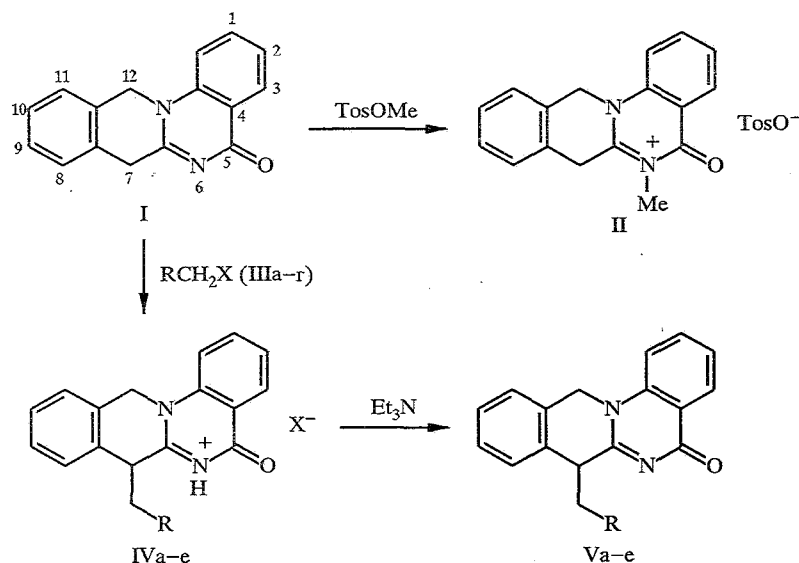


НОВЫЕ ДАННЫЕ О НАПРАВЛЕНИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ 5-ОКСО-7,12-ДИГИДРО-5Н-ИЗОХИНО[2,3-*a*]ХИНАЗОЛИНА

Ранее [1] сообщалось, что алкилирование метилтозилатом 5-оксо-7,12-дигидроизохино[2,3-*a*]хиназолина (I) протекает по атому азота N(6) с образованием четвертичной соли II. Оказалось, что такое направление алкилирования соединения I не является единственно возможным и определяется в основном природой алкилирующего агента. Мы обнаружили, что сплавление изохинохиназолина I с различными бензилгалогенидами IIIа—г при 100...120 °С приводит с выходами 50...85% к продуктам C(7)-алкилирования — соответствующим гидрогалогенидам 7-бензил-5-оксо-7,12-дигидроизохино[2,3-*a*]хиназолинов IV с $T_{пл}$ 138...140 (IVа), 160...161 (IVб), 191,5...193 (IVв) и 233...235 °С (IVг). По этому же положению протекает алкилирование изохинохиназолина I α -бром-ацетофенонами IIIд,е, проведенное нагреванием исходных веществ в ацетонитриле и приводящее к гидробромидам IVд (T_{пл} 205...207 °С) и IVе (T_{пл} 176...178 °С). Действием на соли IV триэтиламина получены свободные основания V с T_{пл} 181,5...183 (Va), 172...173 (Vб), 201...202 (Vв), 196,5...199 (Vг), 187,5...188 (Vд), 220...221 °С (Ve).



III—V а R = C₆H₅, X = Cl, б R = C₆H₄Cl-4, X = Cl, в R = C₆H₄NO₂-3, X = Cl, г R = C₆H₄CH₃-2,
 X = Br, д R = COC₆H₅, X = Br, е R = COC₆H₄Br-4, X = Br

В спектрах ПМР (CF₃CO₂D) солей IV, идентичных со спектрами оснований V в том же растворителе, наблюдаются однопротонный сигнал в области 4,86...4,97 и двухпротонный — в области 3,59...3,62 м. д. протонов фрагмента C(7)H—CH₂—R, взаимодействующих между собой с вицинальной КССВ 7 Гц. В случае соединений IVб,г они проявляются в виде A₂X-, в остальных — в виде АВХ-спиновых систем с геминальной КССВ 14 Гц. Подобно протонам метиленовой группы C(7)H₂ в соединении I [1] метинный протон 7-Н в соединениях IV, V способен обмениваться на дейтерий: в спектрах растворов, зарегистрированных через сутки после их приготовления, отсутствует мультиплет этого протона, что сопровождается соответствующим изменением в мультиплетности сигналов протонов метиленовой группы 7-CH₂R. Молекулярная асимметрия структуры этих соединений приводит к диастереотопности протонов при C(12), проявляющихся в спектрах в виде двух дублетов с геминальной КССВ 16 Гц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кисель В. М., Ковтуненко В. А., Туров А. В., Тылтин А. К., Бабичев Ф. С. // ХГС. — 1991. — № 3. — С. 389.

В. М. Кисель, Л. М. Потиха, В. А. Ковтуненко

Киевский университет им. Тараса Шевченко,
Киев 252017

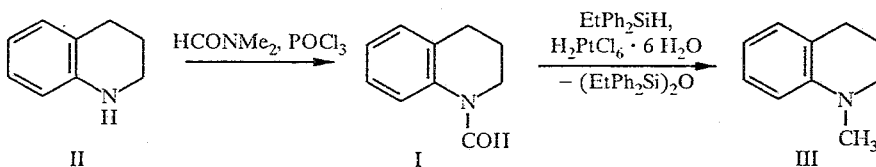
Поступило в редакцию 14.02.95

ХГС. — 1995. — № 3. — С. 423

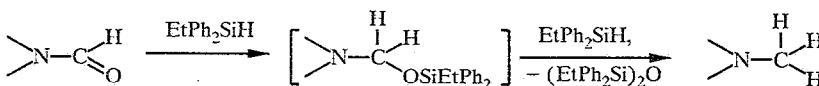
ВОССТАНОВЛЕНИЕ 1-ФОРМИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА
ЭТИЛДИФЕНИЛСИЛАНОМ

1-Формил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (I) является ценным интермедиатом в синтезе алкалоидов и других терапевтических средств [1]. В литературе описаны способы получения соединения I восстановлением хинолина смесью муравьиная кислота—формиат натрия [2], формамид—муравьиная кислота [2] или муравьиной кислотой в присутствии низших алкиловых эфиров (или ацетона) в жестких условиях [1]. В других случаях проводилась обработка хинолина газообразной муравьиной кислотой [3] или последовательно муравьиной кислотой и метилформиатом [4]. Йодистый метилхинолиний также восстанавливается до соединения I под действием муравьиной кислоты в присутствии формиата натрия или триэтиламина [5].

Нами обнаружено, что соединение I легко получается ацилированием 1,2,3,4-тетрагидрохинолина (II) диметилформиатом по реакции Вильсмейера в присутствии хлорокси фосфора при 60 °С. Выход продукта достигает 76%.



При взаимодействии полученного амида I с этилдифенилсиланом в присутствии платинохлористоводородной кислоты вместо ожидаемого продукта присоединения — силосиметилamina [6] — получен продукт гидридного восстановления — 1-метилтетрагидрохинолин III.



При соотношении компонентов реакционной смеси альдегид : силан = 1 : 2 моль/моль и температуре 125 °С выход соединения III составляет ~50%.

Спектр ПМР снят на приборе Bruker WH-90/DS (внутренний стандарт TMS). Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре MS-50 или хромато-масс-спектрометре MS-25 (70 эВ) фирмы Kratos.