

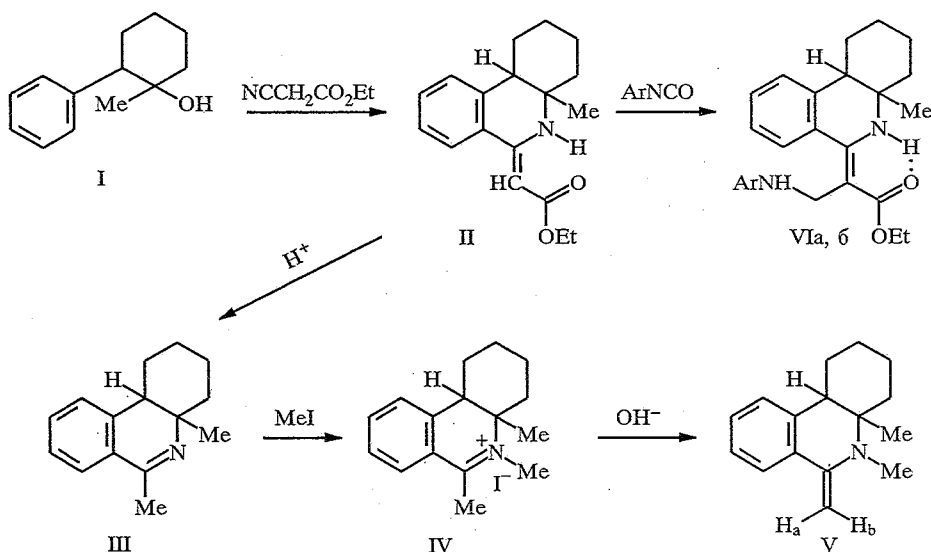
А. Г. Михайловский, В. С. Шкляев, Г. А. Вейхман,
М. И. Вахрин

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЕНАМИНОВ ФЕНАНТРИДИНОВОГО РЯДА

Синтезированы вторичные и третичные енамины, производные 1,2,3,4,4a,5,6,10b-октагидрофенантридина, рассмотрена *Z,E*-изомерия енаминоэфиров.

Енамины фенантридинового ряда впервые получены авторами работы [1]. Другие сведения об этих соединениях в литературе отсутствуют. Целью настоящего исследования является разработка препаративных методов их получения и изучение реакционной способности.

Синтез производных октагидрофенантридина осуществлен по реакции Риттера [1—3]. При взаимодействии карбинола I с циануксусным эфиром образуется соединение II. Сложноэфирная группа енаминоэфира II легко расщепляется при кипячении в 50% серной кислоте с образованием азометина III. Соединение III легко метилируется йодистым метилом, образуя йодметилат IV, дающий при обработке щелочью ангидрооснование V [4]. Енамин II реагирует с изоцианатами с образованием амидов VIa,б.



VI a Ar = Ph, б Ar = C₆H₄Me-*p*

Характеристики синтезированных соединений и данные спектров представлены в таблице. Спектр ПМР енаминоэфира II был сначала зарегистрирован для вещества, полученного сразу после реакции, до очистки. В этом спектре наблюдается четкая картина двойного набора сигналов групп CH= и NH цикла, что соответствует двум диастереомерным формам. С целью очистки соединение II перевели в гидройодид, из которого снова получили основание. В спектре ПМР последнего уже не наблюдалось раздвоение сигналов. Этот факт, а также четкая температура плавления гидройодида свидетельствуют в пользу одного из диастереомеров,

Характеристики синтезированных соединений II—VI

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}$, °C	Спектр ПМР, δ , м.д.							ИК спектр, см ⁻¹	Выход, %
			CH ₃ -C ₄ α , с	(CH ₂) ₄ , шир. с	=CH-C ₆ , с	Ar, м	NH цикла, с	CH-C ₁₀ шир. м	Протоны других групп		
II	C ₁₈ H ₂₃ NO ₂ ·HI	182...183	1,50	0,95	4,91	6,70...7,68	8,67	2,33	1,13 т (CH ₃); 3,92 к (CH ₂ O)	1660 (C=O); 3290 (NH)	37
III	C ₁₅ H ₁₉ N·HI	211...213	1,49	0,80	—	6,90...7,67	—	2,0	2,32 с (CH ₃ C=N)	1630 (C=N)	97
V	C ₁₆ H ₂₁ N		1,42	0,80	4,43 (H _a) 3,70 (H _b)	6,80...7,80	—	2,23	2,63 с (CH ₃ N)	1640 (C=C)	
VIa	C ₂₅ H ₂₈ N ₂ O ₃	113...114	1,40	0,80	—	6,87...7,73	11,60	2,35	1,40 т (CH ₃); 3,82 к (CH ₂ O); 10,50 с, NH-амида	1670 (C=O-амида); 1625 (CO ₂ C ₂ H ₅); 3080 (NH-цикла); 3290 (NH-амида)	60
VIб	C ₂₆ H ₃₀ N ₂ O ₃	137...138	1,60	0,83	—	6,90...7,85	11,75	2,31	1,25 т (CH ₃); 3,87 к (CH ₂ O); 10,03 с, NH-амида; 2,15 с, CH ₃ -Ar	1670 (C=O-амида); 1625 (CO ₂ C ₂ H ₅); 3080 (NH-цикла); 3290 (NH-амида)	67

образованного, вероятно, энантиомерной парой. Второй, оставшийся, диастереомер выделить индивидуально не удалось.

В спектре ПМР ангидрооснования V обращает на себя внимание различие в химических сдвигах протонов α -H и β -H. Согласно данным [4, 5], значения химических сдвигов для этих олефиновых протонов составляют 4,43 (α -H) и 3,99 м. д. (β -H), что согласуется с экспериментальными данными (табл.).

В спектрах ПМР енаминоэфиров II, VIa,б наблюдаются сдвиги в слабое поле синглетов группы NH цикла — соответственно 8,67, 11,60 и 11,75 м. д. Синглеты амидной группы NH соединений VIa,б при 10,50 и 10,03 м. д. в отличие от сигналов NH цикла практически не сдвигаются при добавлении CF_3COOH .

В ИК спектрах эфиров II, VIa,б, снятых в растворе CHCl_3 (0,01 моль/л), наблюдаются уширенные полосы валентных колебаний сложноэфирного карбонила с низкочастотными сдвигами: 1655 (эфир II) и 1625 см^{-1} (енамины VIa,б). Таким образом, на основании спектральных данных соединениям II и VI должна быть приписана Z-конфигурация, стабилизированная H-хелатным циклом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР зарегистрированы на спектрометре РЯ-2310 (60 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС, ИК спектры — на приборе UR-20 в CHCl_3 . Все спектры сняты для оснований.

Контроль за ходом реакций осуществлен с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе ацетон—этанол—хлороформ, 1 : 3 : 6, проявление парами брома.

Соединения II, III идентифицированы в виде гидройодидов, вещество IV является йодметилатом, остальные представлены в виде оснований (табл.). Все вещества перекристаллизованы из изопропилового спирта.

Данные элементного анализа на С, Н, N соответствует вычисленным.

Синтез исходного 1-метил-2-фенилциклогексанола (I) описан в работе [6].

Этиловый эфир 1,2,3,4,4a,5,6,10b-октагидрофенантридинилиден-6-уксусной кислоты (II, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2 \cdot \text{HI}$). К смеси 1,90 г (10 ммоль) карбинола I и 1,27 г (12 ммоль) этилового эфира циануксусной кислоты в 30 мл бензола добавляют по каплям при температуре не выше 5 °С 4 мл конц. H_2SO_4 , перемешивают при 60...70 °С в течение 15...20 мин, разлагают 100 мл холодной воды. Отделяют бензольный слой, водную фазу нейтрализуют раствором NH_4OH , выпавшее основание экстрагируют эфиром, эфирную вытяжку сушат K_2CO_3 . Эфир отгоняют, к остатку добавляют 1,40 мл 55% HI в 5 мл этанола. Выпавший осадок гидройодида отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают.

4a,6-Диметил-1,2,3,4,4a,10b-гексагидрофенантридин ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HI}$, III), йодметилат ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{IN}$, IV) и 4a,5-диметил-6-метил-1,2,3,4,4a,5,6,10b-октагидрофенантридин (V). Кипятят 4,13 г (10 ммоль) гидройодида эфира II в 50% водном растворе H_2SO_4 в течение 1 ч (контроль ТСХ). Раствор охлаждают, нейтрализуют NH_4OH и далее получают гидройодид аналогично соединению II. Для получения йодметилата IV 2 г (10 ммоль) соединения III смешивают с 0,8 мл (13 ммоль) CH_3I в 30 мл ацетона. Смесь плотно закрывают и оставляют на 8 ч при 20 °С. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают йодметилат IV ($T_{\text{пл}}$ 204...206 °С, выход 85%). Соединение IV обрабатывают 20% раствором NaOH, выпавшее масло экстрагируют эфиром, эфирную вытяжку сушат NaOH, после отгонки эфира получают основание V.

Этиловые эфиры N-арилмоноамида 2-(4a-метил-1,2,3,4,4a,5,6,10b-октагидрофенантридинилиден-6)малоновой кислоты (VIa,б). Раствор 2,85 г (10 ммоль) основания II с 10 ммоль соответствующего арилизоцианата в 30 мл бензола кипятят в течение 1 ч (контроль ТСХ), охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вейхман Г. А., Дормидонтова Е. В., Шкляев В. С. // Тез. докл. II регион. конф. Енамины в органическом синтезе. — Пермь, 1991. — С. 34.
2. Шкляев В. С., Александров Б. Б., Леготкина Г. И., Вахрин М. И., Гаврилов М. С., Михайловский А. Г. // ХГС. — 1983. — № 11. — С. 1560.

3. Шкляев В. С., Александров Б. Б., Михайловский А. Г., Вахрин М. И. // ХГС. — 1989. — № 9. — С. 1239.
4. Шкляев В. С., Александров Б. Б., Гаверилов М. С., Михайловский А. Г., Вахрин М. И. // ХГС. — 1988. — № 7. — С. 939.
5. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. — М.: Мир, 1984. — С. 113.
6. Сидорова Н. Г., Гребеницков Ю. Б. // Узб. хим. журн. — 1963. — № 4. — С. 79.

Институт технической химии УрО РАН,
Пермь 614600

Поступило в редакцию 21.10.93
