

С. Л. Богза, Ю. А. Николюкин

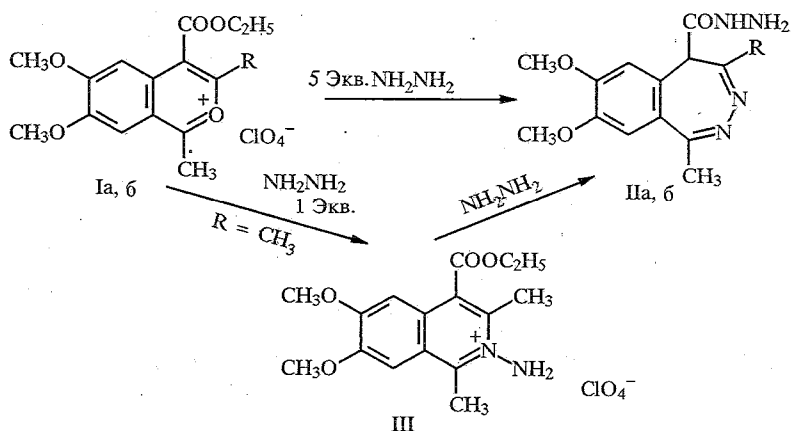
РЕАКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ БЕНЗО[с]ПИРИЛИЯ. СИНТЕЗ 5Н-БЕНЗО-2,3-ДИАЗЕПИНОВ

При взаимодействии перхлоратов 4-этоксикарбонилбензо[с]пирилия с избытком гидразингидрата образуются производные 5Н-бензо-2,3-дiazепина. Установлено, что ключевым интермедиатом реакции является катион 2-аминоизохинолиния. Найден способ рециклизации 4-цианобензо[с]пирилиевых солей в производные 5Н-бензо-2,3-дiazепина.

Ранее мы сообщили о синтезе производных бензо[с]пирилия с функциональными заместителями в гетероциклической части молекулы [1] и показали на примере превращений перхлоратов 4-цианобензо[с]пирилия, что введение электроноакцепторного заместителя в бензо[с]пирилиевый катион существенно расширяет спектр его превращений в реакциях с нуклеофилами. Мы обнаружили, что рециклизация солей 1,3-диалкил-4-циано-6,7-диметоксibenzo[с]пирилия при действии избытка гидразингидрата в производные 2-амино-4-цианоизохинолиния сопровождается процессом замещения 6-метоксигруппы остатком гидразина [2]. В тех же условиях из 1-метил-3-фенил-4-цианобензо[с]пирилия образуется новая гетероциклическая система пиразоло[5,4-с]изохинолина [3]. В настоящей работе представлены результаты изучения превращений производных 4-этоксикарбонилбензо[с]пирилия с гидразингидратом, а также новый путь рециклизации 4-цианобензо[с]пирилиевых солей.

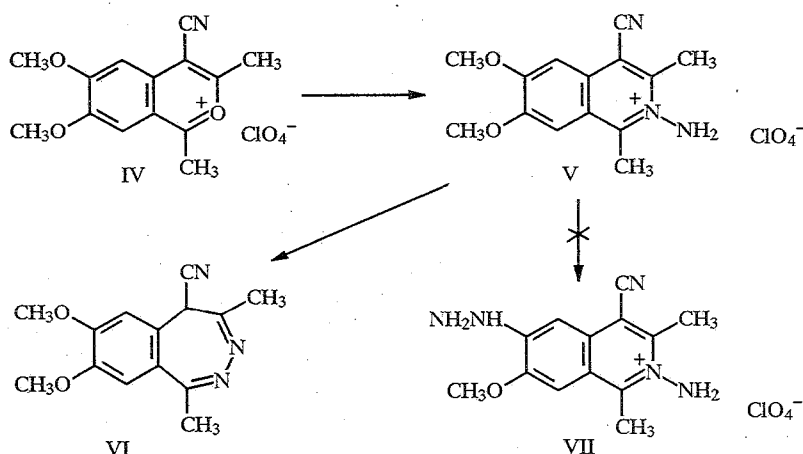
Замена цианогруппы в положении 4 катиона бензо[с]пирилия сложноэфирным заместителем полностью изменяет направление рециклизации. При действии избытка гидразингидрата на перхлораты 4-этоксикарбонилбензо[с]пирилия (Ia,б) образуются соединения неионного характера. Спектрально-аналитические характеристики позволяют предложить для них структуру 5Н-бензо-2,3-дiazепинов (IIa,б).

ИК спектр 5-гидразинокарбонил-1,4-диметил-7,8-диметокси-5Н-бензо-2,3-дiazепина (IIa) содержит полосы поглощения первичной (3400, 3350) и вторичной аминогрупп (3290), карбонильной группы (1660), а также связей



C=N и C=C гетероцикла и бензольного кольца (1635...1590 см⁻¹). В спектре ПМР (в трифторуксусной кислоте) помимо синглетов метильных, метоксигрупп и ароматических протонов присутствует также синглет метинового протона в положении 5 бензо-2,3-дiazепиновой системы (4,00 м.д.). Рециклизация сопровождается гидразинолизом этоксикарбонильной группы; продукты замещения 6-метоксигруппы в реакционной смеси не обнаружены.

Взаимодействие эквимольных количеств перхлората Ia и гидразингидрата приводит к образованию соли 2-аминоизохинолиния (III), выделенной с выходом 90%, которая при взаимодействии с гидразингидратом превращается в diaзепин IIa.



Предположив, что и в случае рециклизации катиона 4-цианобензо[c]пирилия ключевым интермедиатом является 4-цианоаналог соединения III (IV), мы получили соль 2-амино-4-цианоизохинолиния (V) и ввели ее в реакцию с избытком гидразингидрата. В результате с выходом 73% был выделен 5-циано-1,4-диметил-7,8-диметоксибензо-5H-2,3-diazепин (VI).

Характеристики соединений II, III, V, VI

Соединение	Брутто-формула	T _{пл} , °C	ИК спектр, ν, см ⁻¹	Спектр ПМР, δ, м.д.	Выход, %
IIa	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	183...184	3400, 3350, 3190 (NH); 1660 (C=O)	3,10 (3H, с, CH ₃), 3,40 (3H, с, CH ₃), 4,00 (1H, с, CH), 4,20 (3H, с, OCH ₃), 4,43 (3H, с, OCH ₃), 7,72 (1H, с, H _{аром.}), 7,83 (1H, с, H _{аром.})	75(А) 83(Б)
IIб	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₃	217...219	3380, 3300, 3150 (NH); 1655 (C=O)	3,46 (3H, с, CH ₃), 4,07 (1H, с, CH), 4,20 (3H, с, OCH ₃), 4,40 (3H, с, OCH ₃), 7,77...7,92 (7H, м, H _{аром.})	63
III	C ₁₆ H ₂₁ ClN ₂ O ₈	251...253	3380, 3290 (NH); 1740 (C=O); 1630 (C=N); 1105 (ClO ₄ ⁻)	1,50 (3H, т, CH ₃), 2,80 (3H, с, CH ₃), 3,23 (3H, с, CH ₃), 4,10 (6H, с, 2×OCH ₃), 4,73 (2H, кв, CH ₂), 7,27 (1H, с, H _{аром.}), 7,70 (1H, с, H _{аром.})	90
V	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₆	283...285	3370, 3300 (NH); 2230 (C≡N); 1635 (C=N); 1100 (ClO ₄ ⁻)	2,90 (3H, с, CH ₃), 3,13 (3H, с, CH ₃), 3,96 (3H, с, OCH ₃), 4,03 (3H, с, OCH ₃), 7,23 (1H, с, H _{аром.}), 7,67 (1H, с, H _{аром.})	87
VI	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₂	203...204	2200 (C≡N); 1640 (C=N)	3,13 (3H, с, CH), 3,30 (3H, с, CH), 4,10 (1H, с, CH), 4,13 (3H, с, OCH), 4,23 (3H, с, OCH), 7,65 (1H, с, H _{аром.}), 7,80 (1H, с, H _{аром.})	73

Перхлорат 2-амино-4-циано-6-гидразиноизохинолиния (VII), полученный ранее взаимодействием бензо[с]пирилиевой соли IV с избытком гидразингидрата [2], в реакционной смеси не обнаружен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР — на спектрометре Tesla BS-467 (60 МГц) в трифторуксусной кислоте, внутренний стандарт ТМС.

Данные элементного анализа для соединений II—VI соответствуют расчетным.

Характеристики синтезированных соединений приведены в таблице. Перхлораты бензо[с]пирилия Ia, б, IV получены по методике работы [1].

5-Гидразидо-1,4-диметил-7,8-диметоксибензо-2,3-дiazецин (IIa). А. Кипятят 1,5 г (3,8 ммоль) перхлората Ia и 0,94 мл (19 ммоль) гидразингидрата в 10 мл этанола 5 ч. Реакционную смесь выливают в 60 мл воды, осадок продукта отфильтровывают, кристаллизуют из этанола.

Б. Кипятят 2 г (4,9 ммоль) перхлората IIa и 1,2 мл (24,7 ммоль) гидразингидрата в 15 мл этанола 5 ч.

5-Гидразидо-1-метил-4-фенил-7,8-диметоксибензо-2,3-дiazецин (IIб) получают по методу А для diaзепина IIa из перхлората Ib и гидразингидрата.

Перхлорат 2-амино-4-этоксикарбонил-1,3-диметил-6,7-диметоксиизохинолиния (III). Перемешивают 7 ч 2 г (5,1 ммоль) перхлората Ia и 0,27 мл (5,6 ммоль) гидразингидрата в 10 мл этанола. Реакционную смесь выливают в 50 мл эфира, осадок продукта отфильтровывают.

Перхлорат 2-амино-4-циано-1,3-диметил-6,7-диметоксиизохинолиния (V) получают аналогично соединению III из 4-цианобензо[с]пирилиевой соли IV и гидразингидрата.

5-Циано-1,4-диметил-7,8-диметоксибензо-2,3-дiazецин (VI) получают как diaзепин IIa по методу Б из соединения V и гидразингидрата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николюкин Ю. А., Богза С. Л., Дуленко В. И. // ХГС. — 1990. — № 4. — С. 465.
2. Николюкин Ю. А., Богза С. Л., Заритовская Т. А., Дуленко В. И. / ИнФОРУ АН УССР. — Донецк, 1986. — Деп. в ВИНТИ 17.04.86, N2800-B86.
3. Николюкин Ю. А., Дуленко Л. В., Дуленко В. И. // ХГС. — 1986. — № 7. — С. 999.

Институт физико-органической химии
и углехимии АН Украины,
Донецк 340114

Поступило в редакцию 13.10.93