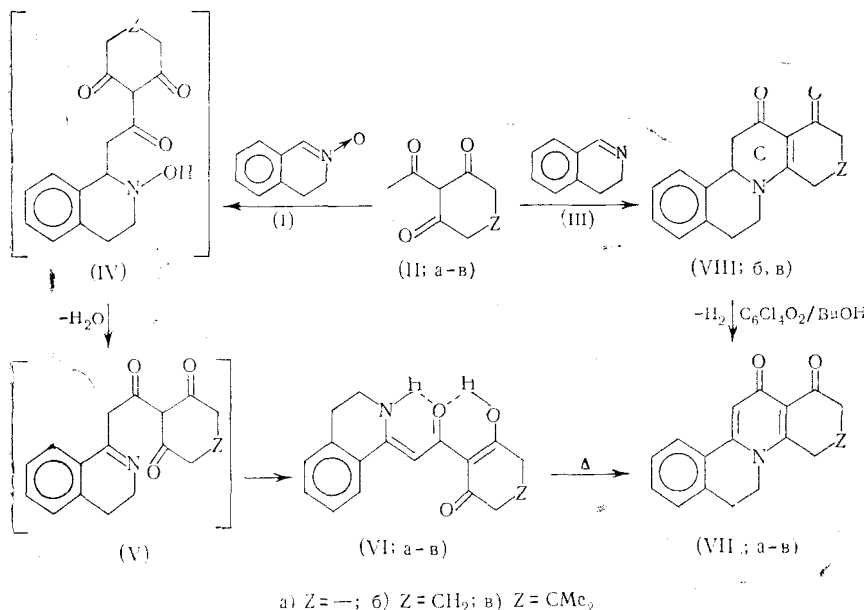


Академик АН БССР А. А. АХРЕМ, А. М. МОИСЕЕНКОВ, А. И. ПОСЕЛЕНОВ,
В. А. КРИВОРУЧКО

1,3-ПРИСОЕДИНЕНИЕ 2-АЦЕТИЛЦИКЛОАЛКАНДИОНОВ-1,3 К N-ОКСИ 3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНА

В отличие от 1,3-диполярного циклоприсоединения 1,3-присоединение (типа реакции Михаэля) в ряду нитронов привлекло значительно меньшее внимание исследователей (¹). В первую очередь это относится к циклическим нитронам, например N-окиси (I), изученной в реакциях с различными дипольрофилами (²⁻⁴). В настоящей работе обсуждаются результаты неизвестного до сих пор превращения окиси (I), как и нитронов вообще, под действием β-трикетоннов (II). Возникающие при этом продукты, подобно полученным нами ранее (⁵) из тех же трикетоннов и 3,4-дигидроизохинолина (III), являются важными промежуточными соединениями в синтезе гетероциклических аналогов стероидов.

Окись I и 2-ацетилциклопентандион-1,3 (IIa) взаимодействуют в кипящем спирте с отщеплением молекулы воды и образованием енаминотрикетона (VIa) с количественным выходом. Строение этого соединения следует из приведенных ниже данных физико-химического анализа и из превращения его в кипящем ДМФ в тетрациклический пиридон (VIIa). Аналогичный результат достигнут в случае 2-ацетилдимедона (IIb): возникающий при длительном нагревании его с нитроном (I) енаминотрикетон (VIb) количественно циклизуется в пиридон (VIIb), в свою очередь независимо синтезированный путем дегидрирования хлоранилом известного (⁵) хинолизида (VIIIb). При кипячении спиртового раствора эквимольных количеств нитрона I и 2-ацетилдигидрорезорцина (IIб) хроматографически отмечено образование промежуточного енаминотрикетона (VIб), медленно превращающегося затем в пиридон (VIIб), строение которого также доказано встречным синтезом из хинолизида (VIIIб).



И.-к. и у.-ф. спектры свидетельствуют о наличии в молекулах (VIa, в) (или их таутомеров) сильно ионизированных триацетилметановой и цисонидной енаминокарбонильной групп (ср. (6, 7)). Дополнительное подтверждение указанных структур следует из их спектров п.м.р., содержащих, в частности, слабые сигналы от протонов OH и NH хелатного типа. В согласии с предложенной структурой енаминотрикетонов (VI), спектры п.м.р. отвечающих им продуктов циклизации VII содержат одиночные сигналы от протона в β -положении пиридинового цикла, $\delta \sim 7,0$ м.д., что в свою очередь указывает на преимущественное дегидрирование кольца С в молекулах хинолизидинов (VIII).

Рассмотренное превращение нитрона I является, очевидно, результатом первоначального 1,3-присоединения метильной группы ацетилдикетона (II) с образованием неустойчивых промежуточных гидросиламина (IV) и β -иминокетона (V). Миграция в последнем двойной связи приводит далее к конечному енаминокетону (VI), стабилизированному прочными внутримолекулярными водородными связями хелатного типа (2, 4, 6-8).

Конденсация N-окиси (I) с 2-ацетилциклоалкандионами - 1,3 (II). Раствор 1,3 г окиси I (9) и 1,5 г трикетона (IIa) в 40 мл абс. EtOH кипятили 5 час., затем выпавшие светло-желтые кристаллы отфильтровали и кристаллизовали из MeOH. Получено 2,2 г 2-(1',2',3',4'-тетрагидроизохинолидино-1')-ацетилциклопентандиона - 1,3 (VIa), $C_{16}H_{15}NO_3$ *, т. пл. 231–233°. И.-к. спектр (ν , см⁻¹): 1405, 1430, 1450, 1495, 1555, 1593, 1620, 1665, 3295. У.-ф. спектр ($\lambda_{\max}$, мμ, ε): 263 (15 900); 400 (26 800). Спектр п.м.р.: $\delta_{\text{H винильн}}$ 6,84 м.д. (s); δ_{NH} 7,94 м.д. (s); δ_{OH} 9,95 м.д. (s).

Аналогично с выходом 25% получен 2-(1',2',3',4'-тетрагидроизохинолидино-1')-ацетил-5,5-диметилциклогександион-1,3 (VIb), $C_{18}H_{21}NO_3$, т. пл. 176–180° (MeOH). И.-к. спектр (ν , см⁻¹): 1408, 1423, 1455, 1485, 1530, 1595, 1610, 1640, 3285. У.-ф. спектр ($\lambda_{\max}$, мμ, ε): 270 (13 200); 400 (32 400). Спектр п.м.р.: $\delta_{\text{H винильн}}$ 7,30 м.д. (s); δ_{NH} 7,92 м.д. (s); δ_{OH} 19,25 м.д. (s).

Раствор 3 г окиси (I) и 3 г трикетона (IIб) в 25 мл абс. EtOH кипятили 20 час., затем упарили и остаток хроматографировали на 300 г Al_2O_3 II акт. Градиентное элюирование смесью гексан – $CHCl_3$ с возрастающим количеством последнего дало 0,6 г (11%) 1,13-диоксо-2,3,4,6,7,13-гексагидро-1H-дibenzo[a, f]хинолизина (VIIб), $C_{17}H_{15}NO_2$, т. пл. 247–248° (MeOH – эфир). И.-к. спектр (ν , см⁻¹): 1491, 1585, 1625, 1675. У.-ф. спектр ($\lambda_{\max}$, мμ, ε): 263 (41 300); 303 (8600).

Циклизация енаминотрикетонов (VI). Раствор 350 мг (VIa) в 30 мл ДМФ кипятили 10 час., затем упарили и остаток кристаллизовали из MeOH. Получено 0,3 г (92%) 1,12-диоксо-1,2,3,5,6,12-гексагидробензо[a]циклопентано[f]хинолизина (VIIa), $C_{16}H_{13}NO_2$, т. пл. 350–351° (разложение). И.-к. спектр (ν , см⁻¹): 1498, 1584, 1633, 1699. У.-ф. спектр ($\lambda_{\max}$, мμ, ε): 255 (38 000); 273 (пл.) (21 400); 308 (11 900).

Аналогично получен 1,13-диоксо-3,3-диметил-2,3,4,6,7,13-гексагидро-1H-дibenzo[a, f]хинолизин (VIIв), $C_{18}H_{19}NO_2$, т. пл. 253–256° (MeOH). И.-к. спектр (ν , см⁻¹): 1491, 1588, 1630, 1675. У.-ф. спектр ($\lambda_{\max}$, мμ, ε): 263 (35 400); 300 (7900).

Дегидрирование хинолизидинов (VIII). Смесью 420 мг хинолизидина (VIIб) (6) и 0,5 г хлоранила кипятили в 50 мл трет.-BuOH 1 час., затем отфильтровали, фильтрат упарили и остаток хроматографировали на 50 г Al_2O_3 II акт. Градиентное элюирование смесью гексан – $CHCl_3$ с воз-

* Для всех синтезированных веществ получены удовлетворительные данные элементного анализа. И.-к. спектры (в KBr) измерены на приборе UR-10, у.-ф. спектры (в EtOH) — на регистрирующем спектрофотометре «Uniscam SP-700», спектры п.м.р. — на спектрометре «Varian DA-60» в растворах $CDCl_3$ относительно ГМДС.

растающим количеством последнего дало 230 мг (55%) пиридона (VIIб), т. пл. 241–245° (MeOH – эфир), идентичного описанному выше образцу (VIIб).

Аналогично с выходом ~65% на хинолизидин (VIIIв) (⁵) получен пиридон (VIIв), т. пл. 250–253° (MeOH).

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 J. Hamer, A. Macaluso, Chem. Rev., **64**, 473 (1964). ² R. Huisgen, H. Seidl, Tetrahedron Letters, **1963**, 2049. ³ R. Huisgen, H. Hauck et al., Ber., **101**, 2568 (1968). ⁴ H. Seidl, R. Huisgen, R. Knorr, Ber., **102**, 904 (1969). ⁵ А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, А. И. Поселенов, ДАН, **203**, 95, (1972). ⁶ А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 594. ⁷ А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков и др., там же, **1971**, 1746. ⁸ В. С. Богданов, В. В. Негребцкий и др., там же, **1971**, 550. ⁹ E. Schmitz, Ber., **91**, 1488 (1958).