

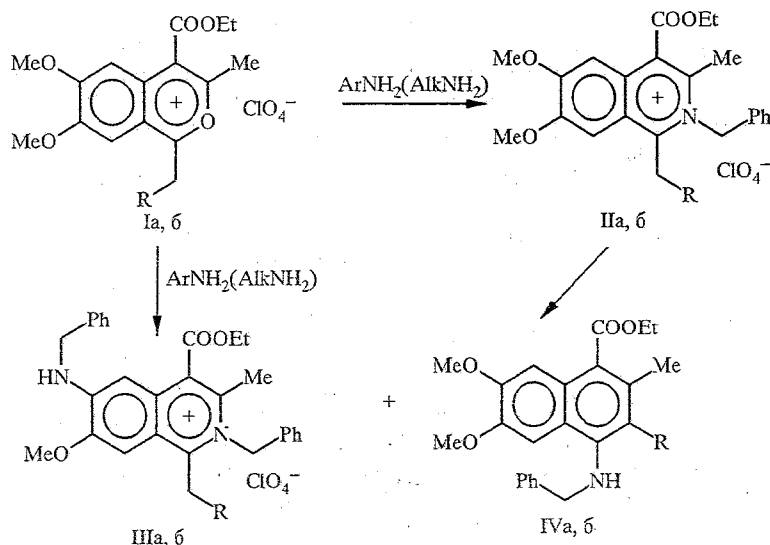
С. Л. Богза, Ю. А. Николокин, М. Ю. Зубрицкий,
В. И. Дуленко

**ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЕ СОЛИ БЕНЗО[с]ПИРИЛИЯ.
ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-ЭТОКСИКАРБОНИЛБЕНЗО[с]ПИРИЛИЕВЫХ
СОЛЕЙ В РЕАКЦИИ С БЕНЗИЛАМИНОМ**

Показано, что реакции солей бензо[с]пирилия, содержащих акцепторный заместитель в положении 4, с бензиламином протекают через промежуточное образование N-бензилизохинолиниевых солей, которые затем трансформируются в катионы 2-бензил-6-бензиламиноизохинолиния и производные нафтиламинов.

Известные к настоящему времени виды взаимодействия катионов бензо[с]пирилия с первичными аминами и соединениями, содержащими группу NH, можно свести к трем типам превращений, из которых наиболее полно изучено превращение бензо[с]пирилиевых солей в N-замещенные соли изохинолиния [1]. Известна также рециклизация бензо[с]пирилиевого катиона в производные 1-нафтиламинов [2, 3], более характерная для вторичных аминов [1]. Третий тип превращений, описанный в работе [4], обнаружен нами при изучении реакций функционально замещенных солей бензо[с]пирилия с гидразином. Было установлено, что при взаимодействии перхлората 1,3-диметил-4-циано-6,7-диметилоксибензо[с]пирилия с избытком гидразина рециклизация оксониевого катиона по схеме ANRORC [5] сопровождается замещением метоксигруппы в положении 6 остатком гидразина и приводит к соли 1,3-диметил-2-амино-4-циано-6-гидразино-7-метоксиизохинолиния.

Продолжая изучение реакций катиона бензо[с]пирилия с функциональными заместителями в положении 4, мы установили [6], что реакция солей 4-этоксикарбонилбензо[с]пирилия Ia, б с первичными аминами, при избытке реагента, зависит от основности амина и может протекать с образованием как N-замещенных изохинолиниевых солей, так и производных 1-нафтиламина, причем оба направления рециклизации отличаются селективностью и высокими выходами.



I-IV a R = H, б R = Me

Характеристики соединений II—IV, VII, VIII

| Соединение | Брутто-формула | $T_{пл}$, °C | Выход, % |
|------------|------------------------|-------------------|----------|
| IIa | $C_{23}H_{26}ClNO_8$ | 233...235 (разл.) | 77 |
| IIб | $C_{24}H_{28}ClNO_8$ | 227...229 (разл.) | 69 |
| IIIa | $C_{29}H_{31}ClN_2O_7$ | 254...256 (разл.) | 41 |
| IIIб | $C_{30}H_{33}ClN_2O_7$ | 245...247 (разл.) | 43 |
| IVa | $C_{23}H_{25}NO_4$ | 113...115 | 80 |
| IVб | $C_{24}H_{27}NO_4$ | 106...108 | 77 |
| VII | $C_{21}H_{21}ClN_2O_6$ | 220...222 (разл.) | 80 |
| VIII | $C_{27}H_{26}ClN_3O_5$ | 237...238 (разл.) | 74 |

В настоящей публикации представлены результаты исследования превращений 4-этоксикарбонилбензо[с]пирилиевых солей Ia,б в присутствии бензиламина, основность которого занимает промежуточное положение между основностью ароматических и алифатических аминов. Мы установили, что в зависимости от условий проведения реакции рециклизация солей бензо[с]пирилия Ia,б может протекать по всем трем известным направлениям. При взаимодействии перхлоратов Ia,б с эквимольным количеством бензиламина на холоду легко и с высокими выходами образуются соответствующие соли 2-бензилизохинолиния IIa,б.

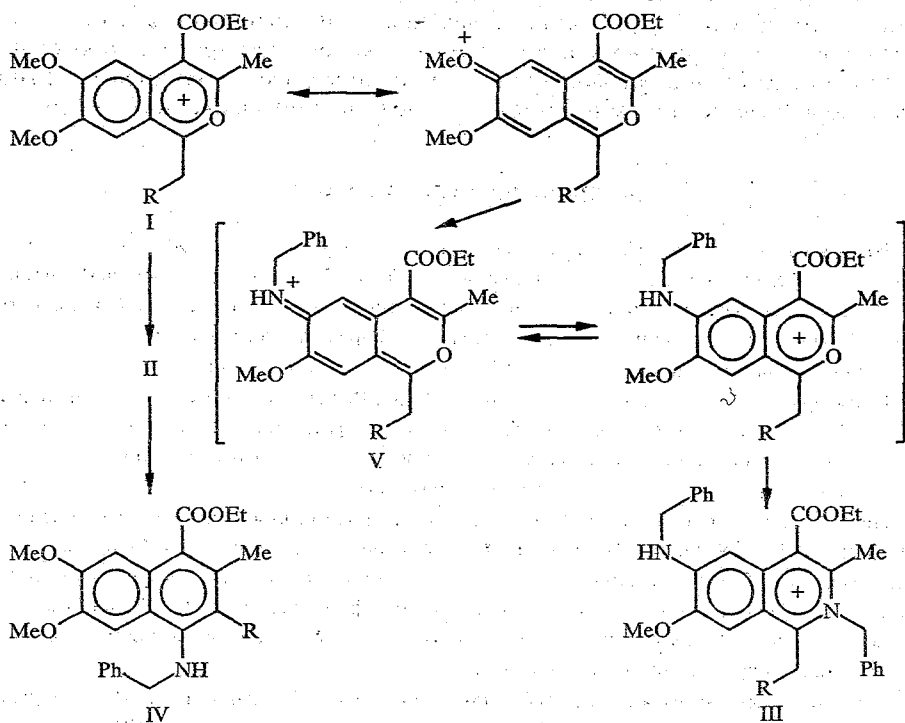
Таблица 2

Спектральные характеристики соединений II—IV, VII, VIII

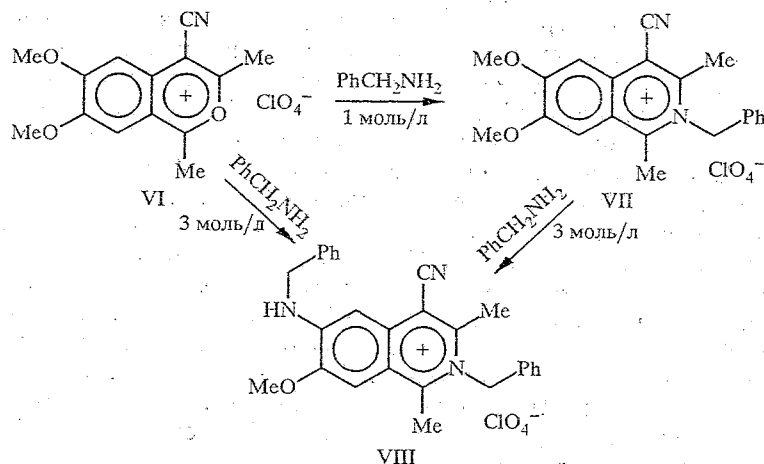
| Соединение | ИК спектр, ν , $см^{-1}$ | Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. |
|------------|------------------------------|---|
| IIa | 1745, 1620, 1100 | 1,50 (3H, т, CH_3), 2,80 (3H, с, CH_3), 3, 23 (3H, с, CH_3), 4,16 (6H, с, 2 OCH_3), 4,80 (2H, к, CH_2), 6,05 (2H, с, CH_2), 7,10 (1H, с, H аром.), 7,13...7,50 (5H, м, H аром.), 7,83 (1H, с, H аром.) |
| IIб | 1750, 1625, 1100 | 1,43 (3H, т, CH_3), 1,57 (3H, т, CH_3), 2,97 (3H, с, CH_3), 3,23 (2H, к, CH_2), 4,23 (6H, с, 2 OCH_3), 4,70 (2H, к, CH_2), 5,97 (2H, с, CH_2), 6,87...7,40 (6H, т, H аром.), 7,73 (1H, с, H аром.) |
| IIIa | 3350, 1745, 1625, 1100 | 1,21 (3H, т, CH_3), 2,53 (3H, с, CH_3), 3,07 (3H, с, CH_3), 3,50 (2H, с, CH_2), 4,10 (3H, с, OCH_3), 4,39 (2H, к, CH_2), 5,97 (2H, с, CH_2), 7,20...7,43 (11H, м, H аром.), 7,83 (1H, с, H аром.) |
| IIIб | 3300, 1740, 1625, 1090 | 1,37 (3H, т, CH_3), 1,50 (3H, т, CH_3), 2,70 (3H, с, CH_3), 3,53 (2H, с, CH_2), 4,17 (3H, с, OCH_3), 4,57 (2H, к, CH_2), 4,77 (2H, к, CH_2), 5,90 (2H, с, CH_2), 6,90...7,43 (11H, м, H аром.), 7,70 (1H, с, H аром.) |
| IVa | 3415, 1700 | 1,37 (3H, т, CH_3), 2,30 (3H, с, CH_3), 3,82 (3H, с, OCH_3), 3,90 (3H, с, OCH_3), 4,35 (2H, к, CH_2), 4,52 (2H, с, CH_2), 6,25 (1H, с, NH), 7,12...7,37 (7H, м, H аром.), 7,70 (1H, с, H аром.) |
| IVб | 3410, 1700 | 1,53 (3H, т, CH_3), 2,13 (3H, с, CH_3), 2,33 (3H, с, CH), 3,93 (3H, с, OCH_3), 4,00 (3H, с, OCH_3), 4,70 (2H, к, CH_2), 4,90 (2H, с, CH_2), 6,31 (1H, с, NH), 7,10...7,40 (7H, м, H аром.) |
| VII | 2225, 1620, 1100 | 3,10 (3H, с, CH_3), 3,27 (3H, с, CH_3), 4,20 (3H, с, OCH_3), 4,30 (3H, с, OCH_3), 6,03 (3H, с, CH_2), 7,10...7,56 (5H, м, H аром.), 7,66 (1H, с, H аром.), 7,83 (1H, с, H аром.) |
| VIII | 3320, 2230, 1605, 1100 | 2,83 (3H, с, CH_3), 2,95 (3H, с, CH_3), 3,97 (6H, с, 2 OCH_3), 4,55 (2H, с, CH_2), 5,63 (2H, с, CH_2), 6,60 (1H, с, H аром.), 6,77...7,27 (11H, м, H аром.) |

При нагревании солей Ia,б с избытком бензиламина образуются два соединения — перхлораты 2-бензил-6-бензиламиноизохинолиния IIIa,б, а также N-бензил-1-(4-этоксикарбонил)нафтиламины IVa,б, аналогичные нафтиламинам. Соединения III и IV были выделены с практически равными выходами при суммарном выходе продуктов реакции около 80%. Спектрально-аналитические характеристики перхлоратов II, III и нафтиламинов IV, представленные в табл. 1 и 2, соответствуют предложенным для них структурам. Реакция рециклизации в производные 1-нафтиламина [7, 8], а также замены 6-алкоксигруппы [9, 10] хорошо известны для N-замещенных катионов изохинолиния. Поэтому естественным было предположить, что при взаимодействии солей Ia,б с избытком бензиламина одно из направлений реакции включает в себя промежуточное образование катиона N-бензилизохинолиния II.

Мы нашли, что нагревание солей IIa,б с бензиламинем приводит к образованию только нафтиламинов IVa,б, выделенных с выходами 77% и 80% соответственно. Следовательно, катионы изохинолиния II являются интермедиатами процесса образования соединений IV, а образование солей 2-бензил-6-бензиламиноизохинолиния типа III обусловлено реализацией другого направления взаимодействия катионов 4-этоксикарбонилбензо[с]пирилия с бензиламинем. Вероятно, наличие сложноэфирного заместителя в положении 4 катиона бензо[с]пирилия уравнивает активность реакционных центров при атомах C(1) и C(6) и обеспечивает, при наличии избытка реагента, равновероятное присоединение молекулы амина как в положение 1, так и в положение 6 катиона бензо[с]пирилия на первой стадии реакции. В этом случае возможно образование в реакционной смеси двух интермедиатов — катиона изохинолиния IV и 6-бензиламинобензо[с]пирана V, из которых катион II претерпевает рециклизацию по типу реакции Коста—Сагитуллина [7], а в соединении V происходит ANRORC - превращение пиранового цикла.



В пользу предлагаемой схемы превращения свидетельствуют и равные выходы конечных продуктов реакции. Важным, по нашему мнению, является то, что реализация двух каналов реакции обнаружена только в случае рециклизации перхлоратов 4-этоксикарбонилбензо[с]пирилия бензиламином, что является прямым следствием специфичности субстрата и реагента. Необходимо также отметить, что характер превращения зависит от типа акцептора в положении 4 бензо[с]пирилиевого катиона, что хорошо иллюстрируется реакцией перхлората 1,3-диметил-4-циано-бензо[с]пирилия VI с бензиламином. В этом случае катион N-бензил-4-цианоизохинолиния VII является интермедиатом соли 2-бензил-4-циано-6-бензиламиноизохинолиния VIII, причем производные нафтиламина в реакционной смеси не обнаружены.



Изложенные в настоящей публикации экспериментальные данные и результаты наших предыдущих исследований позволяют сделать вывод, что реакции солей бензо[с]пирилия, содержащих акцепторный заместитель в положении 4, с первичными аминами и гидразином, как правило, протекают через промежуточное образование N-замещенных изохинолиниевых катионов, а конечные продукты реакции есть следствие превращения последних.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны в вазелиновом масле на приборе UR-20, спектры ЯМР ^1H — на спектрометре Tesla BS-467 (60 МГц), внутренний стандарт ТМС. Спектры нафтиламина IVa,б записаны в дейтерохлороформе, остальных соединений — в трифторуксусной кислоте. Характеристики и спектральные данные синтезированных соединений представлены в табл. 1 и 2.

Данные элементного анализа на С, Н, Cl, N соответствуют вычисленным.

Перхлораты 2-бензил-7,8-диметоксиизохинолиния II, VII. К раствору 5 ммоль первичного амина в 10 мл пропанола-2 прибавляют 5,5 ммоль перхлората Ia,б или VIII и перемешивают несколько часов при комнатной температуре. Реакционную смесь разбавляют эфиром, перхлорат изохинолиния отфильтровывают, промывают эфиром и сушат.

Перхлораты 1-алкил-2-бензил-3-метил-4-этоксикарбонил-6-бензиламино-7-метоксиизохинолиния (III) и N-бензил-2-R-3-метил-4-этоксикарбонил-6,7-диметокси-1-нафтиламины (IV). К раствору 25 ммоль бензиламина в 50 мл этанола прибавляют 5 ммоль перхлората Ia,б и кипятят 6...7 ч. Реакционную смесь выливают в 100 мл эфира, перхлорат V отфильтровывают, промывают эфиром. Фильтрат промывают 25 мл воды, сушат сульфатом магния и упаривают. Нафтиламины VI кристаллизуют из пропанола-2.

N-Бензил-2-R-3-метил-4-этоксикарбонил-6,7-диметокси-1-нафтиламины (IV) и перхлорат 1,3-диметил-2-бензил-4-циано-6-бензиламино-7-метоксиизохинолиния (VIII) получены также из перхлоратов изохинолиния VIa,б и IX по этой же методике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuznetsov E. V., Shcherbakova I. V., Balaban A. T.* // *Adv. Heterocycl. Chem.* — 1988. — Vol. 50. — P. 158.
2. *Кузнецов Е. В., Дорофеев Г. Н.* // *ХГС.* — 1971. — № 10. — С. 1437.
3. *Щербакова И. В., Дорофеев Г. Н., Кузнецов Е. В.* // *ХГС.* — 1981. — № 3. — С. 313.
4. *Богза С. Л., Николокин Ю. А.* // *ХГС.* — 1993. — № 11. — С. 1475.
5. *Plas H. C. van der* // *Acc. Chem. Res.* — 1978. — Vol. 11. — P. 462.
6. *Богза С. Л., Зубрицкий М. Ю., Дуленко В. И.* // *ХГС.* — 1994. — № 9. — С. 1222.
7. *Геренин В. И., Юдин Л. Г., Сагитуллин Р. С., Торочешников В. Н., Дуленко В. И., Николокин Ю. А., Кост А. Н.* // *ХГС.* — 1983. — № 1. — С. 73.
8. *Sagitullin R. S* // *Tetrahedron.* — 1983. — Vol. 39. — P. 1207.
9. *Beaumont D., Waigh R.* // *Chem. and Ind.* — 1980. — N 7. — P. 291.
10. *Naruto S., Mizuta H., Nakano J., Nishimura H.* // *Tetrah. Lett.* — 1976. — N 19. — P. 1595.

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

Поступило в редакцию 20.02.95