H, д, д,  $J = 3,6$ ; 1,6, 3'-H(I)); 6,48 (1H, д, д,  $J = 3,6$ ; 1,6, 3'-H(II)); 6,29 (1H, д, д,  $J = 2,5$ ; 3,6, 4'-H(I)); 6,27 (1H, д, д,  $J = 2,5$ ; 3,6, 4'-H(II)); 3,79 (3H, с,  $\text{CH}_3$ (I)); 3,74 (3H, с, N- $\text{CH}_3$ (II)); 2,64 м. д. (3H, с,  $\text{CH}_3$ (II)). Масс-спектр (II),  $m/z$  ( $I$ , %):  $\text{M}^+$  222(45), 221(100), 110(10,  $\text{M}^{++}$ ). Состав молекулярного иона подтвержден масс-спектром высокого разрешения.

N-Метил-N-(9H-флуоренил-3)амин (III) (выход 10%). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц) ( $J$ , Гц): 7,74 (1H, д, д, д,  $J = 7,44$ ; 1,23; 0,75, 5-H); 7,28 (1H, д, д, д,  $J = 7,44$ ; 7,44; 1,27, 6-H); 7,36 (1H, д, д, д,  $J = 7,44$ ; 7,44; 1,23, 7-H); 7,51 (1H, д, д, д,  $J = 7,44$ ; 0,92; 1,21, 8-H); 7,35 (1H, д, д,  $J = 8,05$ ; 0,70, 4-H); 7,05 (1H, д, д,  $J = 2,29$ ; 0,77, 1-H); 6,62 (1H, д, д,  $J = 8,05$ ; 2,29, 2-H); 3,78 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 2,90 м. д. (3H, с,  $\text{CH}_3$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 31,38 ( $\text{CH}_3$ ), 36,46 ( $\text{CH}_2$ ), 103,4, 112,70, 119,90, 125,74, 125,34, 126,79, 126,85, 132,53, 142,38, 142,92, 144,90, 149,39 м. д. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 195( $\text{M}^+$ , 100), 194(90), 180(10), 165(20), 152(15), 96(15). Состав молекулярного иона подтвержден масс-спектром высокого разрешения.

N-(9H-Флуоренил-3)-N-метилацетамид (IV) получен кипячением амина III в уксусном ангидриде в течение 1 мин. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц): 7,78 (1H, д,  $J = 7,40$ , 5-H); 7,58 (2H, м, H-4, H-8); 7,56 (1H, с, 1-H); 7,41 (1H, м, 6-H); 7,35 (1H, м, 6-H); 3,92 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 3,35 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1,95 м. д. (3H, с,  $\text{CH}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 237( $\text{M}^+$ , 70), 195(100), 194(86), 165(48), 152(20), 56(23).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 96-03-32157а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кост А. Н., Юдин Л. Г., Сагитуллин Р. С., Теренин В. И., Ивкина А. А. // ХГС. — 1979. — № 10. — С. 1386.
2. Теренин В. И., Контарев П. Г., Малошицкая О. А., Кабанова Е. В. // ХГС. — 1997. — № 3. — С. 376.
3. Fletcher T. L., Taylor M. E., Dahl A. W. // J. Org. Chem. — 1955. — Vol. 20. — P. 1021.

В. И. Теренин, О. А. Малошицкая

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899,  
Россия  
e-mail: vter@org.chem.msu.su

Поступило в редакцию 05.02.98