

УДК 542.91:547.7:547.38:457.833.1

ХИМИЯ

Академик АН БССР А. А. АХРЕМ, А. М. МОИСЕЕНКОВ, В. А. КРИВОРУЧКО

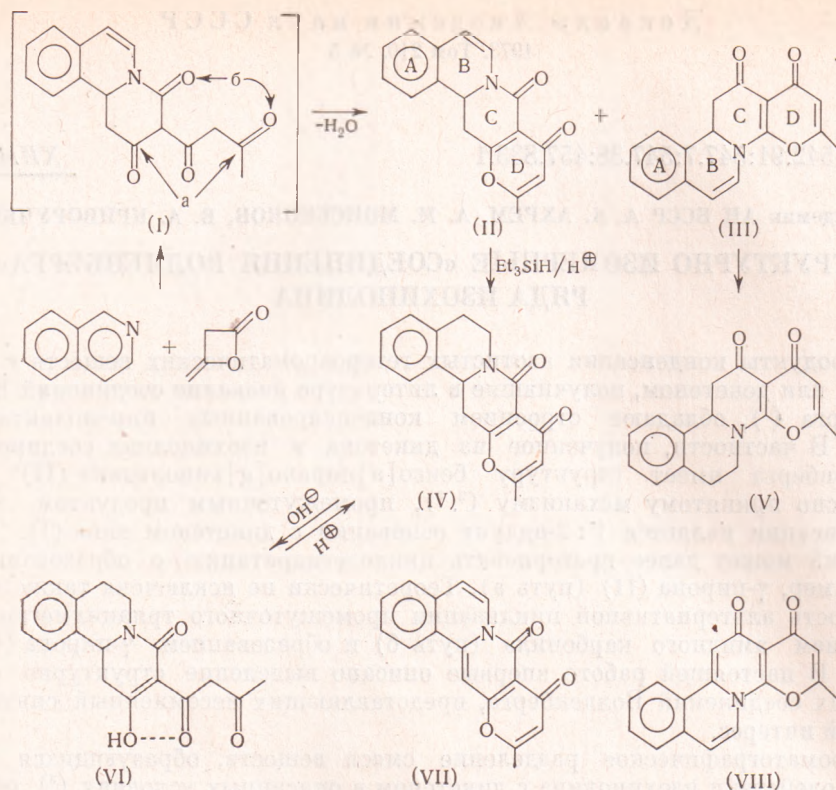
**СТРУКТУРНО ИЗОМЕРНЫЕ «СОЕДИНЕНИЯ ВОЛЛЕНБЕРГА»
РЯДА ИЗОХИНОЛИНА**

Продукты конденсации азотистых гетероароматических веществ с кетеном или декетеном, получившие в литературе название соединений Волленберга ⁽¹⁾, обладают строением конденсированных пиринолактамов ⁽²⁻⁶⁾. В частности, полученное из дикетена и изохинолина соединение Волленберга имеет структуру бензо[а]пирано[g]хинолизина (II) ⁽³⁾. Согласно принятому механизму ^(2, 3), промежуточным продуктом этой конденсации является 1:2-аддукт основания с дикетеном типа (I). Последний может далее претерпевать циклодегидратацию с образованием, например, γ -пирона (II) (путь а). Теоретически не исключена также возможность альтернативной циклизации промежуточного триацилметана с участием амидного карбонила (путь б) и образованием γ -пирона (III) ^(2, 3). В настоящей работе впервые описано выделение структурно изомерных соединений Волленберга, представляющих несомненный синтетический интерес.

Хроматографическое разделение смеси веществ, образующихся при взаимодействии изохинолина с дикетеном в описанных условиях ⁽³⁾, обнаружило присутствие в ней наряду с пираном (II) неизвестного соединения того же состава $C_{17}H_{13}NO_3$ в соотношении $\sim 2:1$. Указанное соединение и пирон (II) имеют небольшие различия в и.-к., у.-ф., масс-спектрах и спектрах п.м.р., вследствие чего ему приписано строение изомерного бензо[а]пирано[f]хинолизина (III). Пироны (II) и (III) весьма неустойчивы и легко окисляются в сполна дегидрированные бензохинолизины (VII) ⁽³⁾ и (VIII) соответственно, строение которых будет рассмотрено нами в другом сообщении. В условиях ионного гидрирования ⁽⁷⁾ хинолизины (II) и (III) с выходом $\sim 70\%$ превращены в устойчивые дигидропроизводные (IV) и (V) соответственно, строение которых подтверждено спектральными методами. В частности, в их спектрах п.м.р. сохраняется характерная для II и III АВХ-спиновая система сигналов от ангулярного бензильного протона и метиленовых протонов кольца С с частью Х в виде квадруплета, центр при $\delta \sim 5$ м.д., с наблюдаемым расщеплением $J = 5$ и 12 гц. Кроме того, пироны (II)–(V) характеризуются резонансными сигналами от метильных протонов, $\delta 2,2$ – $2,5$ м.д. (d), находящихся в спин-спиновой связи с β -протонами кольца D, $\delta 6,1$ – $6,2$ м.д. (q), при константе $J = 0,5$ – $0,8$ гц.

Катализируемое основаниями гидролитическое расщепление пирона (V) приводит к фрагментации молекулы с образованием сложной смеси веществ неустановленного строения. В аналогичных условиях изомер (IV) превращается в трикетолактam, существующий, согласно спектральным данным, преимущественно в форме наиболее вероятного таутомера (VI) с неенолизированной ацетоацетильной группой, ср. ⁽⁸⁾. Енольный протон хелатного типа обнаруживается в спектре п.м.р. (VI) в виде уширенного синглета с $\delta 18,2$ м.д.

Под действием органических кислот в неполярных растворителях при комнатной температуре трикетон (VI) гладко превращается в исходный пирон (IV), причем в реакционных смесях хроматографическими методами не обнаружено присутствие теоретически возможного структурного



изомера (V). Этот факт следует рассматривать как химическое доказательство строения пиринохинолизиديнов (IV) и (V) и, следовательно, изохинолиновых соединений Волленберга (II) и (III), поскольку альтернативная циклизация трикетолактама (VI) в пиринопиридон (V) (пусть б) в изученных условиях представляется маловероятной.

Конденсация изохинолина с дикетеном. Смесь веществ (1,2 г), полученную в описанных ⁽³⁾ условиях из 2,5 г изохинолина и 5 мл дикетена, подвергли быстрому хроматографированию в атмосфере N_2 на 20 г кремневой кислоты (200–220 меш; 19% H_2O). Элюирование смесью бензол – гексан (2 : 1) дало 220 мг (4%) 4,5-диоксо-2-метил-6,6а-дигидро-4Н,5Н-бензо[а]пирано[2,3-*f*]хинолизина (III), $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_3$, т. пл. 235–237° (CHCl_3 – гексан) *. И.-к. спектр (ν , см^{-1}): 1417, 1434, 1570, 1627, 1668, 1750. У.-ф. спектр (λ_{max} , мμ, ε): 240 (14 400); 310 (11 400).

Элюирование смесью бензол – ацетон (1 : 1) дало 450 мг (9%) пиринолактама (II), т. пл. 230–235° (MeOH). По данным ⁽³⁾: т. пл. 228°.

4,5-Диоксо-2-метил-7,8,12b,13-тетрагидро-4Н,5Н-бензо[а]пирано[2,3-*g*]хинолизин (IV). К раствору 280 мг пирона (II) в 10 мл CHCl_3 прибавили 1,5 мл $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ и 1 г Et_3SiH . Смесь оставили при ~20° на сутки, затем упарили в вакууме, остаток растворили в CHCl_3 , промыли насыщенным раствором NaHCO_3 и сушили над MgSO_4 . После удаления растворителя и кристаллизации продукта из смеси ацетон – эфир получено 210 мг (75%) пирона (IV), $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_3$, т. пл. 202–205°. И.-к. спектр (ν , см^{-1}): 1440, 1619, 1651, 1682. У.-ф. спектр (λ_{max} , мμ, ε): 244 (12 600); 303 (1000).

*Для всех синтезированных веществ получены удовлетворительные данные элементного анализа. И.-к. спектры (KBr) измерены на приборе UR-10, у.-ф. спектры (EtOH) – на регистрирующем спектрофотометре «Unicam» SP-700, спектры н.м.р. (CDCl_3) – на спектрометре «Varian» DA-60 с ГМДС в качестве внутреннего стандарта.

Аналогично пирон (III) с выходом 65% превращен в 4,5-диоксо-2-метил-6, 6а, 11, 12-тетрагидро-4Н,5Н-бензо[а]пирано[2,3-f]хинолизин (V), $C_{17}H_{15}NO_3$, т. пл. 180–181° (ТГФ-гексан). И.-к. спектр (ν , cm^{-1}): 1424, 1553, 1620, 1656, 1752. У.-ф. спектр (λ_{max} , $m\mu$, ϵ): 260 (10 400); 303 (5100).

2,4-Диоксо-3-ацетоацетил-1,2,3,4,6,7-гексагидро-11b Н-бензо[а]хинолизин (VI). К раствору 0,4 г пирона (IV) в 35 мл 50% MeOH прибавили 30% NaOH до pH 12,5, смесь оставили при ~20° на 1 час, затем сконцентрировали в вакууме, разбавили водой, подкислили 5% HCl до pH 6 и экстрагировали $CHCl_3$. Полученный в результате обычной обработки экстракта продукт подвергли быстрому хроматографированию в атмосфере N_2 на 10 г кремневой кислоты (200–220 меш; 19% H_2O). Элюирование смесью бензол–ацетон (5:1) дало 180 мг (40%) трикетона (VI), $C_{17}H_{17}NO_4$, т. пл. 111,5–112° (эфир). И.-к. спектр (ν , cm^{-1}): 1368, 1425, 1483, 1568, 1656, 1721, 2800–3300. У.-ф. спектр (λ_{max} , $m\mu$, ϵ): 283 (13 800); 333 (2000).

Циклизация трикетолактама (VI). Раствор 30 мг (VI) в 5 мл $CHCl_3$ и 0,15 мл CF_3CO_2H оставили при ~20° на 2 часа, затем упарили в вакууме и остаток кристаллизовали из ацетона. Получено 20 мг (70%) пирона (IV), т. пл. 198–201°, идентичного описанному выше образцу (IV).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 XI 1972

Институт физико-органической химии
Академии наук БССР
Минск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ O. Wollenberg, Ber., 67, 1675 (1934). ² J. A. Berson, W. M. Jones, J. Am. Chem. Soc., 78, 1625 (1956). ³ T. Kato, T. Kitagawa, J. Pharm. Soc. Japan, 84, 874 (1964). ⁴ G. A. Taylor, J. Chem. Soc., 1965, 3332. ⁵ T. Kato, Y. Yamamoto, Chem. Pharm. Bull., 14, 752 (1966). ⁶ T. Kato, T. Kawamata, J. Pharm. Soc. Japan, 87, 597 (1967). ⁷ Э. Н. Парнес, В. И. Эдаповичи др., ДАН, 166, 122 (1966). ⁸ А. И. Кольцов, Г. М. Хейфец, Усп. хим., 40, 1646 (1971).