

А. В. Кибальный, А. А. Афонин, В. И. Дуленко

### СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ПЕРХЛОРАТА 3-МЕТИЛ-6,7-ДИМЕТОКСИ-1-(3-ХЛОРПРОПИЛ)БЕНЗО[с]ПИРИЛИЯ

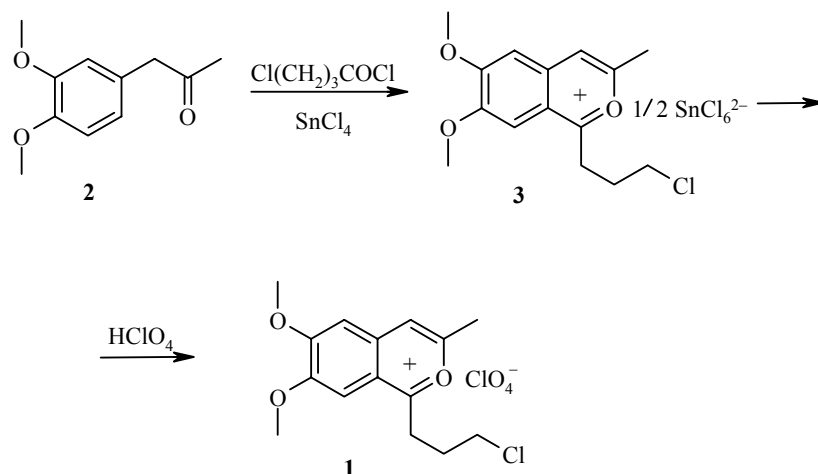
Кислотно-катализируемым ацилированием 3,4-диметоксифенилацетона  $\gamma$ -хлорбутирилхлоридом получен перхлорат 3-метил-6,7-диметокси-1-(3-хлорпропил)бензо[с]пирилия, рециклизация которого азотистыми нуклеофилами – аммиаком, первичными аминами, производными гидразина, гидроксиламином – приводит через соответствующие соли изохинолина к солям бензо[*f*]индолизиния, пиридазино[2,1-*b*]изохинолина, 1,2-оксазино[2,1-*b*]изохинолина.

**Ключевые слова:** 3,4-диметоксифенилацетон, перхлорат 3-метил-6,7-диметокси-1-(3-хлорпропил)бензо[с]пирилия,  $\gamma$ -хлорбутирилхлорид, рециклизация.

Многообразие превращений солей пирилия [1, 2] связано как с наличием гетероатома, так и с природой заместителей. Одним из вариантов развития химии катиона пирилия, на наш взгляд, является введение в его молекулу функционального заместителя. Особенно интересны случаи, когда заместитель участвует в реакциях рециклизации, так как при этом наблюдаются нетривиальные, новые для солей пирилия превращения [3–7].

В развитие этого направления нами синтезированы соли пирилия, в которых функциональная группа находится в  $\alpha$ -алкильном заместителе, путем использования в реакции кислотно-катализируемой гетероциклизации [8] хлорангидридов функционально замещенных карбоновых кислот. Так, нами найдено, что при ацилировании окиси мезитила, 3,4-диметоксифенилацетона и индолил-3-ацетона  $\gamma$ -хлорбутирилхлоридом образуются, соответственно, моно-, ди- и трициклические катионы пирилия, которые рециклизуются аммиаком в производные дигидроиндолизиния внутримолекулярной кватернизацией промежуточного пиридинового основания, т. е. реакция протекает с пристройкой цикла [9].

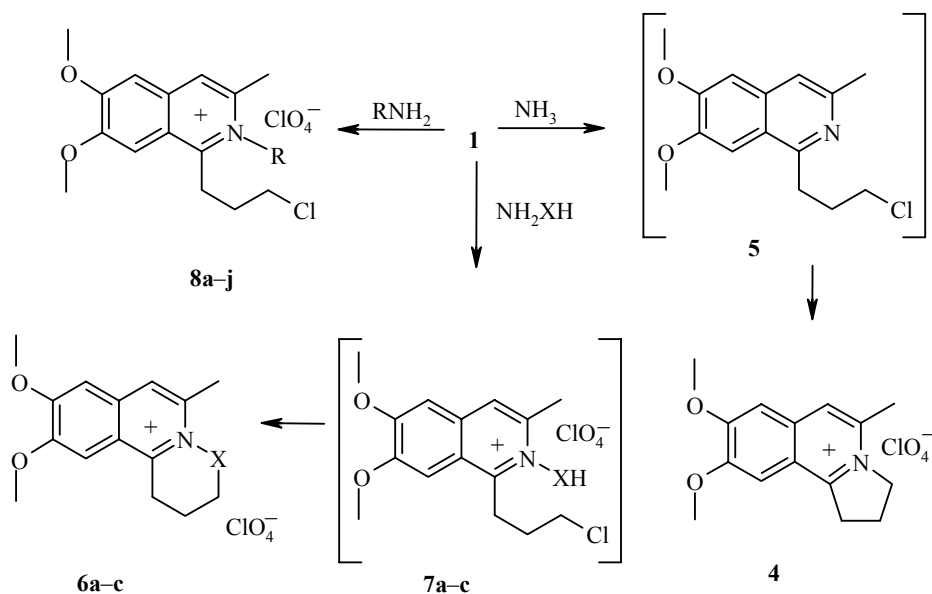
Представляло интерес изучить реакции  $\alpha$ -( $\gamma$ -хлорпропил)пирилиевых солей с различными азотистыми нуклеофилами. В настоящей работе мы приводим синтез и некоторые реакции рециклизации перхлората 3-метил-6,7-диметокси-1-(3-хлорпропил)бензо[с]пирилия (**1**), для получения которого использовались две методики ацилирования 3,4-диметоксифенилацетона (**2**)  $\gamma$ -хлорбутирилхлоридом – в присутствии хлорной кислоты и с применением кислот Льюиса. Наиболее предпочтительным оказалось использование тетраоксида олова в хлористом метиле с промежуточным выделением гексахлорстанната 3-метил-6,7-диметокси-1-(3-хлорпропил)бензо[с]пирилия (**3**), обработка которого хлорной кислотой в метаноле приводит к соответствующему перхлорату **1**, общий выход которого составляет более 80% (вместо 63% при ацилировании кетона **2** с применением хлорной кислоты).



Для изучения рециклизаций перхлората **1** использовались следующие азотистые нуклеофилы: аммиак, первичные амины, гидроксилламин, гидразин и его производные.

Установлено, что реакция перхлората **1** с аммиаком в различных условиях (жидкий аммиак, спиртовый и водно-спиртовый растворы аммиака, ацетат аммония в уксусной кислоте) с выходом, близким к количественному, приводит к перхлорату 5-метил-8,9-диметокси-2,3-дигидробензо[*f*]индолизиния (**4**), причем предполагаемый промежуточный  $\gamma$ -хлорпропилизохинолин **5** не был выделен даже при использовании для рециклизации соли **1** жидкого аммиака. По нашему мнению, первоначально образующийся изохинолин **5** в результате внутримолекулярной реакции кватернизуется, что приводит к выделению уже трициклического перхлората бензоиндолизиния **4**. Известные из литературы примеры реакций внутримолекулярной кватернизации оснований галогеналкильных производных пиридина [10–13] свидетельствуют о высокой скорости этого процесса.

Рециклизации 1,3-диалкилзамещенных солей бензо[*c*]пирилия при действии гидразина и гидроксилламина приводят, как правило, к N-замещенным солям изохинолиния или N-оксидам [14]. При рециклизации перхлората **1** при действии гидразина, его производных и гидроксилламина мы выделили четвертичные соли в виде перхлоратов. На основании данных элементного анализа и спектральных характеристик установлено, что рециклизация перхлората **1** гидразином, метилгидразином и гидроксилламином приводит к четвертичным производным изохинолина с аннелированием нового цикла – перхлоратам 6-метил-9,10-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолино[2,1-*b*]пиридазиния (**6a**), 4,6-диметил-9,10-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолино[2,1-*b*]пиридазиния (**6b**) и 6-метил-9,10-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолино[2,1-*b*]-1,2-оксазиния (**6c**) соответственно.



**6, 7 a** X = NH, **b** X = NMe, **c** X = O; **8 a** R = Me, **b** R = CH<sub>2</sub>Ph, **c** R = Ph, **d** R = *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
**e** R = *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **f** R = *o*-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **g** R = *o*-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **h** R = NPh, **i** R = NHCOMe,  
**j** R = NHCOPh

Как и в случае рециклизации при действии аммиака, промежуточные изохинолиновые производные **7a–c** не были выделены. Это вполне объяснимо, так как нуклеофильные свойства аминогруппы в промежуточных N-аминоизохинолиновых катионах **7a,b** и кислородного атома N-оксида **7c** (в депротонированной форме) очень высоки, что подтверждалось ранее реакциями алкилирования и образованием производных с альдегидами (типа оснований Шиффа) [14].

Рециклизации перхлората **1** с последующей самопроизвольной циклизацией, наблюдаемые при действии аммиака, гидразина, метилгидразина и гидроксиламина, которые приводят к трициклическим продуктам **4,6a–c**, по-видимому, являются примерами тандемных [15] реакций каскадного типа. При действии же первичных аминов, арил- и ацилгидразинов в тех же условиях выделяются только "нормальные" продукты рециклизации – N-замещенные соли изохинолина **8a–j**, что, по-видимому, связано с понижением основности и нуклеофильности экзоциклической аминогруппы, а также, возможно, с пространственными затруднениями.

Состав и строение всех синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа, методами ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии. Так, в ИК спектрах соединений **1, 4, 6a–c, 8a–j** имеются характерные полосы поглощения в области 1100 (ClO<sub>4</sub>) и 1620–1635 см<sup>-1</sup>, а в спектрах солей **6a, 8f–j** кроме них полосы поглощения в области 3230–3275 (NH),

Характеристики синтезированных соединений **1**, **3**, **4**, **6a–c**, **8a–j**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	Выход, %
		C	H	Cl	N		
<b>1</b>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	47.5	4.8	18.4		214–217	91
		47.3	4.7	18.6			
<b>3</b>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Sn <sub>1/2</sub>	40.2	4.0	32.1		217–219	92
		40.3	4.1	31.7			
<b>4</b>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>6</sub>	52.4	5.2	10.2	4.0	245–247	77–95
		52.4	5.3	10.3	4.1		
<b>6a</b>	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	50.0	5.4	9.8	7.9	233–234	76
		50.2	5.3	10.0	7.8		
<b>6b</b>	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	51.8	5.5	9.7	7.5	210–211	70
		51.6	5.7	9.5	7.5		
<b>6c</b>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>7</sub>	50.1	5.0	9.9	3.9	220–222	51
		50.3	4.8	10.0	4.1		
<b>8a</b>	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>6</sub>	48.8	5.1	17.9	3.4	211–213	68
		48.7	5.4	18.0	3.6		
<b>8b</b>	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>6</sub>	56.0	5.5	15.1	3.2	195–197	77
		56.2	5.4	15.1	3.0		
<b>8c</b>	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>6</sub>	55.3	5.1	15.5	3.1	254–255	54
		55.3	5.2	15.3	3.3		
<b>8d</b>	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>6</sub>	56.3	5.3	14.8	3.0	207–208	57
		56.2	5.4	15.1	3.0		
<b>8e</b>	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>7</sub>	54.1	5.0	14.8	2.7	221–223	97
		54.3	5.2	14.6	2.9		
<b>8f</b>	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	53.5	5.1	15.0	5.9	223–225	89
		53.2	5.0	14.9	6.0		
<b>8g</b>	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>7</sub>	53.4	4.9	15.0	3.0	202–203	94
		53.2	5.1	15.2	2.9		
<b>8h</b>	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	53.5	5.1	15.0	5.9	177–180	94
		53.7	5.0	15.2	6.0		
<b>8i</b>	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	46.7	5.1	16.2	6.4	228–230	92
		46.6	5.0	16.2	6.3		
<b>8j</b>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	55.1	4.8	13.4	5.6	188–190	72
		54.9	4.6	13.6	5.3		

3375–3455 (NH<sub>2</sub>), 3440 см<sup>-1</sup> (OH). В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H солей **4**, **6a,c** триплет протонов метиленовых групп, соседних с гетероатомом, находится в существенно более слабом поле по сравнению с триплетом γ-метиленовой группы исходной соли **1**. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H пиридазиноизохинолиниевой соли **6a** сигнал протонов этой метиленовой группы представлен мультиплетом за счет спин-спинового взаимодействия с протоном при атоме азота (H-4). Сигнал этого протона с химическим сдвигом, зависящим от температуры и растворителя, представлен триплетом с  $J = 6$  Гц. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H N-метильной соли **6b** сигналы всех трех метиленовых групп – мультиплеты, по-видимому, из-за осложнений в превращениях конформаций тетрагидропиридазинового цикла, обусловленных наличием метильного заместителя.

Таким образом, исследованные нами реакции рециклизации бензо[с]пирилеевой соли **1** позволяют получать аналоги широко распространенных в природе алкалоидов [10–13, 16–18] и могут, на наш взгляд, оказаться полезными в синтезе новых биологически активных соединений.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений 1, 3, 4, 6a–с, 8a–j

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. (КССВ, $J$ , Гц)
<b>1</b>	2.35–2.50 (2H, м, 1- $\beta$ -CH <sub>2</sub> ); 2.76 (3H, с, 3-CH <sub>3</sub> ); 3.70 (2H, т, $J = 6$ , 1- $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ); 3.77 (2H, т, $J = 6$ , 1- $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ); 4.07 и 4.16 (6H, 2 с, 6- и 7-OCH <sub>3</sub> ); 7.44 (1H, с, H-5); 7.62 (1H, с, H-8); 7.74 (1H, с, H-4)
<b>3</b>	2.37–2.51 (2H, м, 1- $\beta$ -CH <sub>2</sub> ); 2.78 (3H, с, 3-CH <sub>3</sub> ); 3.70–3.83 (4H, м, 1- $\alpha$ - и $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ); 4.08 и 4.17 (6H, 2 с, 6- и 7-OCH <sub>3</sub> ); 7.55 (1H, с, H-5); 7.65 (1H, с, H-8); 7.88 (1H, с, H-4)
<b>4</b>	2.24–2.57 (2H, м, 2-CH <sub>2</sub> ); 2.73 (3H, с, 5-CH <sub>3</sub> ); 3.87 (2H, т, $J = 6$ , 1-CH <sub>2</sub> ); 4.00 и 4.02 (6H, 2 с, 6- и 7-OCH <sub>3</sub> ); 4.78 (2H, т, $J = 6$ , 3-CH <sub>2</sub> ); 7.52 (1H, с, H-7); 7.59 (1H, с, H-10); 7.96 (1H, с, H-6)
<b>6a</b>	2.05–2.18 (2H, м, 2-CH <sub>2</sub> ); 2.67 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 3.41–3.51 (2H, м, 3-CH <sub>2</sub> ); 3.59 (2H, т, $J = 7$ , 1-CH <sub>2</sub> ); 4.02 (6H, с, 9- и 10-OCH <sub>3</sub> ); 6.15 (1H, т, $J = 7$ , H-4); 7.32 (1H, с, H-8); 7.43 (1H, с, H-11); 7.78 (1H, с, H-7)
<b>6b</b>	2.05–2.16 (2H, м, 2-CH <sub>2</sub> ); 2.77 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 2.91 (3H, с, 4-CH <sub>3</sub> ); 3.30–3.55 (2H, м, 3-CH <sub>2</sub> ); 3.65–3.85 (2H, м, 1-CH <sub>2</sub> ); 4.02 и 4.03 (6H, 2 с, 9- и 10-OMe); 7.33 (1H, с, H-8); 7.44 (1H, с, H-11); 7.81 (1H, с, H-7)
<b>6c</b>	2.33–2.47 (3H, м, 2-CH <sub>2</sub> ); 2.69 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 3.63 (2H, т, $J = 7$ , 1-CH <sub>2</sub> ); 4.03 (6H, с, 9- и 10-OCH <sub>3</sub> ); 4.66 (2H, т, $J = 6$ , 3-CH <sub>2</sub> ); 7.38 (1H, с, H-8); 7.45 (1H, с, H-11); 7.82 (1H, с, H-7)
<b>8a</b>	2.17–2.25 (2H, м, 1- $\beta$ -CH <sub>2</sub> ); 2.79 (3H, с, 3-CH <sub>3</sub> ); 3.68–3.77 (2H, т, $J = 7$ , 1- $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ); 3.93 (2H, т, $J = 7$ , 1- $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ); 4.04 (6H, с, 6- и 7-OCH <sub>3</sub> ); 4.22 (3H, с, 2-CH <sub>3</sub> ); 7.54 (1H, с, H-5); 7.66 (1H, с, H-8); 8.06 (1H, с, H-4)
<b>8b</b>	2.15–2.25 (2H, м, 1- $\beta$ -CH <sub>2</sub> ); 2.67 (3H, с, 3-CH <sub>3</sub> ); 3.45–3.55 (2H, м, 1- $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ); 3.79 (2H, т, $J = 7$ , 1- $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ); 4.04 и 4.08 (6H, с, 6- и 7-OCH <sub>3</sub> ); 5.84 (2H, с, 2-CH <sub>2</sub> ); 6.95–7.02 (2H, м, H-3' и H-5'); 7.33–7.41 (3H, м, H-2', H-4' и H-6'); 7.42 (1H, с, H-5); 7.56 (1H, с, H-8); 7.95 (1H, с, H-4)
<b>8c</b>	2.05–2.25 (2H, м, 1- $\beta$ -CH <sub>2</sub> ); 2.52 (3H, с, 3-CH <sub>3</sub> ); 3.15–3.25 (2H, м, 1- $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ); 3.69 (2H, т, $J = 7$ , 1- $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ); 4.04 и 4.08 (6H, 2 с, 6- и 7-OCH <sub>3</sub> ); 6.95–7.02 (2H, м, H-3' и H-5'); 7.33–7.41 (3H, м, H-2', H-4' и H-6'); 7.42 (1H, с, H-5); 7.56 (1H, с, H-8); 7.95 (1H, с, H-4)
<b>8d</b>	2.03–2.16 (2H, м, 1- $\beta$ -CH <sub>2</sub> ); 2.23 (3H, с, 4'-CH <sub>3</sub> ); 2.48 (3H, с, 3-CH <sub>3</sub> ); 3.22–3.32 (2H, м, 1- $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ); 3.57 (2H, т, $J = 6$ , 1- $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ); 4.06 и 4.10 (6H, 2 с, 6- и 7-OCH <sub>3</sub> ); 7.34 (2H, д, $J = 8$ , H-3' и H-5'); 7.46 (1H, с, H-5); 7.53 (1H, д, $J = 8$ , H-2' и H-6'); 7.56 (1H, с, H-8); 7.96 (1H, с, H-4)
<b>8e</b>	2.05–2.15 (2H, м, 1- $\beta$ -CH <sub>2</sub> ); 2.30 (3H, с, 3-CH <sub>3</sub> ); 3.25–3.35 (2H, м, 1- $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ); 3.59 (2H, т, $J = 6$ , 1- $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ); 3.90 (3H, с, 4'-OCH <sub>3</sub> ); 4.05 и 4.09 (6H, с, 6- и 7-OCH <sub>3</sub> ); 7.20 (2H, д, $J = 7$ , H-3' и H-5'); 7.39 (2H, д, $J = 7$ , H-2' и H-6'); 7.41 (1H, с, H-5); 7.55 (1H, с, H-8); 7.97 (1H, с, H-4)
<b>8f</b>	2.03–2.16 (2H, м, 1- $\beta$ -CH <sub>2</sub> ); 2.33 (3H, с, 3-CH <sub>3</sub> ); 3.05–3.22 (2H, м, 1- $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ); 3.45–3.55 (2H, м, 1- $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ); 3.57 (2H, т, $J = 6$ , 1- $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ); 4.06 и 4.10 (6H, с, 6- и 7-OCH <sub>3</sub> ); 4.40 (2H, уш. с, 2'-NH <sub>2</sub> ); 6.92–7.46 (4H, м, H-3', H-6'); 7.47 (1H, с, H-5); 7.59 (1H, с, H-8); 8.03 (1H, с, H-4)
<b>8g</b>	2.03–2.12 (2H, м, 1- $\beta$ -CH <sub>2</sub> ); 2.30 (3H, с, 3-CH <sub>3</sub> ); 3.15–3.45 (2H, м, 1- $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ); 3.57 (2H, т, $J = 6$ , 1- $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ); 4.04 и 4.09 (6H, 2 с, 6- и 7-OCH <sub>3</sub> ); 7.10–7.60 (4H, м, H-3', H-6'); 7.44 (1H, с, H-5); 7.56 (1H, с, H-8); 7.97 (1H, с, H-4)
<b>8h</b>	2.15–2.26 (2H, м, 1- $\beta$ -CH <sub>2</sub> ); 2.58 (3H, с, 3-CH <sub>3</sub> ); 3.35–3.55 (2H, м, 1- $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ); 3.75 (2H, т, $J = 7$ , 1- $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ); 4.06 и 4.10 (6H, с, 6- и 7-OCH <sub>3</sub> ); 6.65–7.25 (5H, м, H-2', H-6'); 7.48 (1H, с, H-5); 7.63 (1H, с, H-8); 8.02 (1H, с, H-4); 8.80 (1H, уш. с, 2-NH)
<b>8i</b>	2.05–2.25 (2H, м, 1- $\beta$ -CH <sub>2</sub> ); 2.30 (3H, с, 2-NCOCH <sub>3</sub> ); 2.58 (3H, с, 3-CH <sub>3</sub> ); 3.32–3.75 (2H, м, 1- $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ); 3.79 (2H, т, $J = 7$ , 1- $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ); 4.04 и 4.08 (6H, 2 с, 6- и 7-OCH <sub>3</sub> ); 7.41 (1H, с, H-5); 7.54 (1H, с, H-8); 7.93 (1H, с, H-4); 10.50 (1H, уш. с, 2-NH)
<b>8j</b>	2.05–2.20 (2H, м, 1- $\beta$ -CH <sub>2</sub> ); 2.46 (3H, с, 3-CH <sub>3</sub> ); 3.15–3.55 (2H, м, 1- $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ); 3.67 (2H, т, $J = 7$ , 1- $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ); 3.97 и 4.06 (6H, 2 с, 6- и 7-OCH <sub>3</sub> ); 7.10–7.55 (5H, м, H-2', H-6'); 7.46 (1H, с, H-5); 7.56 (1H, с, H-8); 7.96 (1H, с, H-4); 10.60 (1H, уш. с, 2-NH)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе Gemini-200 (200 МГц), растворитель  $\text{MeCN-d}_3$ , внутренний стандарт ГМДС ( $\delta$  0.055 м. д.). ИК спектры сняты в КВг на приборе Specord IR-75. Все продукты, полученные по приводимым методикам, после отделения фильтрованием и промывки указанным в конкретной методике растворителем промывают эфиром и сушат. Характеристики и спектральные данные полученных соединений приведены в табл. 1 и 2.

**Перхлорат 3-метил-6,7-диметокси-1-(3-хлорпропил)бензо[с]пирилия (1).** А. К смеси 5.6 мл (0.05 моль)  $\gamma$ -хлорбутирилхлорида и 0.8 мл (0.01 моль) 70% хлорной кислоты, приготовленной при перемешивании и охлаждении, прибавляют 1.94 г (0.01 моль) 3,4-диметоксифенилацетона **2** и оставляют при комнатной температуре на 3 ч.

Б. К раствору 27.74 г (0.062 моль) гексахлорстанната **3** в 560 мл метанола прибавляют 10 мл (0.124 моль) 70% хлорной кислоты, кипятят 5 мин, охлаждают до комнатной температуры. Осадок промывают *i*-PrOH.

**Гексахлорстаннат 3-метил-6,7-диметокси-1-(3-хлопропил)бензо[с]пирилия (3).** К смеси 3.88 г (0.02 моль) кетона **2** и 6.2 г (0.044 моль)  $\gamma$ -хлорбутирилхлорида в 10 мл хлористого метилена при перемешивании прибавляют 2.6 г (0.01 моль)  $\text{SnCl}_4$  и кипятят с обратным холодильником при перемешивании 3 ч. После охлаждения к реакционной смеси прибавляют 10–15 мл эфира, осадок промывают метилэтилкетонем.

**Перхлорат 5-метил-8,9-диметокси-2,3-дигидробензо[л]индолизиния (4).** А. К суспензии 0.7 г перхлората **1** в 10 мл спирта приливают 5 мл водного аммиака. После непродолжительного перемешивания исходная соль растворяется. Через 5–10 мин выпадает бесцветный кристаллический осадок **4**, который промывают водой, спиртом.

Б. Смесь 0.76 г (0.002 моль) соли **1** и 0.5 мл концентрированного водного аммиака кипятят 20 мин в 5 мл метанола, охлаждают. Осадок промывают *i*-PrOH.

В. Смесь 0.76 г (0.002 моль) соли **1**, 5 мл метанола и 0.5 мл концентрированного водного аммиака перемешивают 10 ч при комнатной температуре. Осадок промывают *i*-PrOH.

Г. К 0.76 г (0.002 моль) соли **1** приливают 5 мл жидкого аммиака и выдерживают до полного испарения растворителя. Остаток промывают водой, метанолом.

**Перхлорат 6-метил-9,10-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолино[2,1-*b*]пиридазиния (6а).** К раствору 0.76 г (0.002 моль) соли **1** в 5 мл метанола прибавляют 0.28 г (0.0044 моль) 80% гидразингидрата, кипятят 30 мин, охлаждают. Осадок промывают *i*-PrOH.

**Перхлорат 4,6-диметил-9,10-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолино[2,1-*b*]пиридазиния (6б)** получают аналогично соли **6а**.

**Перхлорат 6-метил-9,10-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолино[2,1-*b*]-1,2-оксазиния (6с).** К раствору ацетата гидроксиламмония, полученному из 0.42 г (0.006 моль) солянокислого гидроксилamina и эквимолярного количества ацетата натрия кипячением в 6 мл метанола, после фильтрования от осадка прибавляют 0.76 г (0.002 моль) перхлората **1** и кипятят 35 мин, охлаждают, осадок промывают метанолом.

**Перхлорат 2,3-диметил-6,7-диметокси-1-(3-хлорпропил)изохинолиния (8а).** К раствору 0.76 г (0.002 моль) соли **1** в 5 мл метанола добавляют 0.5 мл водного метиламина, кипятят 2 ч, охлаждают, осадок промывают *i*-PrOH.

**Перхлорат 2-бензил-3-метил-6,7-диметокси-1-(3-хлорпропил)изохинолиния (8б).** К раствору 0.76 г (0.002 моль) соли **1** в 5 мл метанола добавляют 0.44 г (0.0041 моль) бензиламина и кипятят 2 ч, разбавляют водой, промывают *i*-PrOH.

Перхлораты **8с–j** получают аналогично.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Т. Balaban, W. Schroth, G. N. Fischer, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **10**, 241 (1969).
2. А. Т. Balaban, A. Dinculescu, G. N. Dorofeenko, G. N. Fischer, A. V. Koblik, V. V. Mezheritskii, W. Schroth, *Adv. Heterocycl. Chem.*, Suppl. 2, A. R. Katritzky (Ed.), Acad. Press, N. Y., 1982.
3. Е. В. Кузнецов, И. В. Щербакова, Г. Н. Дорофеев, *ХГС*, 1481 (1977).
4. В. И. Дуленко, Н. Н. Алексеев, В. М. Голяк, Л. В. Дуленко, *ХГС*, 1135 (1977).

5. В. И. Дуленко, Н. Н. Алексеев, В. М. Голяк, А. с. СССР 640991; *Б. И.*, № 1, 78 (1979).
6. Ю. А. Николькин, Л. В. Дуленко, В. И. Дуленко, *ХТС*, 999 (1986).
7. С. Л. Богза, А. А. Малиенко, Т. А. Заритовская, М. Ю. Зубрицкий, С. Ю. Суйков, К. И. Кобраков, В. И. Дуленко, *ЖОрХ*, **32**, 596 (1996).
8. Я. П. Страдынь, *ХТС*, 1412 (1981).
9. А. В. Кибальный, В. Ю. Попов, В. И. Дуленко, *Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов*, Изд-во Саратов. гос. ун-та, Саратов, 1992, ч. 1, 66.
10. B. Lüning, C. Lundin, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 2136 (1967).
11. J. J. Fisch, H. Gopal, D. A. Russo, *J. Org. Chem.*, **39**, 3110 (1974).
12. J. Oliver, P. Sonnet, *J. Org. Chem.*, **39**, 2662 (1974).
13. L. H. Groves, G. A. Swan, *J. Chem. Soc.*, 650 (1952).
14. Г. Н. Дорофеенко, Е. И. Садекова, В. М. Гончарова, *ХТС*, 1308 (1970).
15. S. E. Denmark, A. Thorarensen, *Chem. Rev.*, **96**, 137 (1996).
16. Г. В. Лазурьевский, И. В. Терентьева, *Алкалоиды и растения*, Штиинца, Кишинев, 1975.
17. T. Uchida, K. Matsumoto, *Synthesis*, 209 (1976).
18. А. Г. Михайловский, В. С. Шкляев, *ХТС*, 291 (1997).

*Институт физико-органической химии  
и углехимии им. Л. М. Литвиненко  
НАН Украины, Донецк 83114  
e-mail: dulenko@infou.donetsk.ua*

*Поступило в редакцию 28.05.2002*