

сушат на воздухе до постоянного веса и перекристаллизовывают из смеси *i*-PrOH–ДМФА. Получают 38.4 г (120 ммоль) кислоты **3** в виде белых блестящих иголок т. пл. 255–257 °С. Выход 67%. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО), δ, м. д. (*J*, Гц): 9.03 (1H, уш. с, COOH); 8.12 (1H, д. д., *J*_{9,10} = 7.7, *J*_{9,11} = 0.7, 9-H); 7.99 (1H, уш. д., *J*_{11,10} = 7.7, 11-H); 7.82 (1H, т., *J*_{11,10} = *J*_{9,10} = 7.7, 10-H); 7.41 (1H, д. д., *J* = 1.1 и 7.5, 4-H); 7.37 (1H, д. т., *J* = 1.6 и 7.5, 2-H); 7.37 (1H, д. т., *J* = 1.1 и 7.5, 3-H); 7.21 (1H, д. д., *J* = 1.6 и 7.5, 1-H); 5.30 (1H, д. д., *J*_{12A,11b} = 3.4, *J*_{12B,11b} = 11.9, 11b-H); 5.13 (1H, д., *J*_{5A,5B} = 15.5, 5A-H); 4.97 (1H, д., *J*_{5A,5B} = 15.5, 5B-H); 2.55 (1H, д. д., *J*_{12A,11b} = 3.4, *J*_{12A,12B} = 14.0, 12A-H); 1.57 (3H, с, 13-CH₃); 1.47 (3H, с, 13-CH₃); 1.42 (1H, д. д., *J*_{12B,11b} = 11.9, *J*_{12A,12B} = 14.0, 12B-H). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1680 (N=C=O), 1700 (COOH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): [M]⁺ 321 (27), 320 (3), 306 (2), 304 (2), 279 (2), 278 (13), 277 (52), 276 (20), 275 (100), 262 (1), 234 (2), 220 (2), 202 (2), 193 (2), 165 (2), 145 (3), 131 (14), 115 (8), 103 (3), 91 (14), 77 (3), 65 (1), 28 (2). Найдено, %: С 74.78; Н 5.90; N 4.37. С₂₀H₁₉NО₃. Вычислено, %: С 74.75; Н 5.96; N 4.36.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 01-03-32844).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. V. Kouznetsov, A. R. Palma, A. V. Varlamov, *J. Heterocycl. Chem.*, **35**, 761 (1998).
2. A. V. Varlamov, E. V. Nikitina, F. I. Zubkov, O. V. Shyrupova, A. I. Chernyshev, *Mendeleev Commun.*, **12**, 32 (2002).
3. A. Varlamov, V. Kouznetsov, F. Zubkov, A. Chernyshev, O. Shurupova, L. Y. Vargas Méndez, A. Palma, J. Rivero Castro, A. J. Rosas-Romero, *Synthesis*, 771 (2002).
4. A. Varlamov, V. Kouznetsov, F. Zubkov, A. Chernyshev, G. Alexandrov, A. Palma, L. Vargas, S. Salas, *Synthesis*, 849 (2001).
5. A. V. Varlamov, F. I. Zubkov, E. V. Boltukhina, N. V. Sidorenko, R. S. Borisov, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 3641 (2003).
6. E. V. Nikitina, A. A. Safronova, A. V. Varlamov, F. I. Zubkov, G. G. Aleksandrov, K. F. Turchin, *XTC*, 138 (2003).
7. R. Faust, P. J. Garratt, R. Jones, L.-K. Yeh, *J. Med. Chem.*, **43**, 1050 (2000).
8. A. Daïch, S. Marchalin, P. Pigeon, B. Decroix, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 9187 (1998).
9. Y. Ishihara, T. Tanaka, S. Miwatashi, A. Fujishima, G. Goto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2993 (1994).
10. Y. Ishihara, Y. Kiyota, G. Goto, *Chem. Pharm. Bull.*, **38**, 3024 (1990).

**Ф. И. Зубков, Е. В. Болтухина, А. П. Крапивко,
А. В. Варламов**

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198
e-mail: fzubkov@sci.pfu.edu.ru

Поступило в редакцию 13.05.2003

ХГС. – 2003. – № 11. – С. 1738

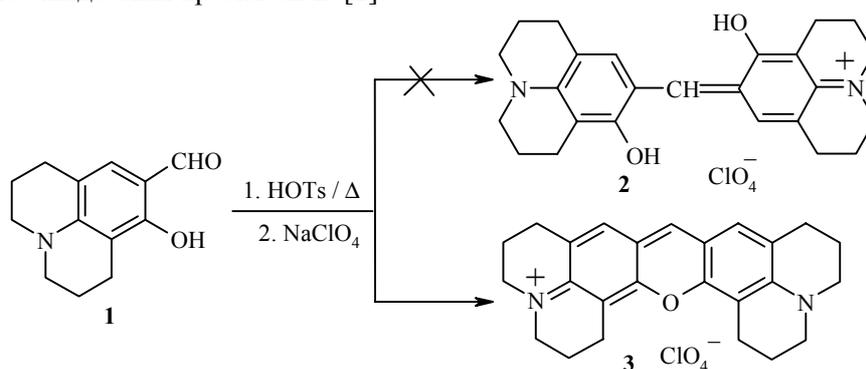
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2,3,6,7,12,13,16,17-ОКТАГИДРО-1Н,5Н,11Н,15Н-ДИХИНОЛИЗИНО- [1,9-*bc*:1',9'-*hi*]КСАНТИЛИЙПЕРХЛОРАТА

Ключевые слова: 8-гидроксиололидин, пирунин, полиметиновые красители, флуоресценция.

Целенаправленный поиск длинноволновых флуоресцентных красителей – важная задача химии полиметинов [1]. Одним из основных способов решения этой задачи является поиск новых или модификация известных гетероциклических ядер для построения полиметиновых красителей.

Известно, что полиметиновые красители, производные юлолидина (2,3,5,7,6,9-гексагидробензо[*i,j*]хинолизина), характеризуются довольно интенсивными длинноволновыми полосами поглощения [2].

С целью получения новых полиметиновых красителей, аналогов юлолидиновых – производных 8-гидроксиюлолидина, мы изучили реакцию самоконденсации 8-гидрокси-9-формилюлолидина **1**, которую проводили соответственно методике работы [3]. Оказалось, что при сплавлении соединения **1** с избытком *n*-толуолсульфокислоты образуется пиронин **3**, а не ожидаемый краситель **2** [2].



Упоминание о соединении **3**, как о промежуточном продукте в синтезе некоторых лазерных красителей класса родаминов, полученном более сложным методом и с низким выходом, встречается лишь в патенте [4].

Предлагаемый метод синтеза позволяет получить с хорошим выходом интенсивно флуоресцирующее соединение **3** ($\phi = 95\%$), что делает его перспективным для дальнейшего использования.

Так, 1.1 г (5.1 ммоль) 8-гидроксиюлолидин-9-карбальдегида **1** и 0.9 г (4.7 ммоль) моногидрата *n*-толуолсульфокислоты сплавляют 30–40 мин при 120–130 °С. После охлаждения реакционную массу растворяют в 30 мл уксусной кислоты и к горячему раствору прибавляют раствор 1 г моногидрата перхлората натрия в 10 мл уксусной кислоты. Осадок отфильтровывают и промывают эфиром. Выход 0.35 г (42%), т. пл. 264–266 °С (разл.). УФ спектр: λ_{max} (Shimadzu UV-3100, CH₃CN) 574 нм, $\epsilon \cdot 10^{-3}$ 110.6; λ_{em} (Cary Eclipse, CH₃CN) 599 нм (возбуждение при 530 нм). Спектр ЯМР ¹H (Varian VXR-300, 300 МГц, DMSO-d₆, TMC), δ , м. д.: 1.95 (8H, м, N-CH₂CH₂CH₂); 2.81 (4H, м, N-CH₂CH₂CH₂); 2.9 (4H, м, N-CH₂CH₂CH₂); 3.51 (8H, м, N-CH₂CH₂CH₂); 7.4 (2H, с, 8-, 10-H); 8.33 (1H, с, 9-H). Найдено, %: С 64.0; Н 5.9; Cl 7.5; N 5.8. C₂₅H₂₇ClN₂O₅. Вычислено, %: С 63.8; Н 5.9; Cl 7.6; N 5.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka, *Chem. Rev.*, **92**, 1197 (1992).
2. Ф. А. Михайленко, Л. В. Балина, *ХГС*, 450 (1982).
3. F. A. Mikhailenko, L. I. Shevchuk, *Synthesis*, **10**, 621 (1973).
4. K. Drexhage, H. Harnish, R. Raue, *Laser Farbstoffe*, Ger. Pat 3322945; *Chem. Abstr.*, **102**, 115142 (1985).

Я. А. Простота, Ю. П. Ковтун

Институт органической химии
НАН Украины, Киев 02094
e-mail: yprostota@bpci.kiev.ua

Поступило в редакцию 23.06.2003

ХГС. – 2003. – № 11. – С. 1740