

Ю. В. Шкляев, В. А. Глушков, Н. Б. Белогуб, И. Л. Мисюра

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-МЕТИЛТИО-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ С АМИНАМИ

Изучено взаимодействие замещенных 1-метилтио-3,4-дигидроизохинолинов с ароматическими и алифатическими аминами, тиомочевиной, семикарбазидом и тиосемикарбазидом. При реакциях с антраниловой кислотой и 2-амино-3-карбэтокси-4,5-диметилтиофеном образуются 6,6-диметил-5,6-дигидро-8Н-изохино[1,2-*b*]хиназолин-8-он и 6,6,9,10-тетраметил-5,6-дигидро-8Н-бензо[*i*]тиено-[2,3-*b*]хинолизин-8-он соответственно. Показана способность 1-семикарбазидо- и 1-тиосемикарбазидо-3,4-дигидроизохинолинов к термическому элиминированию аммиака с образованием замещенных 1,2,4-триазоло[3,4-*a*]изохинолин-3-онов и -тионов.

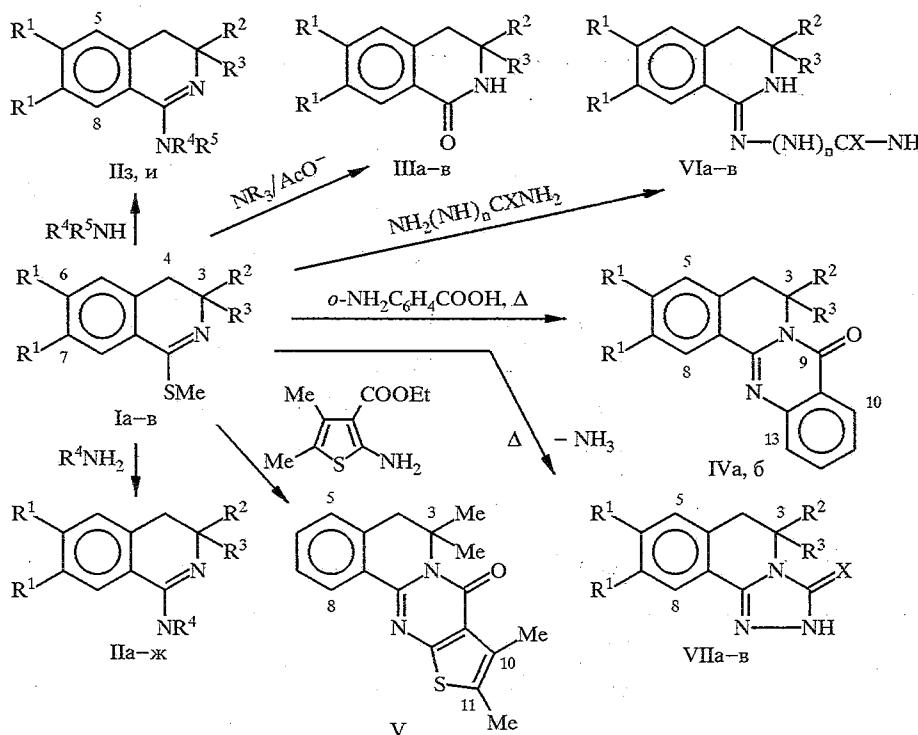
Тиолактимные эфиры широко используются для введения функциональной группы в боковую цепь гетероцикла [1], а также для построения конденсированных полилициклических систем [2]. Ранее нами были изучены реакции замещенных 1-метилтио-3,4-дигидроизохинолинов с СН-кислотами и гидразидами карбоновых кислот [3, 4]. В настоящей работе описано взаимодействие указанных тиоэфиров (Ia—в) с ароматическими и алифатическими аминами, тиомочевиной, семикарбазидом и тиосемикарбазидом (см. схему).

Реакции с аминами проводили либо путем кипячения реагентов в уксусной кислоте (способ А), либо их сплавления при температуре 150 °С (способ Б). Полученные результаты свидетельствуют о том, что природа амина оказывает определяющее влияние на направление и ход реакций. Ароматические амины, в которых группа NH₂ стерически доступна, — анилин, *o*-толуидин, *o*-броманилин, *n*-нитроанилин, *n*-карбэтоксианилин — гладко реагируют с сульфидами Ia—в по способам А и Б, образуя с приблизительно одинаковыми в обоих случаях выходами продукты замещения группы SMe (IIa—ж). В тех же условиях 2,6-кисилидин, 2,6-дихлоранилин, N-метиланилин и 1-аминоадамантан не реагируют с соединениями Ia—в, но в условиях способа А последние превращаются в замещенные 3,4-дигидроизокарбостирилы (IIIa—в). Очевидно, в данном случае имеет место конкуренция между реакциями нуклеофильного замещения и сольволиза группы SMe под действием ацетат-иона, образующегося из соли амина в уксусной кислоте. Действительно, добавление третичного амина (триэтиламина, N-метилпиперидина, пиридина) к кипящему раствору сульфида Ia в уксусной кислоте приводит к интенсивному выделению метилмеркаптана и образованию 3,3-диметил-3,4-дигидроизокарбостирила IIIa. Вероятно, в общем случае взаимодействие ацетат-иона с 1-метилтиозамещенным I приводит к соответствующему 1-ацетоксипроизводному, гидролиз которого в условиях реакции и обуславливает получение продукта III.

Изокарбостирил IIIa, по данным спектра ЯМР ¹³C, имеет неплоскую структуру с искаженной конформацией азациклогексанового фрагмента, о чем говорят различные химические сдвиги аксиальной (19,23 м. д.) и экваториальной (25,48 м. д.) метильных групп.

Бензиламин гладко реагирует с сульфидом Ia в условиях способов А и Б, образуя продукт (IIз), выделенный в виде солянокислой соли. Морфолин и этианоламин при кипячении в уксусной кислоте с соединением Ia (способ А) не реагируют, но способствуют его превращению в производное IIIa. Один и

Схема*



I, III, IV a $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$, 6 $\text{R}^1 = \text{OMe}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$, в $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{Et}$; II a $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{R}^4 = \text{Ph}$, 6 $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{R}^4 = \text{o-MeC}_6\text{H}_4$, в $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{R}^4 = \text{o-BrC}_6\text{H}_4$, г $\text{R}^1 = \text{OMe}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{R}^4 = \text{Ph}$, д $\text{R}^1 = \text{OMe}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{R}^4 = \text{o-BrC}_6\text{H}_4$, е $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{R}^4 = \text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, ж $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{R}^4 = \text{p-EtOOCC}_6\text{H}_4$, з $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = \text{CH}_2\text{Ph}$, и $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{R}^4\text{R}^5 = \text{морфолил}$; VI a $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{X} = \text{S}$, $\text{n} = 0$, 6 $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{Et}$, $\text{X} = \text{S}$, $\text{n} = 0$, в $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{X} = \text{O}$, $\text{n} = 1$; VII a $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{X} = \text{O}$, б $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{X} = \text{S}$, в $\text{R}^1 = \text{OMe}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{X} = \text{S}$

тот же продукт нуклеофильного замещения (III) образуется из сульфида Ia при его кипячении в морфолине или выдерживании с этаноламином в условиях способа Б (в последнем случае, очевидно, образование продукта сопровождается дегидратацией).

Взаимодействие соединений Ia,b с антракарбоновой кислотой по обоим способам приводит к 6,6-диметил-5,6-дигидро-8Н-изохино[1,2-*b*]хиназолин-8-онам (IVa,6). В случае сульфида Ia и 2-амино-4,5-диметилтиофен-3-карбоновой кислоты в условиях способа Б имеет место полное осмоление реакционной массы, однако из этилового эфира указанной кислоты по способу А с хорошим выходом образуется 6,6,10,11-тетраметил-5,6-дигидро-8Н-бензо[*i*]тиено[2,3-*b*]хинолизин-8-он (V). Ранее аналогичные системы были получены Каметани [5] взаимодействием 3,4-дигидроизохинолина с аддуктом антракарбоновой кислоты и тионилхлорида, что представляется синтетически менее удобным.

Тиомочевина в условиях способа Б образует с сульфидами I замещенные тиомочевины (VIa,b), а семи- и тиосемикарбазид — продукты циклизации с выделением аммиака: замещенные триазоло[3,4-*a*]изохинолины (VIIa—b). Линейные продукты VI образуются из семи- и тиосемикарбазида также и в более мягких условиях, при кипячении в метаноле. Они могут быть

* Приведенная на схеме нумерация атомов используется далее при описании спектров ЯМР. Названия всех соединений составлены согласно правилам ИЮПАК.

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений I—VII

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %			$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Растворитель для кристаллизации	Выход, %
		C	H	N			
Iв	C ₁₃ H ₁₇ NS	70,85 71,19	8,11 7,81	6,83 6,39	*	—	80
IIа	C ₁₇ H ₁₈ N ₂	80,99 81,56	7,94 7,25	11,27 11,19	43...45	Гексан—пропанол-2	85
IIб	C ₁₈ H ₂₀ N ₂	81,22 81,78	7,65 7,63	10,44 10,60	79...80	Гексан—пропанол-2	72
IIв	C ₁₇ H ₁₇ BrN ₂	61,66 62,02	5,91 5,20	8,37 8,51	107...108	Этанол	54
IIг	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₂	73,20 73,52	7,05 7,14	8,90 9,03	121...123	Гексан	53
IIд	C ₁₉ H ₂₁ BrN ₂ O ₂	58,24 58,62	5,47 5,44	6,77 7,20	131...134	Гексан	59
IIе	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₂	68,95 69,14	6,09 5,80	14,18 14,23	115...119	Гексан	79
IIж	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂	74,28 74,51	7,17 6,88	8,93 8,69	118...119	Этанол	68
IIз · HCl	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ · HCl	71,05 71,87	6,98 7,04	9,28 9,31	243...245	Этанол	83
IIи	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O	68,91 69,20	7,52 7,74	11,01 10,76	85...87	Гексан	78
IIIа	C ₁₁ H ₁₃ NO	75,59 75,40	7,53 7,48	8,05 7,99	146...147	Гексан	78
IIIб	C ₁₃ H ₁₇ NO ₃	66,80 66,36	7,48 7,28	5,44 5,95	228...230	Метанол—вода	71
IIIв	C ₁₂ H ₁₅ NO	75,95 76,16	8,23 7,99	7,28 7,40	155...157	Гексан—пропанол-2	80
IVа	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O	77,99 78,24	5,70 5,84	9,98 10,14	68...70	Гексан	78
IVб	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₃	71,14 71,41	5,75 5,99	8,13 8,33	148...150	Этанол	77
V	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ OS	70,66 69,73	6,03 5,84	8,28 9,04	149...151	Гексан	53
VIа	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ S	61,17 61,77	6,85 6,48	18,33 18,01	92...94	Этанол	42
VIб	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ S	62,90 63,12	7,07 6,93	16,95 16,99	74...76	Толуол	65
VIв	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ O	61,91 62,05	6,71 6,94	24,59 24,12	170...171	Этилацетат—гексан	54
VIIа	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	66,77 66,96	6,34 6,09	19,91 19,52	221...223	Этанол	58
VIIб	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ S	62,30 62,31	5,80 5,66	18,22 18,17	204...205	Этанол	57
VIIв	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₂ S	57,92 57,71	6,02 5,88	14,58 14,42	235...237	Этанол	68

* $T_{\text{кип}} 105...110 ^\circ\text{C}$ (4 мм Hg).

превращены в соединения VII кипячением в ДМФА или кратковременным (5...10 мин) выдерживанием при 170...180 °C. Соединение VIб существует в двух энантиомерных формах, вследствие чего сигнал протона кольцевой аминогруппы проявляется в виде двух уширенных синглетов с общей интенсивностью 1Н.

Циклические амидины Ia—ж, как и соединения VIa—в, могут существовать в двух таутомерных формах. Наиболее вероятным представляется экзоциклическое положение азометиновой связи. В пользу данного предположения свидетельствует смещение сигнала 8-Н в слабое поле под дезэкранирующим влиянием связи С=N: у амидинов Ia—ж мультиплет 8-Н находится в области 7,28...8,29, а у соединений VI — 8,03...8,18 м. д. В то же время для 1-морфолинопроизводного II, в котором азометиновая связь фиксирована в цикле, сигнал 8-Н находится при 6,65 м. д. и почти сливается с мультиплетом ароматических протонов в положениях 5, 6 и 7.

Для соединений Ia—ж наиболее вероятной представляется конформация с *транс*-расположением ароматических фрагментов относительно экзоциклической азометиновой связи, что подтверждает и рассмотрение молекулярных моделей (программа ALCHEMY II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Tesla BS-587A при 80 и 20,59 МГц соответственно в растворах CDCl_3 или DMSO-D_6 (в случае соединений VIa—в, VIIa, б), внутренний стандарт ГМДС. Масс-спектры получены на приборе Hitachi M-80 с прямым вводом образца в ионный источник, ионизирующее напряжение 70 эВ. Контроль за ходом реакций и чистотой продуктов проводили методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе хлороформ—ацетон, 9 : 1; проявление 1 % раствором хлорнила в бензоле.

Характеристики синтезированных соединений и данные элементного анализа приведены в табл. 1, спектральные характеристики — в табл. 2.

Соединения Ia и Ib описаны в работах [4] и [3] соответственно, 3-метил-1-метилтио-3-этилдигидроизохинолин Ib получен по известной методике [4].

3,3-Диалкил-1-арилимино-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины (Ia—ж). А. Смесь 10 ммоль сульфида I, 11 ммоль амина и 20 мл 98 % уксусной кислоты кипятят до исчезновения сульфида I по ТСХ (1...4 ч). Охлажденную реакционную смесь выливают в 100 мл воды, отфильтровывают соединение III (следы), подщелачивают водным раствором аммиака до pH 8, экстрагируют хлороформом. Экстракт высушивают, растворитель упаривают или отгоняют, остаток кристаллизуют, получают продукт II.

Б. Смесь 10 ммоль сульфида I и 11 ммоль амина выдерживают на металлической бане при 150 °С до исчезновения исходного сульфида по данным ТСХ (1...3 ч). Расплав выливают в 50 мл петролейного эфира (70...100 °С), выделившийся продукт II очищают при необходимости активированным углем и кристаллизуют.

Гидрохлорид 1-бензиламино-3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолина (III • HCl). Продукт, полученный из бензиламина и сульфида Ia в условиях способов А и Б, без очистки кристаллизацией растворяют в эфире и в раствор пропускают ток сухого HCl. Образовавшийся гидрохлорид кристаллизуют из этанола.

3,3-Диметил-1-морфолино-3,4-дигидроизохинолин (II). Смесь 2,08 г (10 ммоль) сульфида Ia и 10 мл морфолина кипятят 6 ч, охлаждают, выливают в 100 мл воды, перемешивают, через 12 ч продукт II отфильтровывают, сушат и кристаллизуют.

Замещенные 3,4-дигидроизокарбостирилы (IIIa—в). Кипятят 2 ч смесь 5 ммоль сульфида Ia—в, 10 ммоль третичного амина (триэтиламина, N-метилпиперидина) или пиридина и 10 мл уксусной кислоты, выливают в 50 мл воды, обрабатывают водным аммиаком до pH 8, продукт IIIa—в отфильтровывают, сушат и кристаллизуют. Спектр ЯМР ^{13}C соединения IIIa (CDCl_3): 174,50 (с, C₍₁₎), 136,76, 130,29, 128,98, 128,07 (д, C_(5—8)), 136,57 (с, C_(4a)), 124,86 (с, C₍₈₎), 55,19 (с, C₍₃₎), 37,98 (т, C₍₄₎), 25,48 (к, 3-Me_e), 19,23 м. д. (к, 3-Me_d).

6,6-Диметил-5,6-дигидро-8Н-изохино[1,2-*b*]хиназолин-8-он (IVa). Соединение IVa получают из сульфида Ia и антаниловой кислоты в условиях способов А и Б с приблизительно одинаковым выходом. Масс-спектр, *e/z* (*I*, %): M^+ 276 (80), $[\text{M}^+ - \text{Me}]$ 261 (100), $[\text{M}^+ - 2\text{Me}]$ 246 (10), $[\text{M}^{+ \cdot}]$ 157 (25).

6,6-Диметил-2,3-диметокси-5,6-дигидро-8 Н-изохино[1,2-*b*]хиназолин-8-он (IVb). Соединение IVb получают по способу Б из сульфида Ib и антаниловой кислоты. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 162,67 (с, C₍₉₎), 152,84 (с, C₍₆₎), 150,37 (с, C₍₇₎), 148,69 (с, C_(13a)), 145,63 (с, C_(9a)), 134,17

Спектральные характеристики соединений I—VII

Соединение	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	Спектр ПМР, $\delta, \text{м. д.}^*$					
		R^2, R^3	4-CH ₂ , с	Наром		прочие протоны	
				8-Н	другие Н		
1	2	3	4	5	6	7	
IV	1620 (C=N), 1320 (MeS)	1,01 с (Me), 0,90 т (CH ₂ CH ₃), 1,50 к (CH ₂ CH ₃)	2,59	7,50 м	6,86...7,28 м (5-, 6-, 7-Н)	2,33 с (S-Me)	
IIa	1620 (C=N), 3385 (N—H)	1,10 с (—Me ₂)	2,79	8,25 м	6,84...7,28 м (5-, 6-, 7-Н)	4,63 уш. с (NH)	
IIb	1630 (C=N), 3380 (N—H)	1,07 с (—Me ₂)	2,78	8,30 м	6,60...7,35 м (5-, 6-, 7-Н и 4H _{Ar})	2,08 с (Me в Ar), 4,36 уш. с (NH)	
IIв	1628 (C=N), 3396 (N—H)	1,14 с (—Me ₂)	2,82	8,29 м	6,84...7,85 м (5-, 6-, 7-Н и 4H _{Ar})	4,35 уш. с (NH)	
IIг	1628 (C=N), 3378 (N—H)	1,13 с (—Me ₂)	2,74	7,78 с	6,55 с (5-Н); 6,84...7,29 м (5H _p h)	3,88 с (6- и 7-OMe), 4,53 уш. с (NH)	
IIд	1634 (C=N), 3390 (N—H)	1,15 с (—Me ₂)	2,75	7,81 с	6,56 с (5-Н), 6,94...7,20 м (4H _{Ar})	3,88 с (6- и 7-OMe), 4,27 уш. с (NH)	
IIе	1688, 1632 (C=N), 1616 (C=C), 1330, 3340 (N—H)	1,32 с (—Me ₂)	2,94	7,99 м	6,95...7,08 д (2', 6'-H _{Ar}), 7,14...7,40 м (5-, 6-, 7-Н), 8,03...8,20 д (3', 5'-H _{Ar})	5,90 уш. с (NH)	
IIж	1670 (C=O), 1605, 1565, 3300 (N—H)	1,01 с (—Me ₂)	2,55	7,28 м	6,18 д (2', 6'-H _{Ar}), 6,31...6,65 м (5-, 6-, 7-Н), 7,11 д (3', 5'-H _{Ar})	1,23 т (OCH ₂ CH ₃), 3,88 к (OCH ₂ CH ₃), 4,11 уш. с (NH)	
IIз + HCl	1660 (C=N), 1590 (C=C), 3100, 3200 (N—H)	1,19 с (—Me ₂)	2,87		6,90...7,32 м (5-, 6-, 7-, 8-Н и 5H _p h)	5,51 с (CH ₂ Ph), 8,87 уш. с (NH)	
IIи	1600 (C=C), 1565 (C=N), 1300, 1265, 1250, 1120	0,89 с (—Me ₂)	2,27		6,26...6,68 м (5-, 6-, 7-, 8-Н)	2,78 т ((CH ₂) ₂ N), 3,38 т ((CH ₂) ₂ O)	
IIIа	1660 (C=O), 1595 (C=C), 3170 (N—H)	1,25 с (—Me ₂)	2,85	7,95 м	7,32...7,48 м (5-, 6-, 7-Н)	6,44 уш. с (NH)	

1	2	3	4	5	6	7
III ^b	1650 (C=O), 1595 (C=C), 3195 (N—H)	1,25 с (—Me ₂)	2,79	7,57 с	6,51 (5-H)	3,86 с (6- и 7-OMe), 5,67 уш. с (NH)
III ^b	1652 (C=O), 1600 (C=C), 3294 (N—H)	1,25 с (Me), 0,88 т (CH ₂ CH ₃), 1,46 к (CH ₂ CH ₃)	2,80	8,23 м	6,91...7,65 м (5-, 6-, 7-H)	6,54 уш. с (NH)
IV ^a	1658 (C=O), 1586 (C=N), 1550, 1325, 1145	1,84 с (—Me ₂)	3,08	7,18...8,33 м (5-, 6-, 7-, 8-, 10-, 11-, 12-, 13-H)	—	—
IV ^b	1660 (C=O), 1630 (C=N), 1590, 1500 (C=C), 1260 (ν_{as} OMe), 1050 (ν_s OMe)	1,71 с (—Me ₂)	2,89	8,09 с	6,59 с (5-H), 7,32...7,67 м (10-, 11-, 12-H), 2,77 с (13-H)	3,88 с и 3,93 с (6- и 7-OMe)
V	1675 (C=O), 1610 (C=N), 1530 (C=C)	1,68 с (—Me ₂)	3,01	8,07 с	7,16...7,39 м (5-, 6-, 7-H)	2,31 с (10-Me), 2,37 с (11-Me)
VI ^a	1665 (C=N), 1600 (C=C), 3170, 3260, 3350 (NH)	1,35 с (—Me ₂)	2,89	8,03 м	7,05...7,38 м (5-, 6-, 7-H)	7,50 уш. с (NH), 8,51 уш. с и 9,23 уш. с (NH ₂)
VI ^b	1660 (C=N), 1600 (C=C), 3165, 3240, 3250 (ш., N—H)	0,94 т (CH ₂ CH ₃), 1,29 с (Me), 1,69 к (CH ₂ CH ₃)	2,92	8,18 м	7,09...7,54 м (5-, 6-, 7-H)	6,56 уш. с и 7,87 уш. с (NH), 8,58 уш. с и 9,11 уш. с (NH ₂)
VII ^a	1680 (C=O), 3360, 3400 (ш., N—H)	1,13 с (—Me ₂)	2,71	8,06	7,07...7,26 (5-, 6-, 7-H)	6,21 уш. с (NH), 6,30 уш. с (NH ₂), 8,75 уш. с (NH)
VII ^a	1690 (C=O), 1595, 1570, 3360 (N—H)	1,65 с (—Me ₂)	2,99	7,88 м	7,25...7,40 м (5-, 6-, 7-H)	9,93 уш. с (NH)
VII ^b	1605 (C=N), 1590, 1570, 3220 (N—H)	1,83 с (—Me ₂)	3,02	7,83 м	7,01...7,50 м (5-, 6-, 7-H)	11,96 уш. с (NH)
VII ^b	1604 (C=N), 1496, 3260 (N—H)	1,83 с (—Me ₂)	2,95	7,31 м	6,62 с (5-H)	3,86 с (6- и 7-OMe), 11,34 уш. с (NH)

* Нумерация атомов приведена на схеме.

(с, C_(4a)), 128,83 (с, C_(8a)), 126,59, 125,46, 121,86 (д, C_(10,11,12,13)), 120,69 (с, C₍₁₎), 110,91 (д, C₍₈₎), 109,71 (д, C₍₅₎), 60,04 (с, C₍₃₎), 56,24 и 56,09 (к, 6- и 7-OMe), 43,81 (т, C₍₄₎), 25,97 м. д. (к, 3-Me).

6,6,9,10-Тетраметил-5,6-дигидро-8Н-бензо[*i*]тиено[2,3-*b*]хинолизин-8-он (V). Раствор 1,99 г (10 ммоль) 2-амино-3-карбэтокси-4,5-диметилтиофена и 2,05 г (10 ммоль) тиоэфира Ia кипятят в 50 мл уксусной кислоты 16 ч, охлаждают, выливают в 200 мл воды, добавляют водный аммиак до pH 8, продукт V отфильтровывают, сушат и кристаллизуют. Масс-спектр, *e/z* (*I*, %): M⁺ 310 (100), [M⁺-Me] 295 (80), [M]⁺ 157 (100).

Замещенные 1-(N-аминотиокарбонил)имино-3,4-дигидроизохинолины (VIa, б). Выдерживают сульфид Ia, б с тиомочевиной при 150 °C в течение 2...3 ч, далее реакционную смесь выливают в воду, осадок продукта VIa, б сушат и кристаллизуют.

3,3-Диметил-1-семикарбазидо-3,4-дигидроизохинолин (VIb). Смесь 4,08 г (20 ммоль) сульфида Ia, 2,22 г (20 ммоль) солянокислого семикарбазида и 3,03 г (30 ммоль) триэтиламина в 30 мл метанола кипятят 4 ч, выливают в 100 мл воды, декантируют воду со смолообразного осадка, последний растирают с эфиром и кристаллизуют из водного пропанола-2. Получают 1,4 г сольваты соединения IVb с пропанолом состава 1 : 1. *T_{пл}* 163...165 °C. Спектр ПМР (CDCl₃): 1,07 (6Н, д, CH₃-CH), 1,16 (6Н, с, 3,3-Me₂), 2,92 (2Н, с, 4-CH₂), 3,26 (1Н, уш. с, OH), 4,01 ((1Н, м, CH-CH₃), 6,21 (1Н, уш. с, 2-NH), 6,30 (2Н, уш. с, NH₂), 7,10...7,28 (3Н, м, 5,6,7-H), 8,06 (1Н, д, 8-H), 8,62 м. д. (1Н, с, NH). Найдено, %: C 60,88, H 8,53, N 18,92. C₁₂H₁₆N₄O • (CH₃)₂CHON. Вычислено, %: C 61,62, H 8,27, N 19,16. Кристаллизацией сольваты из смеси этилацетат-гексан получают чистое вещество VIb.

5,5-Диметил-2,3,5,6-тетрагидро-1,2,4-триазоло[3,4-*a*]изохинолин-3-он (VIIa). Кипятят 2,4 г (11,8 ммоль) сульфида Ia, 1,11 г (10 ммоль) солянокислого семикарбазида и 1,0 г безводного ацетата натрия в 6 мл ДМФА 3 ч, охлаждают, продукт VIIa отфильтровывают и кристаллизуют. Масс-спектр, *e/z* (*I*, %): M⁺ 215 (35), [M⁺-Me] 200 (100), 166 (19), 156 (15), 142 (8), 130 (12). Продукт VIIa получают также кипячением соединения VIb в ДМФА в течение 1 ч. По окончании кипячения реакционную смесь выливают в воду, осадок кристаллизуют.

5,5-Диметил-2,3,5,6-тетрагидро-1,2,4-триазоло[3,4-*a*]изохинолин-3-тион (VIIb). Кипятят 10 ммоль сульфида Ia и 11 ммоль тиосемикарбазида в 8 мл ДМФА в течение 3 ч, далее реакционную массу выливают в воду, осадок кристаллизуют. Аналогично из сульфида Iб получают соединение VIIb.

Авторы выражают признательность О. А. Майоровой за съемку ИК спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая органическая химия /Ред. Д. Бартон, У. Д. Оллис. — Т. 8./ Ред. П. Г. Сэммс. — М.: Химия, 1985. — С. 388.
2. Santagati A., Modica V., Santagati M. // J. Heterocycl. Chem. — 1994. — Vol. 31. — P. 1141.
3. Александров Б. Б., Глушков В. А., Глушкова Е. Н., Горбунов А. А., Шкляев В. С., Шкляев Ю. В. // ХГС. — 1994. — № 4. — С. 511.
4. Александров Б. Б., Дормидонтов М. Ю., Шкляев В. С., Шкляев Ю. В. // ХГС. — 1990. — № 7. — С. 995.
5. Kometani T., Higa T., Chu Van Loc, Ihara M., Koizumi M., Fukumoto K. // J. Amer. Chem. Soc. — 1976. — Vol. 98. — P. 6186.

Институт технической химии УрО РАН,
Пермь 614600

Поступило в редакцию 19.06.95
После переработки 14.03.96