

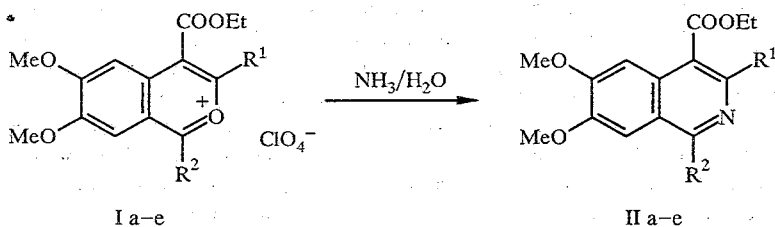
С. Л. Богза, М. Ю. Зубрицкий, В. И. Дуленко

РЕАКЦИИ 4-ЭТОКСИКАРБОНИЛБЕНЗО[с]ПИРИЛИЕВЫХ СОЛЕЙ С АММИАКОМ И ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ

Изучены реакции перхлоратов 4-этоксикарбонилбензо[с]пирилия с аммиаком и первичными аминами. Получены не известные ранее производные изохинолина и 1-нафтиламина.

Ранее [1] мы сообщали о синтезе солей бензо[с]пирилия с функциональными заместителями в положении 4. Настоящая работа содержит сведения о реакциях солей 4-этоксикарбонилбензо[с]пирилия с аммиаком и первичными аминами.

Подобно другим 1,3-диалкилбензо[с]пирилиевым солям перхлораты 1-алкил-3-метил-4-этоксикарбонилбензо[с]пирилия (Ia—в) превращаются в соответствующие 4-этоксикарбонилизохинолины (IIa—в) в водно-спиртовом растворе аммиака при комнатной температуре.

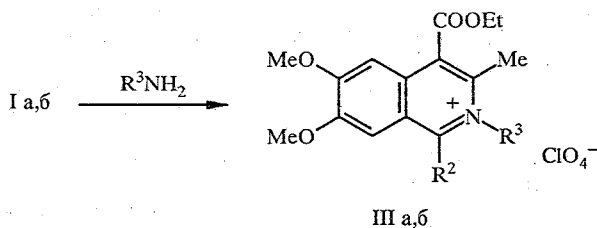


I, II a—в R<sup>1</sup> = Me; г—е R<sup>1</sup> = Ph; а,г R<sup>2</sup> = Me; б,д R<sup>2</sup> = Et; в,е R<sup>2</sup> = Pr

Наличие сложноэфирного заместителя в гетероядре позволяет в этих же мягких условиях превратить в производные изохинолина перхлораты Iг—е с фенильной группой в положении 3, тогда как обычно рециклизация 3-арилбензо[с]пирилиевых солей аммиаком возможна лишь при повышенных температурах и давлении [2, 3].

Аналогичная легкость рециклизации, обусловленная наличием акцепторного заместителя, была обнаружена нами также при образовании 1-алкил-3-фенил-4-цианоизохинолинов из соответствующих 4-цианобензо[с]пирилиевых солей [4].

Строение продуктов взаимодействия перхлоратов Ia,б с первичными аминами зависит как от условий проведения реакции, так и от применяемого амина. При эквимольном соотношении реагентов в спирте и температуре 20...40 °С с высокими выходами образуются перхлораты 2-R<sup>3</sup>-4-этоксикарбонилизохинолиния IIIa,б.



III a R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = Bu; б R<sup>2</sup> = Et, R<sup>3</sup> = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Таблица 1

## Характеристики соединений II—IV

Соединение	Брутто-формула	T <sub>пл.</sub> , °C	Выход, %
IIa	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	128...130	79
IIб	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	122...124	70
IIв	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	117...119	78
IIг	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	157...159	85
IIд	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	150...151	81
IIе	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>	145...147	82
IIIa	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> ClNO <sub>8</sub>	119...121 (разл.)	57
IIIб	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> ClNO <sub>8</sub>	157...159 (разл.)	90
IVa	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub>	128...129	78
IVб	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>	132...133	73

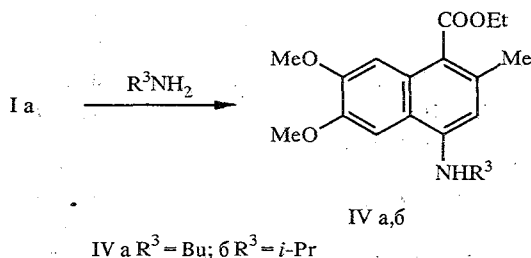
Таблица 2

## Спектральные характеристики соединений II—IV

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , см <sup>-1</sup>	Спектр ПМР, $\delta$ , м. д.
IIa	1745 (CO <sub>2</sub> Et), 1650 (—C=N—)	1,37 (3H, т, CH <sub>3</sub> ), 2,73 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3,10 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3,94 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 4,01 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 4,41 (2H, к, CH <sub>2</sub> ), 7,52 (1H, с, H аром.), 7,65 (1H, с, H аром.)
IIб	1740, 1640	1,30 (3H, т, CH <sub>3</sub> ), 1,35 (3H, т, CH <sub>3</sub> ), 2,70 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3,52 (2H, к, CH <sub>2</sub> ), 3,97 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 4,07 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 4,49 (2H, к, CH <sub>2</sub> ), 7,70 (2H, с, H аром.)
IIв	1750, 1650	0,94 (3H, т, CH <sub>3</sub> ), 1,35 (3H, т, CH <sub>3</sub> ), 1,87 (2H, м, CH <sub>2</sub> ), 2,79 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3,50 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 4,05 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 4,15 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 4,62 (2H, к, CH <sub>2</sub> ), 7,62 (1H, с, H аром.), 7,70 (1H, с, H аром.)
IIг	1760, 1745	1,09 (3H, т, CH <sub>3</sub> ), 3,32 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 4,15 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 4,22 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 4,56 (2H, к, CH <sub>2</sub> ), 7,74...7,87 (7H, м, H аром.)
IIд	1755, 1650	1,11 (3H, т, CH <sub>3</sub> ), 1,65 (3H, т, CH <sub>3</sub> ), 3,75 (2H, к, CH <sub>2</sub> ), 4,18 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 4,22 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 4,48 (2H, к, CH <sub>2</sub> ), 7,70...7,84 (7H, м, H аром.)
IIе	1755, 1650	1,06 (3H, т, CH <sub>3</sub> ), 1,92...2,44 (2H, м, CH <sub>2</sub> ), 3,67 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 4,10 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 4,22 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 4,58 (2H, к, CH <sub>2</sub> ), 7,67...7,85 (7H, м, H аром.)
IIIa	1745, 1620, 1100	0,97...2,0 (10H, м, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ), 3,03 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3,40 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 4,17 (6H, с, 2 OCH <sub>3</sub> ), 4,30 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 4,93 (2H, к, CH <sub>2</sub> ), 7,40 (1H, с, H аром.), 7,80 (1H, с, H аром.)
IIIб	1740, 1620, 1100	1,30 (3H, т, CH <sub>3</sub> ), 1,60 (3H, т, CH <sub>3</sub> ), 2,47 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 2,63 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3,42 (2H, к, CH <sub>2</sub> ), 4,33 (6H, с, 2 OCH <sub>3</sub> ), 4,93 (2H, к, CH <sub>2</sub> ), 7,50...7,63 (3H, м, H аром.), 7,82 (1H, с, H аром.), 8,00 (2H, д, H аром.)
IVa	3420, 1700	0,97 (3H, т, CH <sub>3</sub> ), 1,32...2,07 (7H, м, CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ), 2,63 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3,83 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 4,23 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 4,27 (3H, с, OCH <sub>3</sub> ), 4,87 (2H, к, CH <sub>2</sub> ), 7,53 (1H, с, H аром.), 7,60 (1H, с, H аром.), 7,73 (1H, с, H аром.)
IVб	3420, 1700	1,50...1,70 (9H, м, 3 CH <sub>3</sub> ), 2,67 (3H, с, CH <sub>3</sub> ), 3,83 (1H, м, CH), 4,09 (6H, с, 2 OCH <sub>3</sub> ), 4,90 (2H, к, CH <sub>2</sub> ), 7,56 (2H, с, H аром.), 7,73 (1H, с, H аром.)

Изучение рециклизации солей Ia,б избытком первичного амина проводили в одинаковых условиях — при кипячении соли пирилия с пятикратным количеством амина в изопропанол в течение 4 ч. При нагревании соли Ib с *n*-толуидином получен только перхлорат IIIб.

Использование для рециклизации соли Ia *n*-бутиламина и изопропиламина приводит к другому типу продуктов — нафтиламинам IVa,б. При взаимодействии эквимольных количеств соли Ia и изопропиламина образуется смесь продуктов, из которой после нагревания в изопропанол был выделен нафтиламин IVб.



Изученные превращения показывают, что перхлораты 4-этоксикарбонилбензо[с]пирилия в реакциях с аммиаком и первичными аминами ведут себя подобно другим 1,3-диалкилзамещенным бензо[с]пирилиевым солям. Наличие сложноэфирного заместителя в положении 4 катиона бензо[с]пирилия существенно облегчает превращение последнего в производные нафтиламина, происходящее по типу реакции Коста—Сагитуллина [5].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны в вазелиновом масле на спектрофотометре UR-20, спектры ПМР — на спектрометре Tesla BS-467 (рабочая частота 60 МГц); внутренний стандарт ТМС. Спектры нафтиламина IVa,б записаны в CDCl<sub>3</sub>, остальных соединений — в трифторуксусной кислоте.

Характеристики и спектральные данные синтезированных соединений представлены в табл. 1 и 2.

Данные элементного анализа на С, Н, Cl, N соответствуют вычисленным.

4-Этоксикарбонилизохинолины Ia—e. К смеси 5 мл 25% водного раствора аммиака и 5 мл изопропанола прибавляют 5 ммоль перхлората I. Реакционную смесь перемешивают 1...1,5 ч, отфильтровывают изохинолин II, промывают водой, кристаллизуют из этанола.

Перхлораты 1,3-диалкил-2-R-4-этоксикарбонил-6,7-диметоксиизохинолиния III. К раствору 5 ммоль первичного амина в 10 мл изопропанола прибавляют 5 ммоль перхлората Ia или Ib и перемешивают несколько часов при температуре 20...40 °С. Реакционную смесь разбавляют эфиром, перхлораты III отфильтровывают, промывают эфиром и сушат.

1-Алкил-3-метил-4-этоксикарбонил-6,7-диметоксинафталины (IV). К раствору 25 ммоль амина в 50 мл этанола прибавляют 5 ммоль соли I и кипятят 6...7 ч. Реакционную смесь выливают в 100 мл эфира, фильтрат промывают 25 мл воды, сушат над безводным сульфатом магния и упаривают. Остаток кристаллизуют из изопропанола.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николокин Ю. А., Богза С. Л., Дуленко В. И. // ХГС. — 1990. — № 4. — С. 465.
2. Дорофеев Г. Н., Кузнецов Е. В. // Кислородсодержащие гетероциклы: Сб. 2. — Рига: Зинатне, 1970. — С. 207.
3. Дорофеев Г. Н., Кузнецов Е. В., Кривун С. В. // ЖОрХ. — 1966. — Т. 2. — С. 1499.
4. Николокин Ю. А., Богза С. Л., Заритовская Т. А., Дуленко В. И. // ИнФОРУ АН УССР. — Донецк, 1986. — Деп. в ВИНТИ 17.04.1986, № 2800. — В 86.
5. Теренин В. И., Юдин Л. Г., Сагитуллин Р. С. // ХГС. — 1983. — № 1. — С. 73.