

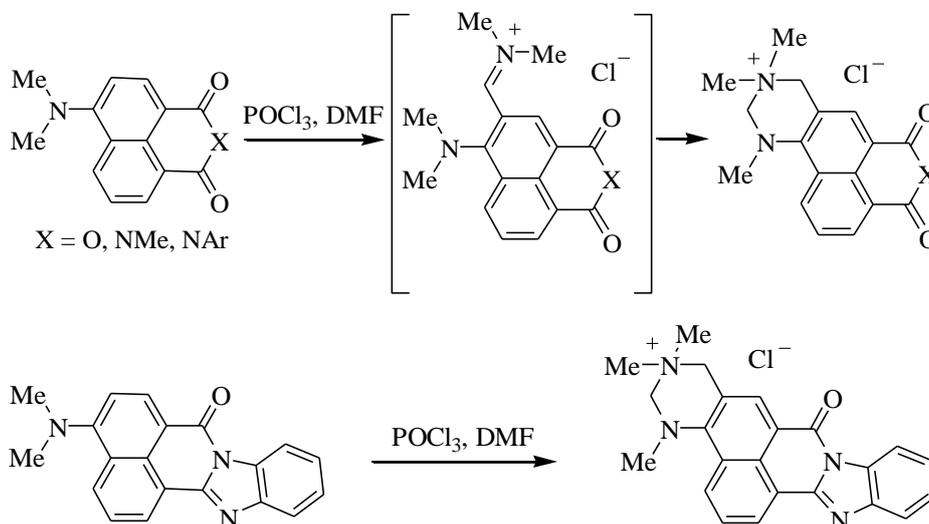
О. Н. Любенко, И. Г. Ермоленко, Л. Д. Паценкер,  
Б. М. Красовицкий, И. Н. Тур

ДИМЕТИЛАМИНОЗАМЕЩЕННЫЕ  
7Н-БЕНЗО[*de*]ПИРАЗОЛО[5,1-*a*]ИЗОХИНОЛИН-7-ОНЫ  
И ИХ ПОВЕДЕНИЕ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ВИЛЬСМАЙЕРА–ХААКА

Исследовано поведение в условиях реакции Вильсмайера–Хаака впервые синтезированных диметиламинозамещенных 7Н-бензо[*de*]пиразоло[5,1-*a*]изохинолин-7-онов. Установлено, что при нагревании с  $\text{POCl}_3$  и ДМФА они подвергаются электрофильному замещению в *орто*-положении к диметиламиногруппе с последующей циклизацией иминиевого аддукта в хиनाзолиниевые соли. При наличии в молекуле ацетильной группы наряду с гетероциклизацией протекает реакция Арнольда, приводящая к образованию хлоракриловых альдегидов. Скорость и соотношение продуктов реакции зависят от положения диметиламиногруппы относительно пиразольного цикла.

**Ключевые слова:** 7Н-бензо[*de*]пиразоло[5,1-*a*]изохинолин-7-оны, хиназолиниевые соли, гетероциклизация, реакционная способность, реакция Арнольда, реакция Вильсмайера–Хаака.

Ранее мы установили, что ангидрид и имиды 4-диметиламинонафталевой кислоты, а также 4-диметиламино-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол в условиях формилирования по Вильсмайеру–Хааку [1] вместо ожидаемых формильных замещенных образуют хиназолиниевые соли [2–4].

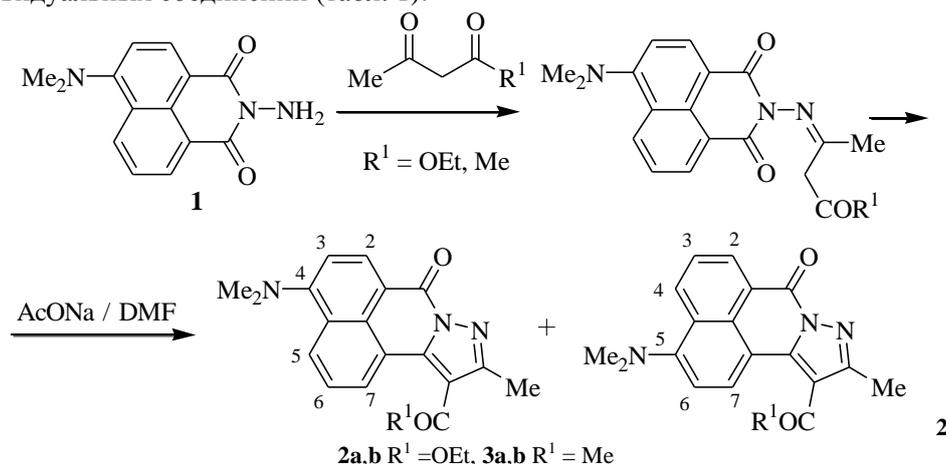


Обнаруженная гетероциклизация представляет интерес, как пример так называемого "эффекта третичной аминогруппы", который до настоящего времени еще мало изучен [5, 6]. Механизм этой реакции исследован в работе [7] с применением квантово-химических методов расчета. Образующиеся четвертичные соли являются устойчивыми соединениями, интенсивно флуоресцирующими в растворах и кристаллическом состоя-

нии. Поэтому они были предложены для практического использования в качестве эффективных водорастворимых люминофоров зеленого и желто-зеленого цвета свечения, в частности, активных сред жидкостных лазеров и красителей для пластмасс [8, 9].

Атака комплексом Вильсмайера *орто*-положения к диметиламиногруппе ароматических соединений не всегда приводит к гетероциклизации. Так, например, 4-диметиламинобензонитрил образует тривиальное 3-формильное замещенное [10], а 6-диметиламино-2-фенил-2,3-дигидро-1H-1,3-феналендион реагирует с элиминированием диметиламиногруппы [11].

Целью данной работы является исследование направленности реакции в ряду впервые синтезированных диметиламинозамещенных 7H-бензо-[*de*]пиразоло[5,1-*a*]изохинолин-7-онов, которые можно рассматривать как конденсированные пиразольные производные 4-диметиламинонафталевой кислоты. Эти соединения синтезированы по методу [12] взаимодействием N-аминоимида 4-диметиламинонафталевой кислоты **1** с ацетоуксусным эфиром или ацетилацетоном с выходом, соответственно, 49 и 71%. Последующая циклизация продуктов конденсации кипячением в ДМФА с безводным ацетатом натрия дает пиразолы с выходом 85 и 81%. Таким образом, суммарные выходы целевых соединений в расчете на исходный аминоконденсат вполне удовлетворительные и составляют, соответственно, 42 и 57%. Однако реакция приводит к образованию двух изомерных сложноэфирных **2a** и **2b** или ацетильных **3a** и **3b** замещенных, отличающихся положением диметиламиногруппы относительно карбонила. Согласно данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **2a** и **2b** образуются в процессе реакции в соотношении 5:3, а **3a** и **3b** – 2:1. Они мало различаются по  $R_f$ , но имеют разный цвет в кристаллах (оранжевый для **2a**, **3a** и красный для **2b**, **3b**) и в растворах (желтый и оранжевый), а также разные максимумы флуоресценции. В работе [12] подобные изомеры не разделяли, а их смесь была предложена для окрашивания пластмасс. Мы выделили оба изомера в индивидуальном виде с помощью препаративной колоночной хроматографии и подтвердили их строение данными спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . К сожалению, полного разделения добиться не удалось, что снизило выходы индивидуальных соединений (табл. 1).



Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С (растворитель)	Цвет кристаллов	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$		Выход, %*
		C	H	N	Cl			C=O <sub>эфир</sub>	C=O <sub>карб</sub>	
<b>2a</b>	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	68.70 68.77	5.38 5.44	11.60 12.03	–	204–205 (бензол)	Оранжевый	1710	1680	18
<b>2b</b>	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	68.71 68.77	5.40 5.44	11.79 12.03	–	194–195 (бензол)	Красный	1710	1680	12
<b>3a</b>	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	71.35 71.47	5.24 5.33	12.98 13.17	–	180–181 (бензол)	Оранжевый	1770	1640	19
<b>3b</b>	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	71.33 71.47	5.21 5.33	12.60 13.17	–	194–195 (бензол)	Красный	1700	1650	10
<b>4a</b>	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	62.59 62.65	5.73 5.67	12.23 12.71	7.89 8.06	251–252 (этанол)	Желтый	1700	1680	30
<b>4b</b>	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	62.59 62.65	5.72 5.67	12.66 12.71	8.23 8.06	242–245 (этанол)	Оранжевый	1690	1650	34
<b>5a</b>	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P	50.11 50.18	4.46 4.54	10.54 10.18	–	315–318 (ацетонитрил)	Желтый	1700	1680	45

\* Выход продуктов **2a**, **b** и **3a**, **b** приведен в расчете на исходный N-аминоимид **1**.

Затем мы исследовали поведение полученных диметиламинозамещенных **2a,b**, **3a,b** в условиях реакции Вильсмайера–Хаака. Нагревание эфиров **2a** и **2b** с  $\text{POCl}_3$  в ДМФА при  $100^\circ\text{C}$  приводит к образованию водорастворимых соединений, которые были выделены и идентифицированы с помощью спектров ЯМР  $^1\text{H}$  как хиनाзолиниевые соли строения **4a** и **4b**. В спектрах наблюдаются характерные для хиназолиниевых солей сигналы протонов двух метиленовых групп, метильной группы у атома азота и двух метильных групп у кватернизованного атома азота, отсутствует дублетный сигнал одного из *орто*-протонов диметиламинофенильного фрагмента, характерный для исходных соединений (табл. 2). Образование альдегидов в процессе реакции зафиксировано не было.

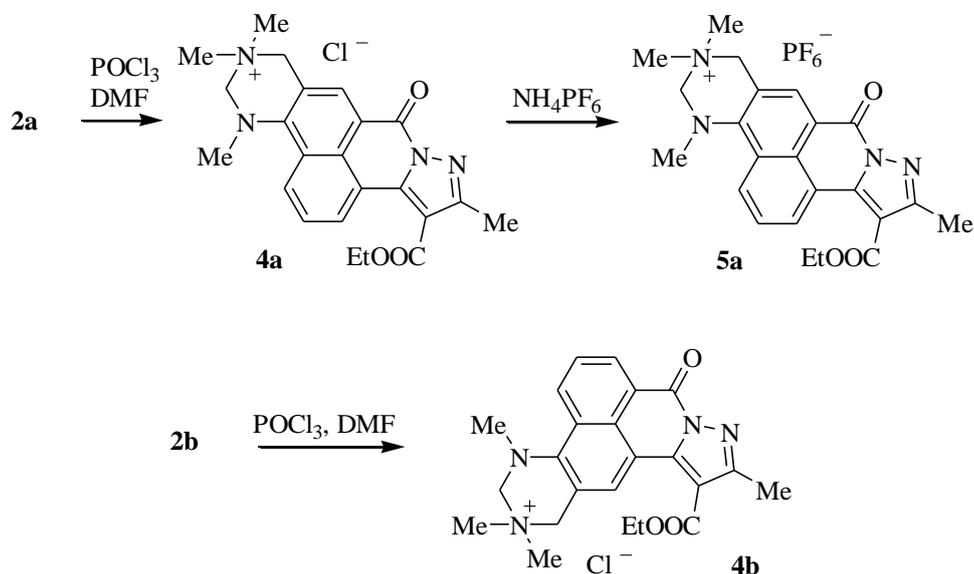
Следует отметить, что в ряду описанных ранее ангидрида и имидов 4-диметиламинонафталевой кислоты реакция гетероциклизации протекает довольно быстро, всего за 10–30 мин в зависимости от природы "имидного" фрагмента [4]. Пиразолы **2a** и **2b** реагируют при этой же температуре существенно медленнее. Так, полное превращение 4-диметиламинозамещенного **2a** требует 3 ч, а 5-изомер **2b** превращается в четвертичную соль за 4 ч. Полуэмпирические квантово-химические расчеты методом РМЗ показали, что пиразольный фрагмент, содержащий карбонильную группу, понижает электронную плотность на атоме С(6), но не меняет ее на атоме С(3). Таким образом, скорость электрофильного замещения в *орто*-положении к диметиламиногруппе снижается синбатно с уменьшением отрицательного заряда в ряду: N-метиламид 4-диметиламинонафталевой кислоты ( $-0.179\text{ e}$ ) > **2a** ( $-0.169\text{ e}$ ) > **2b** ( $-0.141\text{ e}$ ).

Т а б л и ц а 2

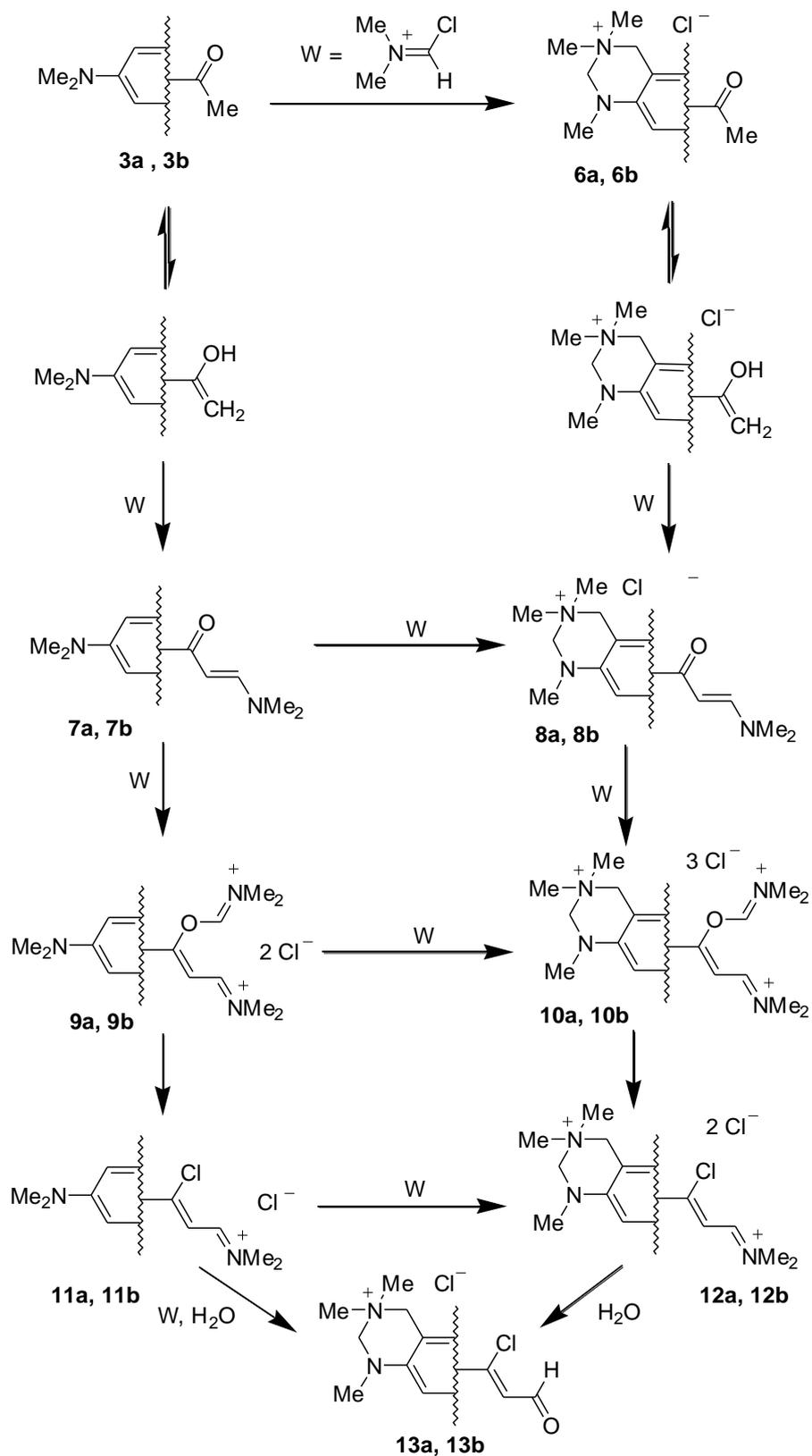
Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных соединений

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)
<b>2a</b>	1.39 (3H, т, $J = 7.2$ , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.50 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 3.19 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 4.42 (2H, к, $J = 14.1$ , $J = 7.2$ ; $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 7.24 (1H, д, $J = 8.5$ , 3-Н); 7.68 (1H, т, $J = 8.0$ , 6-Н); 8.38 (1H, д, $J = 8.5$ , 5-Н); 8.52 (1H, д, $J = 8.5$ , 2-Н); 9.28 (1H, д, $J = 7.6$ , 7-Н)
<b>2b</b>	1.39 (3H, т, $J = 7.1$ , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.48 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 3.07 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 4.38 (2H, к, $J = 14.2$ , $J = 7.1$ ; $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 7.18 (1H, д, $J = 8.5$ , 6-Н); 7.83 (1H, т, $J = 7.9$ , 3-Н); 8.62 (1H, д, $J = 8.4$ , $J = 0.7$ ; 4-Н); 8.68 (1H, д, $J = 7.3$ , 2-Н); 9.26 (1H, д, $J = 8.4$ , 7-Н)
<b>3a</b>	2.55 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.67 (3H, с, $\text{COCH}_3$ ); 3.19 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 7.26 (1H, д, $J = 8.5$ , 3-Н); 7.69 (1H, т, $J = 8.1$ , 6-Н); 8.39 (1H, д, $J = 8.5$ , $J = 0.9$ ; 5-Н); 8.53 (1H, д, $J = 8.5$ , 2-Н); 8.86 (1H, д, $J = 7.7$ , $J = 0.8$ ; 7-Н)
<b>3b</b>	2.57 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2.64 (3H, с, $\text{COCH}_3$ ); 3.07 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 7.21 (1H, д, $J = 8.5$ , 6-Н); 7.86 (1H, т, $J = 7.9$ , 3-Н); 8.66 (1H, д, $J = 8.4$ , 4-Н); 8.71 (1H, д, $J = 7.5$ , 2-Н); 8.98 (1H, д, $J = 8.5$ , 7-Н)
<b>4a</b>	1.41 (3H, т, $J = 7.2$ , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.49 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 3.31 (6H, с, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ); 3.72 (3H, с, $\text{NCH}_3$ ); 4.42 (2H, к, $J = 14.0$ , $J = 7.0$ ; $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 5.02 (2H, с, $\text{CH}_2$ ); 5.17 (2H, с, $\text{CH}_2$ ); 7.75 (1H, т, $J = 8.2$ , 6-Н); 8.32 (1H, с, 2-Н); 8.39 (1H, д, $J = 8.6$ , 5-Н); 9.27 (1H, д, $J = 7.6$ , 7-Н)
<b>4b</b>	1.41 (3H, т, $J = 7.2$ , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.54 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 3.30 (6H, с, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ); 3.68 (3H, с, $\text{NCH}_3$ ); 4.41 (2H, к, $J = 14.1$ , $J = 7.2$ ; $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.92 (2H, с, $\text{CH}_2$ ); 5.11 (2H, с, $\text{CH}_2$ ); 7.91 (1H, т, $J = 7.9$ , 3-Н); 8.65 (1H, д, $J = 6.3$ , 2-Н); 8.68 (1H, д, $J = 8.2$ , 4-Н); 9.16 (1H, с, 7-Н)
<b>5a</b>	1.41 (3H, т, $J = 7.1$ , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.52 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 3.24 (6H, с, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ); 3.69 (3H, с, $\text{NCH}_3$ ); 4.44 (2H, к, $J = 14.1$ , $J = 7.0$ ; $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.93 (2H, с, $\text{CH}_2$ ); 5.06 (2H, с, $\text{CH}_2$ ); 7.84 (1H, т, $J = 8.1$ , 6-Н); 8.45 (1H, с, 2-Н); 8.46 (1H, д, $J = 7.9$ , 5-Н); 9.36 (1H, д, $J = 7.6$ , 7-Н)

Как уже сообщалось ранее [3, 4], хиनाзолиновые соли в нейтральных и кислых водных растворах обычно устойчивы при комнатной температуре, но при нагревании, особенно в щелочных средах, они гидролизуются с раскрытием гетероцикла и элиминированием одной группы  $\text{CH}_2$ . Это, наряду с высокой растворимостью в воде, создает определенные трудности при выделении солей из реакционной смеси и их последующей очистке. Поэтому, несмотря на довольно высокие выходы реакции, составляющие по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  не менее 55 для **4a** и 68% для **4b**, целевые соли получают в индивидуальном виде лишь с небольшими выходами (табл. 1). Облегчить выделение и повысить выход можно заменой хлорида гексафторфосфатом. Это снижает растворимость солей в воде и повышает их устойчивость. Так, например, если хлорид **4a** получается после очистки с выходом 30%, то гексафторфосфат **5a** удалось выделить с выходом 45%.



Действие комплекса Вильсмайера на ацетильные замещенные **3a** и **3b** также приводит к образованию хиनाзолиновых солей, но в реакцию вступает одновременно и ацетильная группа. Способность алкилкетонов к формилированию с образованием  $\beta$ -хлорвинилальдегидов (реакция Арнольда) хорошо известна и изучена на многих примерах [13]. Согласно общепринятому механизму этой реакции [13] первой стадией процесса является енолизация ацетильной группы, которая затем атакуется комплексом Вильсмайера с образованием  $\beta$ -(*N,N*-диметил)винилкетона. Последний взаимодействует с еще одной молекулой комплекса Вильсмайера, что приводит к хлориду бисиминия, который может быть гидролизован до хлоракрилового альдегида. С учетом того, что замещение и гетероциклизация в *орто*-положении к диметиламиногруппе может принципиально осуществляться на любой из этих стадий, общая схема образования возможных продуктов реакции изображена ниже:



Квантово-химические расчеты показали, что отрицательный заряд на

атоме углерода ацетильной группы изомера **3a** имеет примерно такое же значение, что и в *орто*-положении к диметиламиногруппе (рис. 1). Это делает электрофильную атаку по этим положениям примерно равновероятной. Енолизация ведет к значительному (в 1.7 раза) возрастанию электронной плотности на ацетильном атоме углерода, превращая его в существенно более сильный нуклеофил. Однако вероятность образования енола весьма низка: его рассчитанная энтальпия образования ( $\Delta H_{\text{обр}}$  5.69 кДж/моль) существенно выше, чем для ацетильной формы ( $\Delta H_{\text{обр}}$  2.05 кДж/моль). В результате этого вычисленные барьеры активации обоих процессов примерно одинаковы:  $\Delta G^\ddagger$  для *орто*-замещения к диметиламиногруппе составляет 7.48 кДж/моль, а для атаки по ацетильной группе – 7.64 кДж/моль. Поэтому в условиях избытка формилирующего агента можно ожидать либо равновероятное образование гетероцикла и замещение по ацетильной группе, либо преимущественную гетероциклизацию. Необходимо также отметить, что оба реакционноспособных положения сильно удалены друг от друга и почти не сопряжены. Как результат, замещение или комплексобразование по одному из них не должно сказываться на другом. Анализ реакционной смеси, проведенный с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , показал, что образование заметных количеств хиназолиниевой соли начинается уже в первые 5 мин проведения реакции. Это соединение легко идентифицировать по сигналам протонов двух метиленовых групп (5.06 и 4.93), метиламиногруппы (3.68) и кватернизированной диметиламиногруппы (3.23 м. д.). О том, что электрофильное замещение, прежде всего, идет по *орто*-положению к диметиламиногруппе свидетельствует тот факт, что реакция протекает практически с такой же скоростью, что и для эфира **2a**, а образование несольобразного соединения **7a** наблюдается лишь в следовых количествах. После исчезновения исходного пиразола **3a** в продуктах реакции обнаруживаются хиназолиниевые соли **6a**, **8a**, **12a** и альдегид **13a** ( $\delta_{\text{CHO}}$  10.21 м. д.).

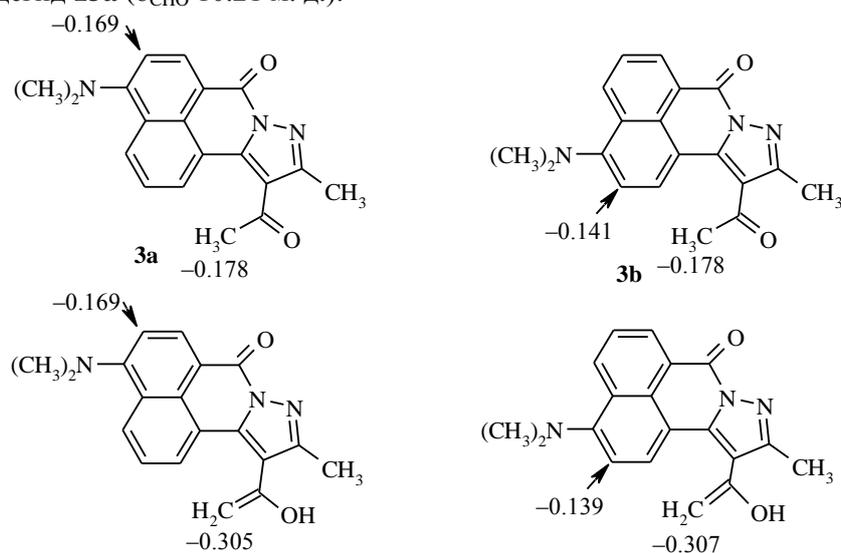


Рис. 1. Распределение зарядов на реакционноспособных атомах С молекул **3a**, **3b** и их енолизированных форм

Аналогичным образом реагирует изомерное ацетильное производное

**3b**. Однако, как и в случае сложных эфиров **2a** и **2b**, оно вступает в реакцию примерно в 1.3 раза медленнее, чем соединение **3a**. Это свидетельствует о снижении скорости замещения в *орто*-положении к диметиламиногруппе. Такой вывод согласуется с распределением зарядов в молекулах **3a**, **3b** и их енолизированных формах (рис. 1): отрицательный заряд на атоме углерода ацетильной или енолизированной ацетильной группы в обоих изомерах имеет одинаковые значения, в то время как в *орто*-положении к диметиламиногруппе он существенно падает при переходе от соединения **3a** к **3b**. Таким образом, расчетные данные свидетельствуют о том, что скорость реакции по ацетильной группе для обоих изомеров должна быть практически одинаковой, а атака в положение 6 изомера **3b** значительно менее вероятна, чем в положение 3 изомера **3a** или по ацетильной группе. Такое снижение скорости замещения в *орто*-положении к диметиламиногруппе действительно обнаруживается экспериментально. Так, в отличие от изомера **3b**, спустя 5 мин с момента начала реакции, наряду с четвертичными солями **6b**, **8b** и **12b**, в реакционной смеси фиксируется свыше 50% несолевого соединения, которое, согласно данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , представляет собой диметиламиноэтиленовое производное **7b**. Его содержание сначала возрастает, а затем начинает уменьшаться, и полностью **7b** исчезает примерно через 3.5–4 ч. Одновременно с этим возрастает количество хиназолиниевых солей **8b**, **12b** и **13b**.

Таким образом, ацетильные замещенные **3a** и **3b**, в отличие от эфиров **2a** и **2b**, образуют смесь солей, обладающих весьма близкими значениями  $R_f$  и одинаковой растворимостью. Поэтому выделить их в индивидуальном виде нам, к сожалению, не удалось, а их наличие среди продуктов реакции подтверждено с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры измерены на спектрометре Specord IR-75 в таблетках КВг. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе Varian Mercury-VX-200 (200 МГц) в растворах ДМСО- $d_6$ . Внутренний стандарт ГМДС. Отнесение изомеров **3a** и **3b** проведено с применением двойного резонанса по подавлению сигнала протонов ацетильной группы. Контроль за ходом реакции и степенью чистоты продуктов реакций осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент хлороформ–метанол, 10:1, а также с помощью спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . Пробу реакционной смеси для анализа предварительно гидролизуют ледяной водой, нейтрализовали и разделяли на водорастворимые и гидрофобные вещества экстракцией бензолом. Исходное соединение **1** синтезировано по методике [14]. Квантово-химические расчеты выполнены полуэмпирическим методом PM3 [15] с полной оптимизацией геометрии.

**Общая методика синтеза этил-4-диметиламино-10-метил-7-оксо-7H-бензо[de]пиразоло[5,1-a]изохинолин-11-карбоксилата (2a) и этил-3-диметиламино-10-метил-7-оксо-7H-бензо[de]пиразоло[5,1-a]изохинолин-11-карбоксилата (2b).** Смесь 5 ммоль аминимида **1**, 4.5 мл (35 ммоль) диэтилового эфира ацетоуксусной кислоты и 0.01 г (0.057 ммоль) *n*-толуолсульфокислоты перемешивают 4 ч в слабом токе аргона при 130 °С. После охлаждения образовавшийся осадок гидразона отфильтровывают, промывают метанолом, водой и сушат. Затем его кипятят 1 ч в 2.5 мл ДМФА с 0.01 г (0.12 ммоль) безводного ацетата натрия. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают метанолом, водой и сушат. Изомеры **2a** и **2b** разделяют с помощью колоночной хроматографии ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , бензол).

**Общая методика синтеза 1-(4-диметиламино-10-метил-7-оксо-7H-бензо[de]пиразоло[5,1-a]изохинолин-11-ил)-1-этанона (3a) и 1-(3-диметиламино-10-метил-7-оксо-7H-бензо[de]пиразоло[5,1-a]изохинолин-11-ил)-1-этанона (3b).** Смесь 5 ммоль аминимида

1, 1.0 мл (10 ммоль) ацетилацетона и 0.012 г (0.68 ммоль) *n*-толуолсульфокислоты кипятят в 5 мл хлорбензола с насадкой Дина–Старка в атмосфере аргона до прекращения выделения воды (50–60 мин). Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают метанолом, водой и сушат. Затем гидразон кипятят 1 ч в 3 мл ДМФА с 0.012 г (0.15 ммоль) безводного ацетата натрия. Осадок отфильтровывают, промывают метанолом, водой и сушат. Изомеры **3a** и **3b** разделяют колоночной хроматографией (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, бензол).

**Общая методика проведения реакции диметиламинозамещенных 2a, 2b, 3a и 3b с комплексом Вильсмайера.** К смеси 1 ммоль пиразола **2a**, **2b**, **3a** или **3b** в 2 мл (26 ммоль) ДМФА при 60 °С прибавляют по каплям 0.37 мл (4 ммоль) POCl<sub>3</sub> в случае эфиров **2a** и **2b** и 0.74 мл (8 ммоль) для соединений **3a** и **3b**. Реакционную смесь перемешивают 3 ч при 100 °С для изомеров **2a** и **3a** или 4 ч для **2b** и **3b**, охлаждают и переносят при перемешивании в небольшое количество льда. Хлориды 13-ацетил-4,6,6,12-тетраметил-9-оксо-4,6,7,9-тетра-гидро-5H-пиразоло[5',1':1,2]изохино[4,5-*gh*]хиназолин-6-ия (**4a**) и 12-ацетил-2,2,4,11-тетраметил-8-оксо-2,3,4,8-тетрагидро-1H-пиразоло[1',5':2,3]изохинолино[4,5-*gh*]хиназолин-2-ия (**4b**), а также смесь солевых продуктов превращения ацетилпроизводных **3a** и **3b** осаждают из водного раствора 2-пропанолом. Хлориды **4a** и **4b** перекристаллизовывают из этанола. Добавлением к водному раствору 0.15 г (1 ммоль) LiPF<sub>6</sub> выделяют кристаллический 13-ацетил-4,6,6,12-тетраметил-9-оксо-4,6,7,9-тетрагидро-5H-пиразоло[5',1':1,2]изохино[4,5-*gh*]хиназолин-6-ийгексафторфосфат **5a**, который очищают колоночной хроматографией (силохром С-120, ацетонитрил).

*Авторы выражают благодарность канд. биол. наук В. И. Мусатову (Институт монокристаллов НАН Украины) за измерение спектров ЯМР<sup>1</sup>H. Работа выполнена при поддержке НАН Украины, грант № 0801051062.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко, *Именные реакции в органической химии*, Химия, Москва, 1976, 115.
2. В. М. Krasovitskii, L. I. Kormilova, I. G. Ermolenko, L. D. Patsenker, V. N. Baumer, *Functional Mater.*, **4**, 280 (1997).
3. Л. Д. Паценкер, И. Г. Ермоленко, Е. Е. Артюхова, Б. М. Красовицкий, *XTC*, 696 (2000).
4. L. D. Patsenker, I. G. Yermolenko, Ye. Ye. Artyukhova, V. N. Baumer, B.M. Krasovitskii, *Tetrahedron*, **56**, 7319 (2000).
5. O. Meth-Cohn, V. Tarnowski, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **31**, 207 (1976).
6. O. Meth-Cohn, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **65**, 1 (1996).
7. Л. Д. Паценкер, *Теор. и эксперим. химия*, **36**, 201 (2000).
8. Б. М. Красовицкий, Л. И. Кормилова, И. Г. Ермоленко, А. с. СССР 1426046; *Б. И.*, № 41–42, 199 (1993).
9. Б. М. Красовицкий, Л. И. Кормилова, И. Г. Ермоленко, Л. Д. Паценкер, В. Н. Баумер, Пат. Украины 29860А; *Бюл. "Промислова власність"*, № 6, Ч. 2, 1.86 (2000).
10. Л. Д. Паценкер, Е. Е. Артюхова, И. Г. Ермоленко, И. А. Боровой, Пат. Украины 42307А, *Бюл. "Промислова власність"*, № 9, 4.74 (2001).
11. Е. Е. Артюхова, Л. Д. Паценкер, В. Н. Баумер, В. И. Мусатов, *ЖОрХ*, **38**, 1273 (2002).
12. H. Troster, US Pat. 3920662; *Chem. Abstr.*, **81**, 137586 (1974).
13. C. M. Marson, P. R. Giles, *Synthesis Using Vilsmeier Reagents*, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 1994.
14. В. Н. Вострова, Дис. канд. хим. наук, Москва, 1984.
15. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 209 (1989).

*Институт монокристаллов НАН Украины,  
Харьков 61001  
e-mail: patsenker@isc.kharkov.com*

*Поступило в редакцию 15.10.2002*