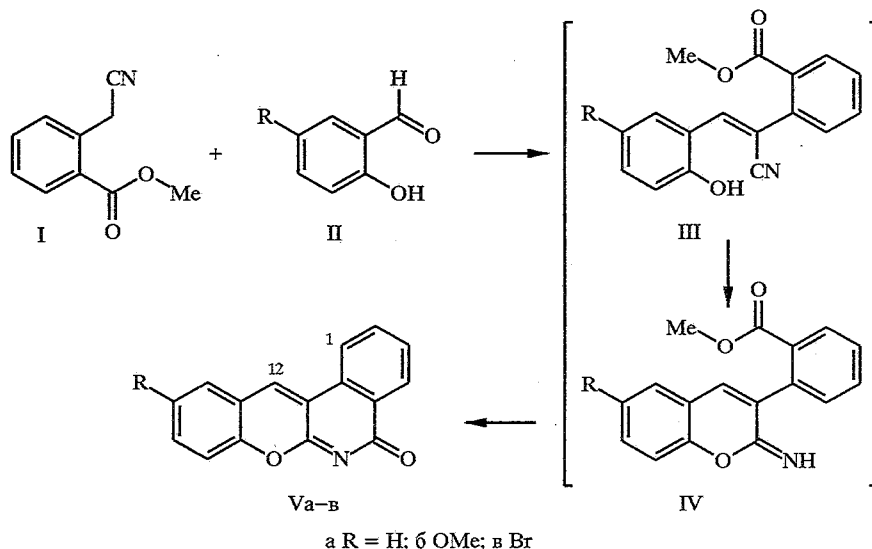


**КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ИЗОХИНОЛИНЫ.
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ
5Н-ХРОМЕНО[2,3-с]ИЗОХИНОЛИНОВОЙ СИСТЕМЫ**

Производные 5Н-хромено[2,3-с]изохинолиновой гетероциклической системы нашли применение как флуоресцентные красители для различного рода полимерных материалов [1]. Предлагаемый нами удобный метод синтеза новых производных этой системы основан на взаимодействии метилового эфира 2-цианометилбензойной кислоты (I) с салициловыми альдегидами II, происходящем в метанольном растворе метилата натрия.



Очевидно, на первой стадии происходит образование соответствующего арилиденового производного III с последующим внутримолекулярным взаимодействием нитрильной и гидроксильной групп по типу описанных ранее (см. [2] и цитированную там литературу) реакций салициловых альдегидов с метиленактивными нитрилами, приводящих к хромениминам. Взаимодействие сложноэфирной и иминогрупп в промежуточном продукте IV завершается образованием 5Н-хромено[2,3-с]изохинолин-5-онов V. Полученные хроменоизохинолины V очищены перекристаллизацией из ДМФА. В пользу предложенного строения продуктов реакции свидетельствуют их спектральные характеристики. В ИК спектрах наблюдаются полосы C=O и C=N, но отсутствуют какие-либо полосы, которые можно было бы отнести к колебаниям C—O, O—H, C≡N и N—N интермедиатов либо теоретически возможных альтернативных продуктов реакции. Спектры ПМР соединений V характеризуются отсутствием сигналов алифатических протонов (кроме синглета ОСН₃ в спектре соединения Vб) и наличием слабополюного однопротонного синглета, отнесенного к протону при С₍₁₂₎. Подтверждением образования предложенной тетрациклической системы с ангулярным расположением циклов служит результат эксперимента по ЯЭО, осуществленного для соединения Vв, в спектре которого наблюдалось увеличение интегральной интенсивности мультиплета в области 8,5...8,7 м. д. на 73% при облучении на частоте резонанса 12-Н. Очевидно, что в пространственной близости к 12-Н находятся два ароматических протона, поскольку максимально возможный эффект для одного протона не может превышать 50% [3].

5Н-Хромено[2,3-с]изохинолин-5-он (Va). T_{пл} 310 °С. Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 9,21 (1H, с, 12-Н); 8,43 (1H, д. д, J_o = 8, J_m = 1,5 Гц, 1(?) -H); 8,21 (1H, д. д, J_o = 8, J_m = 1,5 Гц, 4(?) -H);

7,40...8,00 м. д. (6H, м, Ag-H). ИК спектр (KBr): 1655 (C=O), 1615 (перегиб), 1600 см⁻¹ (C=N, C=C). Найдено, %: C 77,54; H 3,54; N 5,88. C₁₆H₉NO₂. Вычислено, %: C 77,72; H 3,67; N 5,66.

10-Метокси-5H-хромено[2,3-с]изохинолин-5-он (V6). T_{пл} 312 °C. Спектр ПМР (DMCO-D₆): 9,09 (1H, с, 12-H); 8,40 (1H, д. д., J_o = 8, J_m = 1,5 Гц, 1(?) -H); 8,24 (1H, д. д., J_o = 8, J_m = 1,5 Гц, 4(?) -H); 7,55...8,0 (3H, м, Ag-H); 7,3...7,5 (2H, м, Ag-H); 3,88 м. д. (3H, с, OCH₃). ИК спектр (KBr): 1655 (C=O), 1620 (C=N), 1600 см⁻¹ (C=C). Найдено, %: C 73,82; H 3,91; N 5,18. C₁₇H₁₁NO₃. Вычислено, %: C 73,64; H 4,00; N 5,05.

10-Бром-5H-хромено[2,3-с]изохинолин-5-он (Vb). T_{пл} выше 320 °C. Спектр ПМР (CF₃CO₂D): 9,91 (1H, с, 12-H); 7,9...8,8 м. д. (7H, м, Ag-H). ИК спектр (KBr): 1650 (C=O), 1615 (C=N), 1600 см⁻¹ (C=C). Найдено, %: N 4,41; Br 24,28. C₁₆H₈BrNO₂. Вычислено, %: N 4,29; Br 24,50.

Работа выполнена при материальной поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 6172056 Japan / Himeno K., Yoshihara J. // С. А. — 1987. — Vol. 107. — 98207.
2. Бабичев Ф. С., Шаранин Ю. Л., Литвинов В. П., Промоненков В. К., Воловенко Ю. М. // Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и С—Н, О—Н и S—Н-групп. — Киев: Наукова думка, 1985. — С. 83.
3. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. // ЯМР в одном и двух измерениях / Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — С. 229.

В. М. Кисель, К. М. Кондратюк, В. А. Ковтуненко

Киевский университет им. Тараса Шевченко,
Киев 252033, Украина
e-mail: kym@sbt.com

Поступило в редакцию 02.07.99

ХГС. — 1999. — № 11. — С. 1576

НОВАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКАЯ СИСТЕМА 1,3,5,6,8-ПЕНТААЗАЦЕНАФТИЛЕН

В продолжение наших исследований по синтезу периконденсированных гетероциклов на основе реакций циклоконденсации 4,5-диаминотиено[2,3-d]пиримидинов с некоторыми одноуглеродными электрофильными реагентами [1, 2]. В настоящем сообщении мы предлагаем синтез метилового эфира 5-бутил-1-метил-7-метилтио-1,3,4,5-тетрагидро-1,3,5,6,8-пентаазаценафтилен-2-карбоновой кислоты (III) — первого представителя новой гетероциклической системы.

Синтез соединения III осуществлен взаимодействием полученного нами ранее 4-бутиламино-2-метилтио-6-хлорпиримидин-5-карбонитрила (I) [3] с метиловым эфиром саркозина в присутствии метилата натрия с последующей реакцией циклоконденсации производного пирроло[2,3-d]пиримидина (II) с формальдегидом.

Метиловый эфир 4-бутиламино-7-метил-2-метилтио-7H-пирроло[2,3-d]пиримидин-6-карбоновой кислоты (II). Смесь из соединения I (2 г, 9,1 ммоль), метанола (25 мл), гидрохлорида метилового эфира саркозина (2,52 г, 18,1 ммоль) и Na₂CO₃ (2 г, 18,9 ммоль) кипятят 5,5 ч. Горячий раствор фильтруют, фильтрат упаривают до 1/3 начального объема, добавляют воду до полного осаждения продукта, осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают и получают 1,39 г (55%) соединения II. T_{пл} 135,5...136 °C (из пропанола-2). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-D₆): 1,0 (3H, т, CH₃); 1,4 (2H, м, CH₂); 1,65 (2H, м, CH₂); 2,5 (3H, с, SCH₃); 3,5 (2H, к, NCH₂); 3,7 (3H, с, NCH₃); 3,8 (3H, с, OCH₃); 6,1 (2H, с, NH₂); 7,0 м. д. (1H, ш. т, NH). ИК спектр: 3418, 3335, 3231 (NH, NH₂), 1693 см⁻¹ (CO). Найдено, %: C 51,81; H 6,46; N 21,82. C₁₄H₂₁N₅O₂S. Вычислено, %: C 51,95; H 6,54; N 21,64.