

В. М. Кисиль, Л. М. Потиха, Р. М. Гуцул, В. А. Ковтуненко,
А. В. Туров

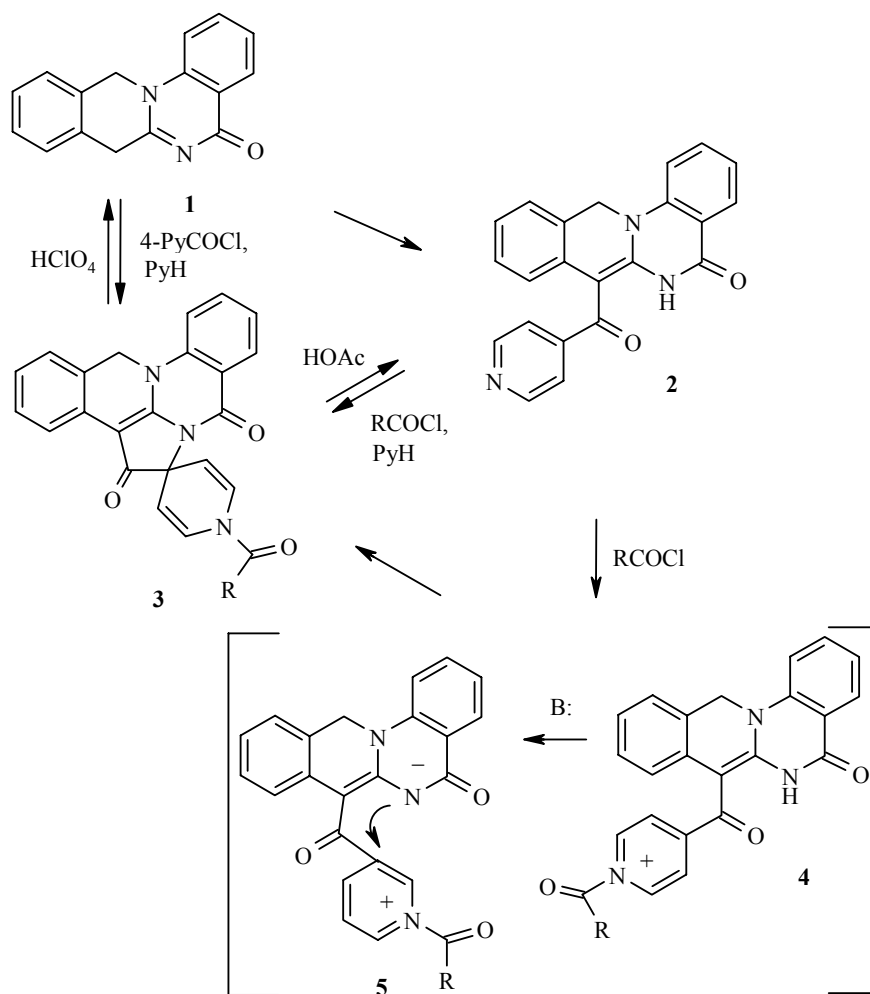
КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ИЗОХИНОЛИНЫ.
19.* СИНТЕЗ 1'-R-СПИРО[6*a*,11*b*-ДИАЗАБЕНЗ[*e*]АЦЕАНТРИЛЕН-
6(7Н),4'(1'Н)-ПИРИДИН]-5,7(12Н)-ДИОНОВ

При ацилировании 7-изоникотиноил-6,12-дигидро-5Н-изохино[2,3-*a*]хиназолин-5-она или его алкилировании с последующей обработкой органическими основаниями происходит спироциклизация с образованием производных новой гетероциклической системы — 1'-ацил- и 1'-алкилспиро[7Н,12Н-6*a*,11*b*-диазабензо[*e*]ацеантрилен-6(5Н),4'(1'Н)-пиридин]-5,7-дионов. Изучены спектральные свойства синтезированных спиранов. Показано, что 7-никотиноил-6,12-дигидро-5Н-изохино[2,3-*a*]хиназолин-5-он не вступает в аналогичную реакцию повторного ацилирования, а обработка его четвертичной соли основаниями приводит к сложной смеси не идентифицированных продуктов.

Ключевые слова: изохинолин, конденсированные изохинолины, спиропиридины, спиросоединения, изоникотиноилирование, спироциклизация.

Ранее [1, 2] нами было изучено ацилирование 7,12-дигидро-5Н-изохино[2,3-*a*]хиназолин-5-она (**1**) (галоген)ангидридами карбоновых кислот, приводящее к 7-ацил-6,12-дигидро-5Н-изохино[2,3-*a*]хиназолин-5-онам, в том числе, исходя из изоникотиноилхлорида, к 7-изоникотиноил-6,12-дигидро-5Н-изохино[2,3-*a*]хиназолин-5-ону (**2**). Настоящая работа (см. также наше краткое сообщение [3]) посвящена неожиданному свойству этого соединения, проявившемуся в его способности подвергаться дальнейшему ацилированию в присутствии избытка изоникотиноилхлорида. Поскольку в ряду прочих ацилпроизводных этим свойством обладал только продукт изоникотиноилирования **2**, логично было предположить, что оно обусловлено наличием дополнительного нуклеофильного центра – атома азота изоникотиноильного остатка в структуре **2**. На основании спектральных характеристик (см. ниже) продукта повторного ацилирования соединения **2**, полученного также ацилированием изохинохиназолонa **1** двукратным избытком изоникотиноилхлорида, а также выявленных в литературе данных [4–6] по поведению различных енаминов в условиях ацилирования избытком изоникотиноилхлорида, этому соединению приписано строение 1'-изоникотиноилспиро[7Н,12Н-6*a*,11*b*-диазабензо[*e*]ацеантрилен-6(5Н),4'(1'Н)-пиридин]-5,7-диона (**3a**). Его образование можно представить как результат последовательного депротонирования первоначально образующейся ацилпиридиниевой соли **4** под действием основания, и дальнейшей внутримолекулярной атаки анионного центра по электронодефицитному γ -положению пиридиниевого цикла в промежуточном цвиттерине **5**.

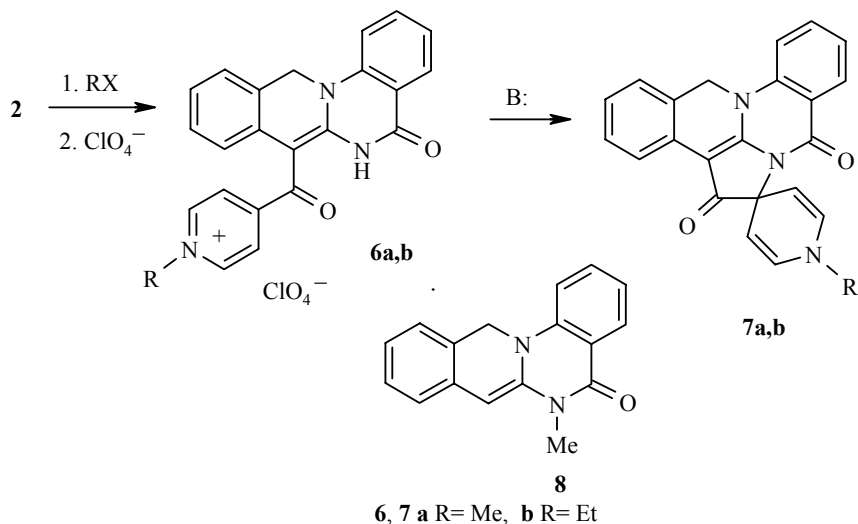
* Сообщение 18 см. [1].



3 a R= Py-4, b R= Me, c R= C₆H₄OMe-4, d R= C₆H₄F-4

Аналогичная спироциклизация оказалась возможной при действии других, кроме изоникотиноилхлорида, ацилирующих агентов, что показано нами на примерах синтеза 1'-ацетил-, 1'-(4-метоксибензоил)- и 1'-(4-фторбензоил)спиро[7Н,12Н-6а,11b-диазабензо[е]ацеантрилен-6(5Н),4'(1'Н)-пиридин]-5,7-дионов **3b–d** ацилированием изоникотиноильного производного **2** соответствующими хлорангидридами в среде безводного пиридина. Кроме того, предложенную последовательность превращений в обсуждаемой спироциклизации подтверждают также данные, полученные при алкилировании соединения **2** метилтозилатом и этилиодидом. При нагревании растворов этих алкилирующих агентов с изохинохинозолоном **2** в ацетонитриле происходит кватернизация последнего по атому азота пиридинового цикла с образованием солей 1-метил- и 1-этил-4-[(5-оксо-6,12-дигидро-5Н-изохино[2,3-а]хиназолин-7-ил)карбонил]пиридиния **6a,b**, охарактеризованных в виде перхлоратов. На такое строение продуктов реакции указывает значительный (на 0.5–0.7 м. д.) слабopольный сдвиг сигналов α- и β-пиридиновых протонов в их спектрах ЯМР ¹Н, наблюдаемых в виде дублетов с КССВ 6.5 Гц, по

сравнению с сигналами соответствующих протонов исходного соединения **2**. Также смещенными, но только в сильные поля, оказались сигналы протона при атоме N₍₆₎, участвующего во внутримолекулярной водородной связи. Это смещение обусловлено электроотрицательным влиянием пиридинового ядра на карбонильную группу, и, как следствие этого – ослаблением Н-связи хелатного типа.



Окрашенные в красно-оранжевый цвет соли **6** при обработке триэтиламиноом их пиридиновых растворов с последующим осаждением водой превращаются в бледно-желтые соединения несолевого строения, на что указывает отсутствие аниона, по данным элементного анализа и ИК спектров. В спектрах ЯМР ¹H этих соединений (табл. 1) отсутствует сигнал протона, обменивающегося с D₂O, при атоме N₍₆₎ и слабополюсные сигналы пиридинового цикла. Вместе с тем, наблюдаются два двух-протонных дублета в сильнополюсной области с *J* = 7.6 (**7a**) и *J* = 7.2 Гц (**7b**), характерными для *цис*-олефиновых протонов [7], а сигналы алкильных заместителей при пиридиновом атоме азота смещены в сильные поля, что дает основания приписать полученным продуктам строение 1'-метил- и 1'-этилспиро[7H,12H-6a,11b-диазабензо[е]ацеантрилен-6(5H),4'(1'H)-пиридин]-5,7-дионов **7a,b**.

Аналогичная картина наблюдается в спектрах ЯМР ¹H ацилзамещенных спиропиридинов **3** с тем отличием, что ацильная группа вызывает слабополюсный сдвиг дублетов α-дигидропиридиновых протонов в область ароматического поглощения. Это затрудняет их наблюдение, однако положение этих сигналов (в области 7.2–7.5 м. д.) устанавливается по изменению мультиплетности в условиях эксперимента по двойному резонансу при облучении на частоте резонанса β-протонов. Кроме того, в спектре 1-ацетилпроизводного **3b** при насыщении в условиях эксперимента по ЯЭО на частотах резонанса протонов группы 1-COCH₃ и β-пиридиновых протонов интегральная интенсивность сигнала α-пиридиновых протонов увеличивается на 37 и 22% соответственно. Особенностью спектров ацилспиропиридинов **3** оказалось влияние природы радикала R на картину поглощения протонов дигидро- пиридинового

фрагмента. В спектрах 1'-изоникотиноил- и 1'-ацетил-производных **3a,b**, зарегистрированных при 25 °С наблюдаются уширенный мультиплет при 5.02 м. д. (**3a**) и два уширенных мультиплета β-пиридиновых протонов при 5.00 и 4.92 м. д. (**3b**), а резонанс α-пиридиновых протонов – в виде двух плохо разрешенных мультиплетов с большей разницей в химических сдвигах (табл. 1). При повышении температуры растворов происходит коалесценция сигналов β-пиридиновых протонов, и при 80 °С их резонанс наблюдается в виде дублетов с КССВ 6.8 (**3a**) и 7.6 Гц (**3b**), а сигналы α-пиридиновых протонов – в виде уширенных мультиплетов. Аналогичное наблюдение в спектрах структурно подобных объектов описано ранее в работах [4, 5], и мы согласны с их авторами, что такая картина обусловлена в основном динамическим равновесием между заторможенными конформациями ацильного остатка за счет затрудненности вращения вокруг связи С–N амидного типа. Тем не менее, мы не исключаем также возможность вклада затрудненных конформационных превращений дигидропиридинового цикла.

Заторможенность конформационных превращений дигидропиридинового цикла и вращения вокруг амидной связи С–N приводит также и к расщеплению сигналов α- и β-атомов углерода в спектрах ЯМР ¹³С соединений **3a,b**, зарегистрированных при 25 °С: С_α (129.06, 125.58 м. д.) и С_β (105.40, 103.85 м. д.) в спектре **3b**, С_α (ушир., 128.0 м. д.) и С_β (ушир., 105.7 м. д.) в спектре **3a** (табл. 2). Сигнал при 68 м. д. с малой интенсивностью отнесен к резонансу спиро-углеродов, а более интенсивные при 49 и 88 м. д. – к резонансу С₍₁₂₎ и С_(4b), соответственно, на основании сравнения этих спектров со спектром структурно близкого соединения 6-метил-5,6-дигидро-12Н-изохино[2,3-*a*]хиназолин-5-она (**8**) [2] и исходного изоникотиноилпроизводного **2**, в которых соответствующие сигналы наблюдаются при 48 (С₍₁₂₎) и 82–94 м. д. (С₍₇₎, табл. 2).

В ИК спектрах спиропиридинов **3, 7** наблюдается сложный набор сильных полос в области 1650–1680 см⁻¹, отвечающих, очевидно, валентным колебаниям групп С=О и С=C.

Масс-спектры всех спиропиридинов характеризуются наличием пика молекулярного иона с теоретически ожидаемым значением *m/z*. Его интенсивность для соединений **7** достигает 100%. В случае N-ацилспиропиридинов **3**, как следовало ожидать [8], наиболее интенсивные пики соответствуют осколочным ионам [R'CO]⁺ и [M-R'CO]⁺, а в спектре изоникотиноилпроизводного **3a**, кроме этого, иона пиридиния (81%). В спектре ацетилспиропиридина **3b** наиболее интенсивный пик (100%) соответствует осколочному иону, образуемому в результате характерной для ацетилпроизводных перегруппировки с выбросом молекулы кетена. В спектрах алкилспиропиридинов **7a,b** обнаружены сигналы осколочных ионов, образовавшихся вследствие α,β-расщепления по отношению к пиридиновому атому азота ([M-H]⁺ с интенсивностью 46 и 56% соответственно) и расщеплением по связи R-N ([M-R]⁺). Интенсивные сигналы (46–47%) с *m/z* 93 (**7a**) и 107 (**7b**) отнесены к сигналам алкилпиридиниевых ион-радикалов.

Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики соединений 3a–d, 7a,b

Со- еди- не- ние	ИК спек- тры, $\nu_{C=O}$, см ⁻¹	Спектры ЯМР ¹ H, δ , м. д. (J, Гц)												
		6a,11b-Диазабензо[e]ацеантриленовый фрагмент								Дигидропиридиновый фрагмент				
		H-4, 1H, д	H-8, 1H, д	H-10, 1H, т	H-11, 1H, д	H-9, 1H, т	H-1, H-2, 2H, м	H-3, 1H, т	C ₍₁₃₎ H ₂ , 2H, с	H-2', H-6', 2H, д	H-3', H-5', 2H, д	1'-R		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		
3a	1700, 1660	8.08 (³ J = 7.2)	7.97 (³ J = 7.2)	7.84 (³ J = 8.0)	7.56* (3H, м)	7.40 (2H, м, H-9, H _A -2',6')	7.26–7.20 (3H, м, H-1,2, H _B -2',6')	7.11 (³ J = 7.2)	5.41	–** (7.25 (м, 80 °C))	5.02 (м), (5.10 (д, ³ J = 6.8, 80 °C))	8.77 (2H, д, ³ J = 5.2, H-2",6"), 7.56 (3H, м, H-11,3",5")		
3b	1700, 1665	8.04 (³ J = 7.2)	7.98 (³ J = 7.6)	7.85 (³ J = 8.0)	7.57 (³ J = 8.2)	7.40 (³ J = 7.6)	7.27–7.25	7.13 (³ J = 7.2)	5.41	7.51 (1H, м, H _A), 7.34 (1H, м, H _B) [7.43 (м, 80 °C)]	5.00 (1H, м, H _A), 4.92 (1H, м, H _B) [4.96 (д, ³ J = 7.6, 80 °C)]	2.36 (3H, с, CH ₃)		
3c	1700, 1667	8.08 (³ J = 7.2)	7.96 (³ J = 7.6)	7.87 (³ J = 8.0)	7.57 (³ J = 8.0)	7.50 (³ J = 7.6)	7.28–7.23	7.13* (3H, м.)	5.41	7.33 (³ J = 8.0)	5.01 (³ J = 8.0)	7.62 (2H, д, ³ J = 8.0, H-2",6"), 7.13 (3H, м, H-3,3",5"), 3.85 (OCH ₃)		
3d	1700, 1665	8.07 (³ J = 7.2)	7.97 (³ J = 8.4)	7.88 (³ J = 7.6)	7.58 (³ J = 7.6)	7.43* (3H, м)	7.28–7.23	7.13 (³ J = 7.2)	5.41	7.32, (2H, м)	5.06 (³ J = 8.0)	7.71 (2H, м., H-2",6"), 7.43 (3H, м, H-9,3",5")		
7a	1690	8.03 (³ J = 8.0)	7.79 (³ J = 8.0)	7.52 (³ J = 8.0)	7.35 (³ J = 8.0)	7.23	7.08 (³ J = 7.6)	5.39	6.51 (³ J = 7.6)	4.28 (³ J = 7.6)	3.26 (3H, с, CH ₃)			
7b	1700	8.04 (³ J = 7.6)	7.78 (³ J = 7.6)	7.51 (³ J = 8.0)	7.35 (³ J = 7.6)	7.22	7.07 (³ J = 7.6)	5.39	6.56 (³ J = 7.2)	4.27 (³ J = 7.2)	3.47 (2H, к, ³ J = 7.5, CH ₂), 1.31 (3H, т, ³ J = 7.5, CH ₃)			

* Наложение сигналов, см. колонку 13.

** Наложение сигналов, см. колонки 7, 8.

Таблица 2

Спектры ЯМР ^{13}C соединений 3a–d

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц)											
	6a,11b-Диазабензо[е]ацеантриленовый фрагмент							Дигидропиридиновый фрагмент				
	$\text{C}_{(5)}$	$\text{C}_{(11\text{e})}$	$\text{C}_{(7)}$	$\text{C}_{(11\text{a})}$	$\text{C}_{(1)}\text{--}\text{C}_{(4\text{a})}$, $\text{C}_{(7\text{a})}\text{--}\text{C}_{(11)}$	$\text{C}_{(12\text{a})}$	$\text{C}_{(4\text{b})}$	$\text{C}_{(12)}$	$\text{C}_{(2')}$, $\text{C}_{(6')}$	$\text{C}_{(3')}$, $\text{C}_{(5')}$	$\text{C}_{(4')}$ ($\text{C}_{(6')}$)	1'-R
3a	187.64	157.70	155.53	140.04	135.94, 128.49, 127.94, 127.61, 126.36, 125.74, 125.06, 124.76, 121.68, 114.88	118.90	88.32	49.30	128.00 уш.	105.70 уш.	67.60	165.88 (C=O), 151.14 ($\text{C}_{(2',6')}$) 141.22 ($\text{C}_{(4')}$), 122.70 ($\text{C}_{(3',5')}$)
3b	188.22	157.67	155.57	140.03	135.87, 128.45, 127.84, 126.48, 125.68, 124.99, 124.89, 121.68, 114.83	119.09	88.27	49.26	129.06, 125.58	105.40, 103.85	68.03	167.81 (C=O), 22.09 (CH_3)
3c	188.29	157.62	155.64	140.01	135.88, 128.45, 127.97, 127.79, 126.47, 125.68, 125.00, 124.87, 121.68, 114.79	119.07	88.06	49.28	129.05	104.43	68.06	167.60 (C=O), 162.60 ($\text{C}_{(4')}$), 131.62 ($\text{C}_{(2',6')}$), 125.35 ($\text{C}_{(1'')}$), 114.79 ($\text{C}_{(3',5')}$), 56.18 (OCH_3)
3d	188.04	157.65	155.65	140.02	135.90, 128.44, 127.95, 127.75, 126.48, 125.71, 125.01, 124.88, 121.68, 114.84	119.05	88.40	49.29	128.62	105.21	67.84	166.95 (C=O), 130.08 ($\text{C}_{(1'')}$), 164.49 (д, $^1J_{\text{CF}} = 237.8$, $\text{C}_{(4')}$), 131.98 (д, $^3J_{\text{CF}} = 16$, $\text{C}_{(2',6')}$), 116.65 (д, $^2J_{\text{CF}} = 22$, $\text{C}_{(3',5')}$)

Спиропиридины **3**, **7** оказались крайне неустойчивыми в кислой среде. Следует отметить, что это свойство спиродигидропиридиновой системы отмечалось также и другими авторами [9]. При попытке перекристаллизовать ацилпроизводные **3** из уксусной кислоты, не зависимо от природы ацильного заместителя R, во всех случаях было получено одно и то же соединение **2**. При действии на спиропиридины **3**, **7** хлорной кислотой, помимо расщепления пиррольного цикла, происходит также и дезацилирование с образованием известного перхлората соединения **1** [10]. Гидролитическая неустойчивость 7-ацилзамещенных изохинохиназолонов **2**, но в основных средах, отмечалась ранее в работе [11].

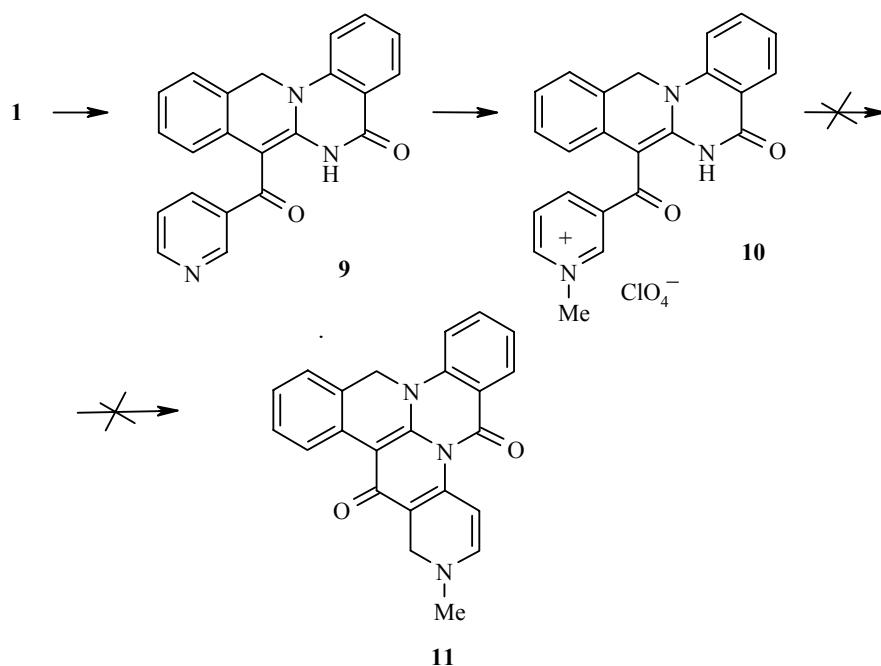
Аналогичное описанным выше превращение было использовано в работе [4] также в синтезе конденсированных [1,6]нафтиридинов. При этом на енамины β-карболинового ряда действовали избытком никотиноилхлорида. Мы попытались реализовать подобную схему на изохинохиназолоне **1**. Однако оказалось, что при действии на него двукратного избытка никотиноилхлорида единственным продуктом реакции является 7-никотиноил-6,12-дигидро-5Н-изохино[2,3-а]хиназолин-5-он (**9**) [2], не склонный к дальнейшему ацилированию в условиях синтеза спиропиридинов **3**.

Т а б л и ц а 3

Константы синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С*	Выход, %
		С	Н	Cl	N		
3a	C ₂₈ H ₁₈ N ₄ O ₃	<u>73.27</u>	<u>3.89</u>		<u>12.24</u>	276	69
		73.35	3.96		12.22		
3b	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O ₃	<u>72.86</u>	<u>4.26</u>		<u>10.70</u>	265	72
		72.90	4.33		10.63		
3c	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ O ₄	<u>73.87</u>	<u>4.30</u>		<u>8.65</u>	237	70
		73.91	4.34		8.62		
3d	C ₂₉ H ₁₈ FN ₃ O ₃	<u>73.16</u>	<u>3.85</u>		<u>8.86</u>	266	71
		73.26	3.88		8.84		
6a	C ₂₃ H ₁₈ ClN ₃ O ₆	<u>58.93</u>	<u>3.71</u>	<u>7.60</u>	<u>9.00</u>	249	83
		59.04	3.88	7.58	8.98		
6b	C ₂₄ H ₂₀ ClN ₃ O ₆	<u>59.75</u>	<u>4.04</u>	<u>7.41</u>	<u>8.81</u>	226	78
		59.82	4.18	7.36	8.72		
7a	C ₂₃ H ₁₇ N ₃ O ₂	<u>75.01</u>	<u>4.59</u>		<u>11.49</u>	288	55
		75.19	4.66		11.44		
7b	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O ₂	<u>75.43</u>	<u>4.91</u>		<u>11.12</u>	262	56
		75.57	5.02		11.02		
10	C ₂₃ H ₁₈ ClN ₃ O ₆	<u>58.95</u>	<u>3.80</u>	<u>7.61</u>	<u>9.01</u>	220	60
		59.04	3.88	7.58	8.98		

* Растворитель для перекристаллизации: нитрометан (**3a–c**), ДМФА (**3d**, **7a,b**)



Подобно изоникотиноилзамещенному **2** это соединение кватернизируется метилтозилатом по пиридиновому атому азота с образованием четвертичной соли **10**. Однако осуществить ее циклизацию в соответствующий (с учетом работы [4]) конденсированный нафтиридин **11** нам не удалось: при действии оснований (триэтиламин, водные растворы щелочей, спиртовой раствор метилата натрия) на ее растворы в пиридине или ДМФА образуется сложная смесь неидентифицированных продуктов. Очевидно, это связано с возможностью протекания альтернативного направления циклизации (по α -положению пиридинового цикла) и реализации различных путей гидридного переноса.

Отметим, что описанные выше спироциклические пиридины **3**, **7** являются производными гетероциклической системы, сведения о которой до наших работ в литературе отсутствовали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на приборе SP3-300 Pye Unicam, таблетки KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов соединений получены на приборе Mercury 400 (Varian) (400 МГц и 100 МГц соответственно) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Finigan MAT-8200 (ионизация ЭУ). Температуры плавления определены на нагревательном приборе типа Voetius.

Соединения **2** и **9** получены по методике, приведенной в [2].

7-Изоникотиноил-6,12-дигидро-5Н-изохино[2,3-*a*]хиназолин-5-он (2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 188.44 (7-CO), 162.87 ($\text{C}_{(5)}$), 158.91 ($\text{C}_{(6a)}$), 155.55 ($\text{C}_{(2)}$, $\text{C}_{(6)}$), 141.25 ($\text{C}_{(4)}$), 132.49 ($\text{C}_{(12b)}$), 136.36, 127.97, 127.69, 126.62, 126.36, 126.23, 125.30, 124.55, 116.63 ($\text{C}_{(1)}$ - $\text{C}_{(4a)}$, $\text{C}_{(7a)}$ - $\text{C}_{(11)}$), 123.32 ($\text{C}_{(3)}$, $\text{C}_{(5)}$), 118.74 ($\text{C}_{(11a)}$), 94.10 ($\text{C}_{(7)}$), 48.23 ($\text{C}_{(12)}$).

1'-Ацилспиро[7Н,12Н-6а,11b-диазабензо[е]ацеантрилен-6(5Н),4'(1'Н)-пиридин]-5,7-дионы 3а-d. А. При нагревании растворяют 0.35 г (1 ммоль) 7-изоникотиноилпроизводного **2** в 10 мл пиридина. К охлажденному раствору прибавляют 1.2 ммоль соответствующего ацилирующего реагента. Смесь кипятят 15 мин, охлаждают и прибавляют 100 мл воды. Выпавший через 30 мин осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой, спиртом.

1'-Изоникотиноилспиро[7Н,12Н-6а,11b-диазабензо[е]ацеантрилен-6(5Н),4'(1'Н)-пиридин]-5,7-дион (3а). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 458 $[M]^+$ (45), 352 $[M - \text{COPy}]^+$ (58), 336 (14), 322 (19), 106 $[\text{COPy}]^+$ (100), 78 $[\text{Py}]^+$ (81), 51 (35).

1'-Ацетилспиро[7Н,12Н-6а,11b-диазабензо[е]ацеантрилен-6(5Н),4'(1'Н)-пиридин]-5,7-дион (3б). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 395 $[M]^+$ (16), 353 $[M - \text{O}=\text{C}=\text{CH}_2]^+$ (100), 352 $[M - \text{COCH}_3]^+$ (70), 324 (30), 275 (56), 43 $[\text{COCH}_3]^+$ (98).

1'-(4-Метоксибензоил)спиро[7Н,12Н-6а,11b-диазабензо[е]ацеантрилен-6(5Н),4'(1'Н)-пиридин]-5,7-дион (3с). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 487 $[M]^+$ (6), 352 $[M - \text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3]^+$ (4), 322 (5), 135 $[\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3]^+$ (100), 107 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3]^+$ (5), 77, C_6H_5 (10).

Б. **1'-Изоникотиноилспиро[7Н,12Н-6а,11b-диазабензо[е]ацеантрилен-6(5Н),4'(1'Н)-пиридин]-5,7-дион 3а** получают также по описанной выше методике, используя в качестве исходных изохинохиназолин **1** (0.24 г, 1 ммоль) и 2.5-кратный избыток изоникотиноилхлорида (0.35 г, 2.5 ммоль). Выход 0.39 г (85%).

Перхлорат 1-метил-4-[(5-оксо-6,12-дигидро-5Н-изохино[2,3-а]хиназолин-7-ил)карбонил]пиридиния (6а). Смесь 0.35 г (1 ммоль) 7-никотиноилизохинохиназолина **2** и 0.3 г (1.6 ммоль) метилтозилата в 5 мл нитрометана кипятят 4 ч. Растворитель упаривают, маслообразный остаток растворяют в 10 мл воды. К полученному раствору прибавляют 3 мл насыщенного раствора NaClO_4 , образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и спиртом. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1685 ушир. ($\text{C}=\text{O}$), 3460 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 14.26 (1H, с, NH), 9.00 (2H, д, $^3J = 7.2$, H-2',6'), 8.14 (3H, д, $^3J = 7.2$, H-3',5',4), 8.09 (1H, д, $^3J = 8.2$, H-1), 7.91 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-2), 7.48 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-3), 7.41 (1H, д, $^3J = 8.2$, H-11), 7.06 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-10), 6.96 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-9), 6.45 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-8), 5.39 (2H, с, $\text{C}_{(12)}\text{H}_2$), 4.38 (3H, с, CH_3).

Перхлорат 1-этил-4-[(5-оксо-6,12-дигидро-5Н-изохино[2,3-а]хиназолин-7-ил)карбонил]пиридиния (6б) получают аналогично соли **6а**, используя этилиодид. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1687 ушир. ($\text{C}=\text{O}$), 3460 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 14.28 (1H, с, NH), 9.11 (2H, д, $^3J = 6.4$, H-2',6'), 8.18 (2H, д, $^3J = 6.4$, H-3',5'), 8.17 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-4), 8.12 (1H, д, $^3J = 8.2$, H-1), 7.93 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-2), 7.50 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-3), 7.42 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-11), 7.07 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-10), 6.96 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-9), 6.46 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-8), 5.41 (2H, с, $\text{C}_{(12)}\text{H}_2$), 4.66 (2H, кв, $^3J = 7.5$, CH_2CH_3), 1.60 (3H, т, $^3J = 7.5$, CH_2CH_3).

1'-Алкилспиро[7Н,12Н-6а,11b-диазабензо[е]ацеантрилен-6(5Н),4'(1'Н)-пиридин]-5,7-дионы 7а,б. К теплomu раствору 1 ммоль соли **6а,б** в 5 мл пиридина прибавляют 4 мл триэтиламина. Выпавший из охлажденного раствора осадок отфильтровывают, промывают водой, ацетоном. Перекристаллизовывают из ДМФА и получают светло-желтые кристаллы **7а,б**.

1'-Метилспиро[7Н,12Н-6а,11b-диазабензо[е]ацеантрилен-6(5Н),4'(1'Н)-пиридин]-5,7-дион (7а). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 367 $[M]^+$ (100), 366 $[M - \text{H}]^+$ (46), 352 $[M - \text{CH}_3]^+$ (6), 338 (9а), 322 (15), 184 (16), 169 (56), 93 $[\text{CH}_3\text{-Py}]^+$ (46).

1'-Этилспиро[7Н,12Н-6а,11b-диазабензо[е]ацеантрилен-6(5Н),4'(1'Н)-пиридин]-5,7-дион (7б). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 381 $[M]^+$ (100), 380 $[M - \text{H}]^+$ (56), 352 $[M - \text{C}_2\text{H}_5]^+$ (59), 322 (33), 191 (21), 176 (23), 162 (26), 107 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{-Py})^+]$, 47), 79 (23).

Перхлорат 1-метил-3-[(5-оксо-6,12-дигидро-5Н-изохино[2,3-а]хиназолин-7-ил)карбонил]пиридиния (10). Смесь 0.35 г (1 ммоль) 7-никотиноилизохинохиназолина **9** и 0.3 г (1.6 ммоль) метилтозилата в 5 мл нитрометана кипятят 5 ч. Растворитель упаривают. Маслообразный остаток тщательно промывают гексаном и прибавляют 5 мл ацетона. К образовавшемуся раствору прибавляют 3 мл насыщенного раствора NaClO_4 , осадок отфильтровывают, промывают ацетоном. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1690 ушир. ($\text{C}=\text{O}$), 3460 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 14.18 (1H, с, NH), 9.30 (1H, с, H-2'), 9.03 (1H, д, $^3J = 6.0$, H-6'), 8.50 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-4'), 8.15 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-4), 8.11 (1H, д, $^3J = 8.2$, H-1), 7.97 (1H, м, H-5'), 7.91 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-2), 7.48 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-3), 7.42 (1H, д, $^3J = 8.2$, H-11), 7.06 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-10), 6.95 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-9), 6.60 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-8), 5.39 (2H, с, $\text{C}_{(12)}\text{H}_2$), 4.43 (3H, с, CH_3).

Авторы благодарят доцента кафедры органической химии Киевского национального университета имени Тараса Шевченко З. В. Войтенко за оказание технической помощи в съемке ЯМР и масс-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. М. Потиха, Н. В. Данилейко, В. М. Кисиль, В. А. Ковтуненко, *XTC*, 1362 (2004).
2. В. М. Кисель, В. А. Ковтуненко, Л. М. Потиха, А. К. Тылтин, В. С. Никитченко, Ф. С. Бабичев, *Укр. хим. журн.*, **58**, 790 (1992).
3. В. А. Ковтуненко, В. М. Кисиль, Л. М. Потиха, А. В. Туров, Ф. С. Бабичев, *Укр. хим. журн.*, **59**, 1070 (1993).
4. M. Sainsbury, N. L. Uttely, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2109 (1977).
5. T. Naito, O. Miyata, I. Ninomiya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **11**, 517 (1979).
6. T. Naito, I. Ninomiya, *Heterocycles*, **15**, 735 (1981).
7. Дж. Эмсли, Дж. Финней, Л. Сатклиф, *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения*, Мир, Москва, 1968, 630 с.
8. П. Б. Терентьев, А. П. Станкявичюс, *Масс-спектрометрический анализ биологически активных азотистых оснований*, Мокслас, Вильнюс, 1987, с. 86.
9. D. D. Weller, G. R. Luellen, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4381 (1981).
10. В. М. Кисель, В. А. Ковтуненко, А. В. Туров, А. К. Тылтин, Ф. С. Бабичев, *ДАН*, **306**, 628 (1989).
11. В. М. Кисель, Л. М. Потиха, А. В. Туров, В. А. Ковтуненко, *XTC*, 1258 (2001).

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко,
Киев 01033, Украина
e-mail: vkovtunencko@univ.kiev.ua

Поступило в редакцию 23.01.2004