

1. *Protiva M.* Chemistry of dibenzo [b, f] thiepins and related systems as a basis of synthesis of potent psychotropic agents.—Lectures Heterocycl. Chem., 1978, 4, p. 1—15.
2. *Bassignana P., Cogrossi C., Gandino M.* Infrared Spectra of some compounds with thiazole and oxazole rings. The C:N bond.—Spectrochim. Acta, 1963, 19, N 11, p. 1885—1897.
3. *Metzger J.* Zur theorie physikalischer und chemischer eigenschften des triazols.—Z. Chem., 1969, 9, N 3, S. 99—104.
4. *Jenkins S. S.* The Grignard reaction in the synthesis of cetones. 4. A new method of preparing isomeric asymmetrical benzoin.s.—J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, N 3, p. 682—684.
5. *Neurotrope und psychotrope substanzen.* 17. 10-(4-methylpiperazino)-10, 11-dihydrodibenzo[b, f]thiepin und einige analoga/J. O. Jilek, E. Svatek, J. Metysova.—Collect., 1967, 32, N 9, p. 3186—3212.
6. *Sindelar K., Holubek J., Protiva M.* Noncataleptic neuroleptics: New approaches to the synthesis of 2-chloro-10-(4-methylpiperazino) anil -10-[4-(2-hydroxyethyl)piperazino]-10, 11-dihydrodibenzo[b, f]thiepin.—Ibid., 1977, 42, N 12, p. 3605—3627.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 04.01.83

УДК 547.944/945.832.1

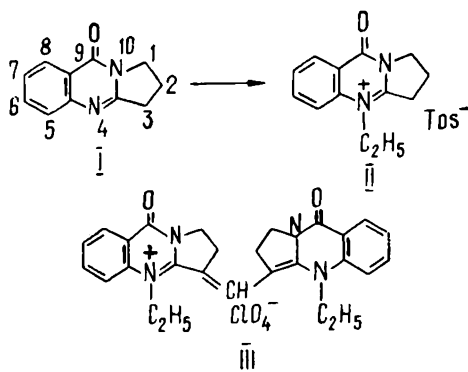
ЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ ДЕЗОКСИВАЗИЦИНОНА

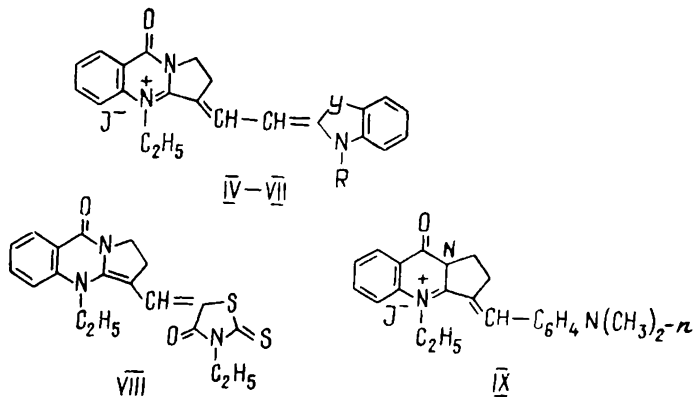
С. В. Андрианова, К. Дильманова, Т. В. Ковтун, А. В. Стеценко

Из растения *Peganum harmala* L. было выделено два новых алкалоида [1]. Они оказались производными хиназолина: 2,3-дигидропирроло (2,1-*b*) хиназолин-9(1H)-он (дезоксивазицинон) (I) и 1,2,3,9-тетрагидро-пирроло (2,1-*b*) хиназолин (дезоксипеганин) [2]. Представляло интерес изучить реакционную способность метиленовых групп пирролидинового цикла дезоксивазицинона.

Сплавлением дезоксивазицинона [3] с этиловым эфиром *n*-толуолсульфокислоты приготовлена его четвертичная соль (II), которую использовали в цианиновых конденсациях.

В ИК-спектре дезоксивазицинона имеются интенсивные полосы при 1672 и 1616 см⁻¹, которые были отнесены соответственно к группам C=O и C=N. Валентные колебания C=O-группы в этилперхлорате дезоксивазицинона наблюдаются при 1720 см⁻¹. Такое большое смещение частоты C=O-группы связано с тем, что четвертичная соль в твердом состоянии содержит этильный радикал при N₄-атоме, поскольку в этом случае кратность связи C=O выше, чем в случае нахождения его при N₁₀-атоме. Это дает основание считать, что в цианиновых конденсациях принимает участие метиленовая группа C₃-атома. Нами синтезированы симметричный (III) и несимметричные красители (IV—VII), мероцианин (VIII) и краситель-стирил (IX):





Данные о несимметричных красителях приведены в таблице. Мероцианин VIII проявляет положительную сольватохромию: при переходе от полярного растворителя (этанол) к менее полярному (хлороформ) окраска его растворов повышается. Это показывает, что в его электронное строение неполярная граничная структура вносит больший вклад, чем полярная.

Несимметричные красители

Соединение	Y	R	Q	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	Δ , нм	Выход, %	$T_{\text{пл}}$, °C	Брутто-формула	Найдено, %	Вычислено, %
IV	O	C ₂ H ₅	—	500	8,5	60,5	251	C ₂₄ H ₂₄ IN ₃ O ₂	8,38	8,20
V	S	C ₂ H ₅	—	523	22	90,7	259	C ₂₄ H ₂₄ IN ₃ OS	6,07	6,06
VI	S	C ₂ H ₅	CH=CH—CH=CH	540	24,5	93,2	247—248	C ₂₈ H ₂₈ IN ₃ OS	5,65	5,53
VII	CH=CH	CH ₃	—	560	8	74,6	265	C ₂₆ H ₂₄ IN ₃ O	8,16	8,25

Краситель-стирил IX имеет девиацию в 77,5 нм. Из этого следует, что остаток 1,2-дигидро-пирроло(2,1-*b*)хиназолин-9(4Н)-она в красителе по относительной основности уступает хинолиновому ($\Delta=79$ нм).

ПМР-спектры записывали на спектрометре ZKR-60, ИК-спектры — на «Specord IR-71».

2,3-Дигидро-пирроло(2,1-*b*)хиназолин-9(1Н)-он (I) синтезирован по [3]. Выход 63 %; т. пл. 109—110° (из гексана) (по [3] т. пл. 110—111°), $R_f=0,58$ (силуфол, система бензол—метанол—уксусная кислота 4:1:5). ИК-спектр (в таблетках KBr): 1672 (C=O), 1616 см⁻¹ (C=N).

2,3-Дигидро-4-этил-пирроло(2,1-*b*)хиназолин-9(1Н)-оний тозилат (II). Нагревали 2,28 г соединения I и 2,8 г этилового эфира *p*-толуолсульфокислоты 1,5 ч при 120—125° и 20 мин при 150°. Плав промывали бензолом, растворяли в воде и после очистки с активированным углем раствор упаривали досуха. Выход 3,7 г (74 %); т. пл. 205—206°.

Найдено, % S 8,09. C₂₀H₂₂N₂O₄S. Вычислено, %: 8,0.

2,3-Дигидро-4-этил-пирроло(2,1-*b*)хиназолин-9(1Н)-оний перхлорат. Водный раствор соли II обрабатывали рассчитанным количеством перхлората натрия. Выход 67,5 %; т. пл. 231° (из воды).

ПМР-спектр (внутренний стандарт ТМС в CF₃COOH): 4,41 (1, 3Н); 2,40 (2Н); 1,60 и 3,81 (NCH₂CH₃); 7,0—7,7 м. д. (5, 6, 7, 8Н). ИК-спектр (в таблетках KBr): 1720 (C=O), 1640 см⁻¹ (C=N).

Найдено, %: Cl 11,70. C₁₃H₁₅ClN₂O₅. Вычислено, %: Cl 11,26.

1,2-Дигидро-3-[(1,2-дигидро-4-этил-пирроло(2,1-*b*)хиназолин-9(4Н)-он-3-ил-(метилен)-4-этил-пирроло(2,1-*b*)хиназолин-9(3Н)-оний перхлорат (III). Нагревали 1,5 ч 0,38 г соли II, 0,4 г ортомуравьиного эфира, 0,2 мл триэтиламина в 4 мл сухого нитробензола при 190°. Через 12 ч осадок красителя отфильтровывали, промывали горячей водой, небольшим количеством спирта и эфиром. Спиртовой раствор красителя обрабатывали водным раствором рассчитанного количества перхлората натрия и кристаллизовали из спирта. Выход 0,13 г (48 %); т. пл. 244—245°, $\lambda_{\text{макс}}=532$ нм (этанол).

Найдено, %: N 10,48. C₂₇H₂₇ClN₄O₆. Вычислено, %: N 10,39.

1,2-Дигидро-3-(2-(3-этил-2-(3Н)-бензоксазолилден)-этилиден)-4-этил-пирроло(2,1-*b*)хиназолин-9(3Н)-оний иодид (IV) получали нагревани-

ем в течение 30 мин 0,38 г соли II, 0,46 г 2- ω -ацетанилидовинил-3-этилбензоксазолий иодида, 0,4 мл триэтиламина в 5 мл уксусного ангидрида при 100°. Краситель отфильтровывали, промывали теплой водой и кристаллизовали из спирта.

Аналогично из соли II и иодидов 2- ω -ацетанилидовинильных производных 3-этилбензтиазолия, 3-этилнафт (2,1-*d*)тиазолия, 1-метилхинолиния получены красители V—VII.

5 - (1,2 - Дигидро - 4 - этил пирроло(2,1 - *b*)хиназолин - 9(4*H*) - он - 3 - ил) - 3-этил-2-тиоксо-4-тиазолидинон (VIII). В течение 1 ч кипятили 0,38 г соли II, 0,3 г 3-этил-5-ацетанилидометиленроданина, 0,3 мл триэтиламина в 5 мл сухого пиридина. Краситель отфильтровывали, промывали теплой водой и кристаллизовали из спирта. Выход 0,15 г (39%); т. пл. 269—270°, $\lambda_{\text{макс}} = 528$ (этанол) и 520 нм (хлороформ). ПМР-спектр (внутренний стандарт ТМС в CF_3COOH): 4,76 (1H); 2,91 (2H); 1,34, 1,75 и 4,36, 4,66 (NCH_2CH_3), 8,60 (5H); 6,83 (8H); 8,06 м. д. (6, 7, 11 H).

Найдено, %: S 16,12. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: S 16,50.

1,2 - Дигидро - 3 - ((*n* - диметиламинофенил)метиле) - 4 - этил-пирроло(2,1 - *b*)хиназолин-9(3*H*)-оний иодид (IX). В течение 1 ч кипятили 0,38 г соли II, 0,15 г *n*-диметиламинобензальдегида, 0,6 мл триэтиламина в 5 мл уксусного ангидрида. Спиртовой раствор красителя обрабатывали водным раствором KI и кристаллизовали из спирта. Выход 0,31 г (66%); т. пл. 227—228°, $\lambda_{\text{макс}} = 495$ нм (этанол), $\Delta = 77,5$ нм.

Найдено, %: N 8,91. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{IN}_3\text{O}$. Вычислено, %: N 8,88.

1. Корецкая Н. И. Алкалоиды *Peganum harmala* L. I. О выделении двух новых алкалоидов.— Журн. общ. химии, 1957, 27, № 12, с. 3361.
2. Корецкая Н. И., Уткин А. М. Алкалоиды *Peganum harmala* L. II. О строении двух новых алкалоидов.— Там же, 1958, 28, № 4, с. 1087—1089.
3. Хиназолины. VI. Реакция антраниловой кислоты и ее замещенных с лактамами / Х. М. Шахидоятов, А. Ирисбаев, Л. М. Юн и др.— Химия гетероцикл. соединений, 1976, № 11, с. 1564—1569.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 31.01.83