

УДК 541.653:535.563:547.52/59:547.83

ХИМИЯ

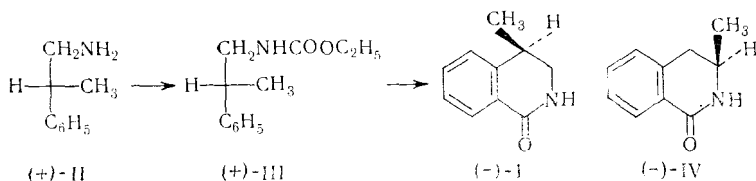
В. М. ПОТАПОВ, В. М. ДЕМЬЯНОВИЧ, Л. Д. СОЛОВЬЕВА, Г. Ф. ЛЕЛЯК

# ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЙ 4-МЕТИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛОН-1

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 28 VI 1971)

Известно, что дисперсия оптического вращения сильно зависит от конформации молекулы и в значительной степени от ее жесткости или подвижности (<sup>1-4</sup>). Продолжая исследование соединений, содержащих амидный и ароматический хромофоры, мы синтезировали и изучили дисперсию вращения (д.в.) и циркулярный дихроизм (ц.д.) циклического амида (—)-4-метил-3,4-дигидроизохинолона-1 (I). Рацемический 4-метил-3,4-дигидроизохинолон-1 был ранее получен циклизацией β-фенилпропилизоната в нитробензоле под действием AlCl<sub>3</sub> (<sup>5</sup>). Других данных в литературе об этом соединении нет.

В качестве исходного вещества мы использовали (+)-β-фенилпропиламин (II), синтезированный нами ранее из (—)-гидратроповой кислоты (<sup>6</sup>). Амин конденсировали с хлоругольным эфиром в щелочной среде (<sup>7</sup>) и полученный этил-N-[(+)-β-фенилпропил]-карбамат (III) нагреванием с полифосфорной кислотой циклизовали в (—)-4-метил-3,4-дигидроизохинолон-1 (I), выход 50%. Строение I подтверждено и.к. спектром (ν CO 1665, амид-I). Поскольку конфигурация исходного амина известна (<sup>6</sup>), то тем самым установлена и конфигурация синтезированного I:



Этил-N-[(+)-β-фенилпропил]-карбамат (III) в литературе не описан. Измерение его дисперсии вращения в различных растворителях показало, что ход кривых дисперсии вращения не зависит от полярности растворителя, в отличие от кривых д.в. этил-N-[(+)-α-бензилэтил]- (<sup>8</sup>) и этил-N-[(+)-α-фенилэтил]-карбаматов (<sup>9</sup>).

(—)-4-метил-3,4-дигидроизохинолон-1 (I) дает кривые д.в. в спирте, ацетонитриле, диоксане и изооктане с впадиной при 289—287 мμ и перегибом в области 270—240 мμ, далее кривая уходит в положительную область (рис. 1А). Измерить пик не удается из-за сильного поглощения. В спектре ц.д. I (в изооктане) имеются два отрицательных максимума: в области 270—280 мμ (с тонкой структурой) и при 235 мμ (рис. 1Б). Наблюдаемые кривые д.в. и ц.д. (—)-4-метил-3,4-дигидроизохинолона-1 мы объясняем наложением двух эффектов Коттона, вызываемых электронными переходами в сопряженной группировке —NH—CO—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—. Первый эффект Коттона можно совершенно определенно отнести к L<sub>b</sub>-переходу в ароматическом хромофоре (λ<sub>max</sub> 275 мμ, lg ε 3,08). Появление сильного эффекта Коттона в этой области связано с наличием пространственно закрепленной структуры дигидроизохинолона и заместителя в бензольном кольце (—CO—NH—), что приводит к существенному увеличению вращательной силы ароматического хромофора. Перегиб на кривой д.в. в области

270—240 мμ вызван вложением пика этого отрицательного эффекта Коттона и впадины второго, также отрицательного. Второй эффект Коттона, вероятно, является результатом нескольких электронных переходов ( $n \rightarrow \pi^*$ - и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы в амидном хромофоре,  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход в ароматическом хромофоре), поэтому отнесение его пока не представляется возможным.

При использовании в качестве растворителя трифторуксусной кислоты кривые д.в. и ц.д. (—) 4-метил-3,4-дигидроизохинолона-1 (I) существенно

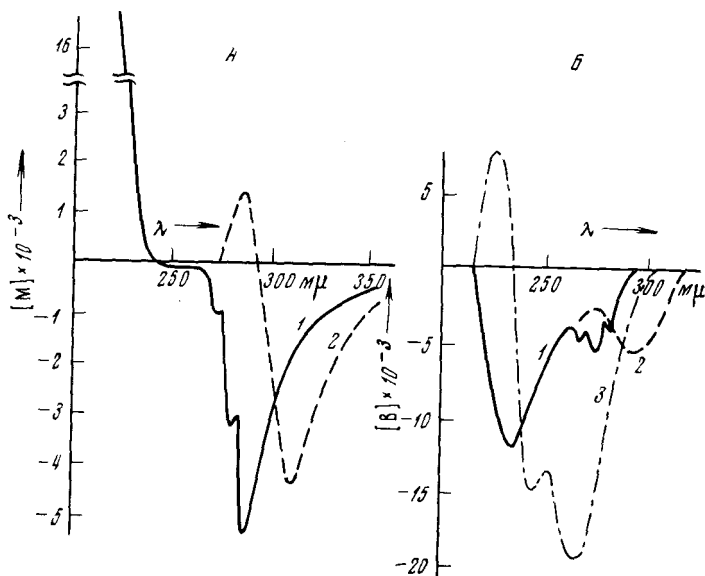
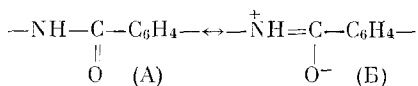


Рис. 1. Кривые д.в. (А) и п.д. (В) (—) 4-метил-3,4-дигидроизохинолона-1 (I) и (---) 3-метил-3,4-дигидроизохинолона-1 (IV) в изооктате (I), в трифторуксусной кислоте (2) и п.д. IV в изооктате (3)

меняются: появляется отрицательный эффект Коттона при 297 мμ (рис. 1). Это изменение, очевидно, связано с тем, что при протонировании мезомерное состояние амидной группы



сместается в сторону граничной структуры Б и тем самым увеличивается вклад структуры, аналогичной 3,4-дигидроизохинолинам, кривые д.в. которых, как было нами показано <sup>(3)</sup>, имеют эффект Коттона с первым экстремумом при 310 мμ.

Ранее нами был синтезирован и спектрополяризметрически изучен (+)-3-метил-3,4-дигидроизохинолон-1 (IV) (4). Соединения I и IV отличаются друг от друга лишь положением асимметрического центра. У-ф. спектры обоих веществ идентичны ( $\lambda_{\max}$  275 мμ, lg ε 3,08;  $\lambda_{\max}$  230 мμ, lg ε 4,04). Измерение циркулярного дихроизма соединения IV, проведенное в настоящей работе, и сопоставление его с I показало, что оба вещества при одинаковой ориентации метильной группы дают в области  $\lambda'$ -перехода в ароматическом хромофоре эффекты Коттона одинакового знака, несмотря на различное положение асимметрического центра (рис. 1Б). Величина же этого эффекта Коттона для 3-изомера (IV) значительно больше, чем для 4-изомера (I). ( $[\theta]_{IV} : [\theta]_I = 4 : 1$ ). Наложение нескольких электронных переходов в коротковолновой области обуславливает сложный характер кривых д.в. и ц.д. и затрудняет оценку влияния положения хромофора от-

носителем асимметрического центра на дисперсию вращения и циркулярный дихроизм.

Измерения дисперсии вращения проводились на автоматическом спектрополяриметре «JASCO» ORD/UV/CD/5 при толщине слоя 0,5 и 0,05 см. Спектры циркулярного дихроизма сняты на спектрополяриметре «Cary-60». У.-ф. спектры сняты на спектрофотометре «Cary-15».  $\beta$ -Фенилпропиламин ( $[\alpha]_D + 34^\circ$  ( $C$  2,0 спирт)) получен из оптически активной (—)-гидратроповой кислоты по ранее описанной нами методике (<sup>6</sup>). Этил-N-[(+)- $\beta$ -фенилпропил]-карбамат получен действием хлоругольного эфира на (+)- $\beta$ -фенилпропиламин в щелочной среде (<sup>7</sup>), выход 76%, т.кип.  $144^\circ/3$  мм,  $n_D^{20}$  1,5081,  $d_4^{20}$  1,042.

Найдено %: С 69,62; Н 8,50  
 $C_{12}H_{17}NO_2$ . Вычислено %: С 69,53; Н 8,27

Д.в. в этаноле ( $C$  0,11):  $[M]$   $383^\circ$  (350 мμ), 805 (300), 2280 (250), 13440 (218). Д.в. в изоктаноле ( $C$  0,12):  $834^\circ$  (350 мμ), 1430 (300), 4000 (250), 21600 (217).

(—)-4-метил-3,4-дигидроизохинолон-1 получен циклизацией этил-N-[(+)- $\beta$ -фенилпропил]-карбамата под действием полифосфорной кислоты при  $150^\circ$  (<sup>4</sup>), выход 50%, т.пл.  $81^\circ$  (бензол — изоктан)

Найдено %: С 74,59; Н 6,96  
 $C_{10}H_{11}NO$ . Вычислено %: С 74,51; Н 6,87

У.-ф. в этаноле:  $\lambda_{max}$  275 мμ,  $lg \epsilon$  3,08;  $\lambda_{max}$  230 мμ,  $lg \epsilon$  4,04.

Д.в. в этаноле ( $C$  0,07):  $-345^\circ$  (375 мμ),  $-4400$  (291), 0 (275), 0 (265),  $-1720$  (260),  $-1720$  (255), 0 (248), 13170 (220). Ц. д. в этаноле ( $C$  0,01):  $[\theta] - 5800^\circ$  (282 мμ),  $-6380$  (274),  $-15080$  (240).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
8 VI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> J. H. Brewster, J. G. Buta, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2233 (1966). <sup>2</sup> L. Verbit, S. Mitsui, Y. Senda, Tetrahedron, **22**, 755 (1966). <sup>3</sup> В. М. Потапов, В. М. Демьянович и др., ДАН, **173**, 107 (1967); ЖОХ, **37**, 2679 (1967). <sup>4</sup> В. М. Потапов, В. М. Демьянович и др., ДАН, **185**, 614 (1969). <sup>5</sup> T. C. Aschner, U. S. Pat. 2647 902, 1953. <sup>6</sup> В. М. Потапов, В. М. Демьянович и др., Журн. орг. хим., **7**, № 8, 1652 (1971). <sup>7</sup> P. Lansbury, J. G. Colson, N. R. Mancuso, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5225 (1964). <sup>8</sup> В. М. Потапов, В. М. Демьянович и др., Журн. орг. хим., **5**, 1979 (1969). <sup>9</sup> В. Т. Безручко, Кандидатская диссертация, МГУ, 1968.