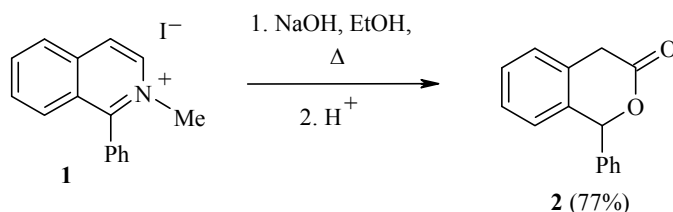


**НЕОБЫЧНАЯ РЕЦИКЛИЗАЦИЯ ИОДИДА
2-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛИЗОХИНОЛИНИЯ
В 1-ФЕНИЛ-1,4-ДИГИДРО-3Н-ИЗОХРОМАН-3-ОН**

Ключевые слова: изохинолин, изохроман-3-он, рециклизация.

В ходе исследования перегруппировок 1-замещённых солей изохинолина под действием O-нуклеофилов неожиданно было обнаружено образование изохроман-3-она.

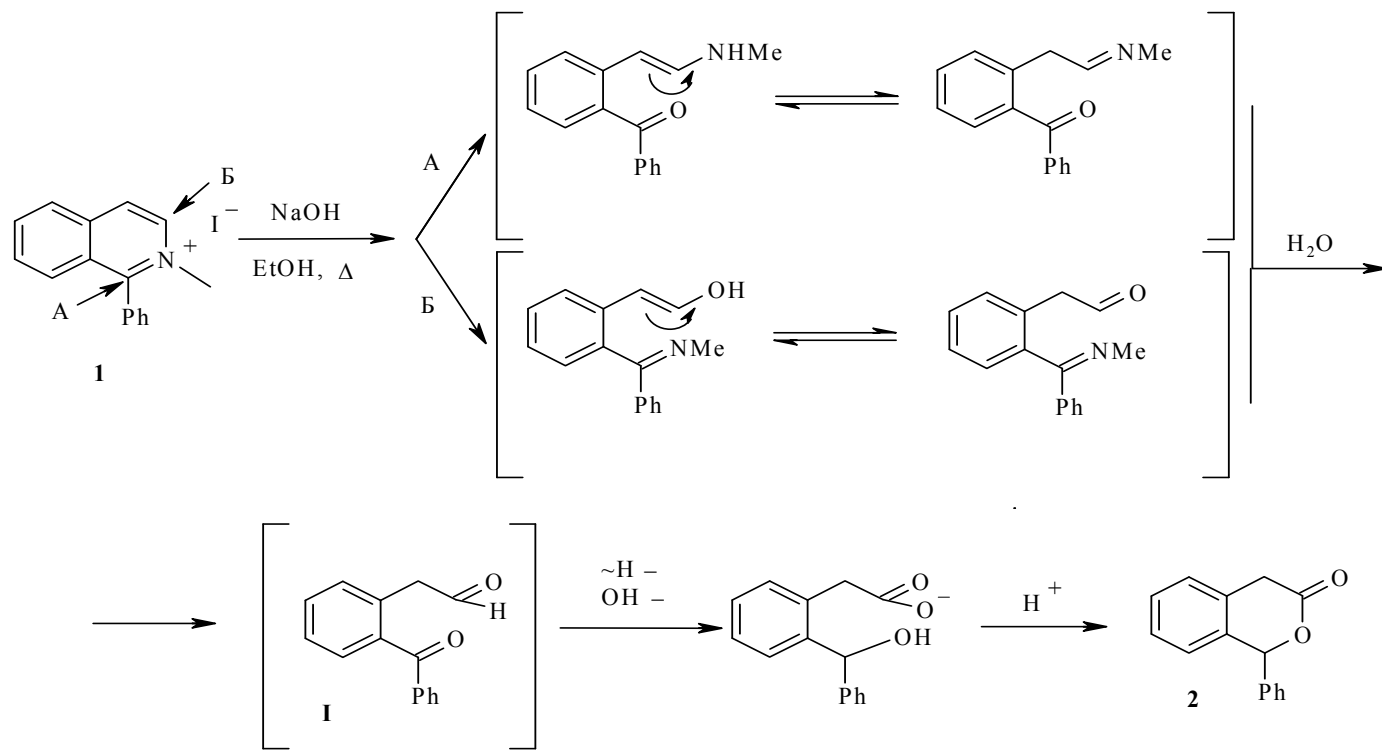
Так, в результате взаимодействия иодида 2-метил-1-фенилизохинолиния (**1**) с раствором гидроксида натрия в спирте при кипячении и последующей обработке кислотой был получен 1-фенил-1,4-дигидро-3Н-изохроман-3-он (**2**) с высоким выходом. Было показано, что соединение **2** образуется только после подкисления реакционной смеси на стадии выделения.



Можно предложить следующий механизм образования изохроман-3-она **2**. Под действием нуклеофила происходит раскрытие пиридинового ядра молекулы **1** с образованием ациклического имина (путь А или Б), в результате последующего гидролиза которого образуется интермедиат **I**, содержащий альдегидную и кетогруппы. Последующий гидридный сдвиг от формильного фрагмента к кетогруппе (реакция Канниццаро) в интермедиате **С** приводит к образованию карбоксильной и спиртовой групп, в результате внутримолекулярной реакции этерификации которых (в кислой среде) образуется изохроман-3-он **2**.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Avance-400 фирмы Bruker (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 при температуре 23 и 25°C, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры полученных соединений записаны на приборе Kratos MS-90 при энергии ионизации 70 эВ. Контроль за ходом реакции и чистотой продуктов осуществлялся методом ТСХ на пластинах Silufol-254 (254 нм) и Alufol в системах бензол или бензол–этилацетат, от 5:1 до 1:1.

1-Фенил-1,4-дигидро-3Н-изохроман-3-он (2) [1]. Смесь 0.347 г (1 ммоль) иодида 2-метил-1-фенилизохинолиния (**1**) и 4–5 мл 10% раствора гидроксида натрия в спирте кипятят 23 ч, охлаждают до комнатной температуры, растворитель упаривают в вакууме. Остаток растворяют в воде, примеси экстрагируют бензолом. Водную фазу подкисляют, экстрагируют бензолом, бензолные вытяжки сушат CaCl_2 , растворитель упаривают в вакууме. Получают 0.172 г (77%) чистого изохроман-3-она **2**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.63 (1H, д, $J = 18.2$, CH_2); 3.75 (1H, д, $J = 18.2$, CH_2); 6.39 (1H, с, CH); 6.95 (1H, д, $J = 7.5$, H Ar); 7.41–7.21 (8H, м, C_6H_5 , C_6H_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 36.54, 82.10, 126.05, 127.33, 127.52, 128.80, 128.91, 128.99, 130.99, 134.63, 136.90, 170.74. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 224 $[\text{M}]^+$ (17), 180 (96), 179 (100), 178 (50), 165 (43), 152 (16), 119 (13), 105 (52), 89 (38), 77 (54).



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Wuench, *Arch. Pharm.*, **323**, 493 (1990).

В. И. Теренин*, **А. А. Волков**, **А. С. Иванов**,
Е. В. Кабанова

*Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119992, Россия
e-mail: vter@org.chem.msu.ru*

Поступило 22.01.2010

ХГС. – 2010. – № 3. – С. 454
