

Э. О. Чухаджян\*, Л. В. Айрапетян, Эл. О. Чухаджян, Г. А. Паносян<sup>а</sup>

**КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ОСНОВАНИЕМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ  
ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ХЛОРИДОВ ДИАЛКИЛ(4-ГИДРОКСИ-  
БУТИН-2-ИЛ)[3-(*n*-ТОЛИЛ)ПРОПИН-2-ИЛ]АММОНИЯ  
И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕЦИКЛИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

Хлориды диалкил(4-гидроксибутин-2-ил)[3-(*n*-толил)пропин-2-ил]аммония в водно-щелочной среде подвергаются внутримолекулярной циклизации типа диенового синтеза с образованием хлоридов 2,2-диалкил-4-гидроксиметил-6-метилбензо[*f*]изоиндолина. Внутримолекулярная рециклизация последних в условиях водно-щелочного расщепления приводит к 4-диалкиламинометил-8-метил-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуранам.

**Ключевые слова:** 4-диалкиламинометил-8-метил-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фураны, хлориды диалкил(4-гидроксибутин-2-ил)[3-(*n*-толил)пропин-2-ил]аммония, хлориды 2,2-диалкил-4-гидроксиметил-6-метилбензо[*f*]изоиндолина, внутримолекулярная циклизация, основной катализ, рециклизация.

Нами выявлена способность группы  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$  вовлекаться во внутримолекулярную циклизацию [1–5] и обнаружено, что продукты циклизации в условиях водно-щелочного расщепления внутримолекулярно рециклизуются [2–6].

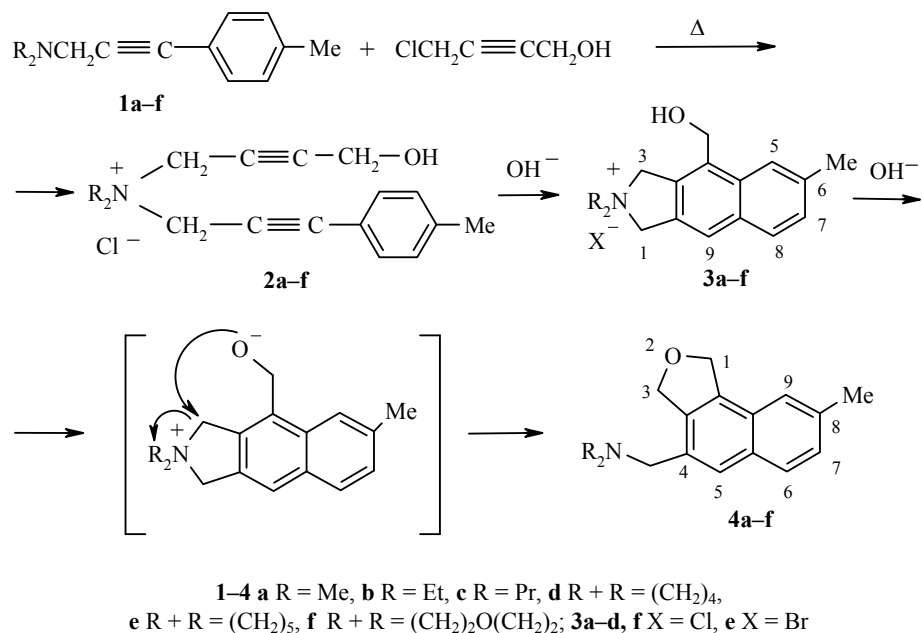
Раскрытие цикла происходит под действием внутримолекулярной нуклеофильной атаки алкокси-аниона, образующегося в щелочной среде; рециклизация не сопровождается ни расширением, ни сужением цикла, а вместо пирролиниевго фрагмента формируется дигидрофурановый цикл. На основе этой реакции разработан оригинальный путь синтеза аминов с фармакофорным гидрированным фурановым кольцом [2–6]. Следует отметить, что известен лишь один пример рециклизации чисто внутримолекулярного характера: термическое превращение иминобензилфурандионов в 4-ацилпиррол-2,3-дионы [7].

В литературе описаны многочисленные примеры рециклизации карбои, особенно, гетероциклических соединений; некоторые из них обобщены в обзорных статьях [8–12]. Во всех случаях под действием различных нуклеофильных, электрофильных или диполярных реагентов реализуются раскрытие цикла и последующее его замыкание. Процесс часто сопровождается расширением или сужением цикла, введением в него гетероатома или заменой имеющегося гетероатома на другой.

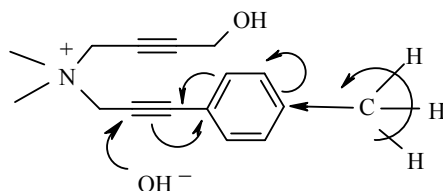
В продолжение изучения описанных выше реакций в настоящей статье в циклизацию вовлечены полученные алкилированием аминов **1a–f** хлориды диалкил(4-гидроксибутин-2-ил)[3-(*n*-толил)пропин-2-ил]аммония **2a–f** и изучена рециклизация синтезированных солей 2,2-диалкил-4-гидроксиметил-6-метилбензо[*f*]изоиндолина **3a–f**. Кроме решения

препаративных задач, представлялось также интересным выявить влияние на циклизацию соли **2** метильного заместителя, находящегося в *para*-положении бензольного кольца.

Показано, что циклизация солей **2a–e** протекает в присутствии водного KOH, при молярном соотношении соль **2**–KOH, ~1:1, т. е. в более жестких условиях по сравнению с их 3-*R*<sup>1</sup>-замещенными аналогами (*R*<sup>1</sup> = фенил, *n*-хлорфенил, алкенил), в случае которых это соотношение было 5:1 [1–4].



Меньшая реакционная способность соединений **2a–e** соответствует схеме, предложенной ранее для циклизации их аналогов (**3** *R*<sup>1</sup> = фенил, алкенил), согласно которой фрагмент  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CR}^1$  непосредственно участвует в циклизации, а щелочь является движущей силой процесса, включающего электронный перенос по шестичленному циклическому механизму [13–15]. Очевидно, что метильный заместитель в *para*-положении бензольного кольца солей **2a–f**, должен неблагоприятно влиять на их циклизацию, так как сдвиг электронов, обусловленный положительным индуктивным и гиперконъюгационным эффектами группы  $\text{CH}_3$ , направлен противоположно электронному переносу при циклизации по шестичленному циклическому механизму.



Ранее кинетические исследования циклизации бромистого диметил-(пропаргил)[3-(*n*-толил)пропин-2-ил]аммония также показали, что при наличии метильного заместителя в *para*-положении бензольного ядра скорость реакции уменьшается [16]. Следует отметить, что, в отличие от рассмотренных солей замещенного аммония, пирролидиния и пиперидиния **2a–e**, циклизация соли замещенного морфолина **2f** протекает с бурным саморазогреванием даже при молярном соотношении соль **2f** – KOH, 5:1. Наблюдаемое явление можно объяснить значительным индуктивным эффектом морфолиниевых фрагмента, связанным с наличием в нем неподеленной электронной пары атома кислорода.

Следует отметить, что только из солей **2e,f** соответствующие продукты **3e,f** были получены и выделены в кристаллическом виде, причем после циклизации соли **2e**, реакционная смесь подкислялась бромистоводородной кислотой, что привело к бромистоводородной соли **3e**. Соли **3a–d** выделить и охарактеризовать не удалось из-за их гигроскопичности, данные соли имеют вид стекловидной массы. Все соли **3a–f** подвергались рециклизации без их выделения из реакционных смесей после циклизации соединений **2a–f**. Рециклизация проводилась в присутствии эквимольного или двукратного количества (в случае соли **3f**) KOH при 80–85 °C, и при этом с суммарными выходами 62–70% были получены амины **4b–f**, а выход амина **4a** составил лишь 32% из-за сильного смолообразования. Следует отметить, что продукты **4a–f** образуются также с выходами 8–15% и при описанной выше циклизации солей **2a–f** (при пятикратном, по сравнению с KOH, избытке соли **2**).

Состав и строение синтезированных новых соединений **1c,d,f**, **2a–f**, **3e,f**, **4a–f** подтверждены данными элементного анализа, а также ИК спектров и спектров ЯМР. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C солей **3e,f** и аминов **4a–f** проведено на основании двумерных спектров COSY, NOESY и HMQC.

В ИК спектрах солей **3a,f** отсутствуют полосы поглощения в области 2220–2240 (дизамещенной ацетиленовой связи) и 810–840 см<sup>-1</sup> (*para*-замещенного бензольного кольца), характерные для солей **2a–f**, но имеются полосы в области 820 и 870 см<sup>-1</sup> (1,2,4- и пентазамещенных бензольных колец соответственно). Для солей **2**, **3** характерно также поглощение при 1040, 1080, 3200–3500 (группы OH) и 1580, 1600, 3130–3150 см<sup>-1</sup> (ароматического кольца). В спектрах аминов **4a–f** присутствуют полосы поглощения при 720–800 и 870 см<sup>-1</sup> (1,2,4- и пентазамещенных бензольных колец соответственно), а также в области 1010, 1050, 1060–1110 см<sup>-1</sup> (–C–O–C– в цикле) и 1500, 1580, 1600, 3030–3040 см<sup>-1</sup> (ароматическое кольцо).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре UR-20 в таблетках KBr или в вазелиновом масле. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C получены на спектрометре Mercury 300VX фирмы Varian (300 и 75 МГц соответственно) при 300 К для растворов в DMSO-d<sub>6</sub>-CCl<sub>4</sub>, 1:3, относительно остаточных сигналов недеирированного растворителя.

Исходные амины **1a,b,e** синтезированы по реакции Манниха, как описано ранее [17], а 4-хлор-2-бутинол получен по известной методике [18].

**Синтез исходных аминов 1c,d,f** (общая методика). Смесь 120 ммоль *n*-толил-ацетилена, 118 ммоль параформа, 120 ммоль соответствующего вторичного амина, 0.6 г хлорного железа, 0.4 г диацетата меди и 80 мл диоксана выдерживают в течение 62 ч при 90–92 °С, затем подкисляют 20% водным раствором HCl и при пониженном давлении отгоняют растворитель. Остаток, после удаления органических примесей экстракцией эфиром (2 × 50 мл), подщелачивают 20% водным раствором NaOH и экстрагируют эфиром (3 × 50 мл). Высушенный MgSO<sub>4</sub> экстракт упаривают, из остатка вакуумной перегонкой выделяют целевой амин **1**.

**Дипропил[3-(*n*-толил)пропин-2-ил]амин (1c)**. Выход 16.90 г (62%), т. кип. 135–136 °С (1–2 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5212, т. пл. пикрата 98–102 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 810, 840; 1560, 1580, 2230, 3020. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.23 и 7.07 (2H, м и 2H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 3.51 (2H, с, CH<sub>2</sub>C≡CAr); 2.44 (4H, м, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 2.34 (3H, с, CH<sub>3</sub> в Ar); 1.47 (4H, секст, *J* = 7.3, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.92 (6H, т, *J* = 7.3, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 84.18; Н 10.32; N 6.26. C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N. Вычислено, %: С 83.79; Н 10.11; N 6.11.

**N-[3-(*n*-Толлил)пропин-2-ил]пирролидин (1d)**. Выход 10.20 г (43%), т. кип. 157–158 °С (1 мм рт.ст.),  $n_D^{20}$  1.5570, т. пл. пикрата 138–140 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 810–840; 1560, 1600, 2220, 3030. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 7.24 и 7.07 (2H, м и 2H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 3.54 (2H, с, CH<sub>2</sub>C≡CAr); 2.61 (4H, м, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 2.35 (3H, с, CH<sub>3</sub> в Ar); 1.78 (4H, м, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). Найдено, %: С 84.78; Н 8.76; N 7.19. C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N. Вычислено, %: С 84.37; Н 8.54; N 7.03.

**N-[3-(*n*-Толлил)пропин-2-ил]морфолин (1f)**. Выход 12.05 г (46.7%), т. кип. 151–153 °С (3–4 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5632, т. пл. пикрата 157–158 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 810–840; 1560, 1600, 2230, 3030. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 7.26 и 7.09 (2H, м и 2H, м, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 3.63 (4H, м, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 3.43 (2H, с, CH<sub>2</sub>C≡CAr); 2.53 (4H, м, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 2.35 (3H, с, CH<sub>3</sub> в Ar). Найдено, %: С 78.54; Н 8.19; N 6.71. C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO. Вычислено, %: С 78.14; Н 7.96; N 6.51.

**Алкилирование аминов 1a–f 4-хлор-2-бутинолом. Соли 2a–f** (общая методика). К раствору 15 ммоль амина **1a–f** в 10 мл ацетонитрила прибавляют 30 ммоль хроматографически чистого 4-хлор-2-бутинола. Реакционную смесь выдерживают при температуре 90–92 °С в течение 2–3 ч, затем в случае солей **2a–e** при пониженном давлении отгоняют растворитель, остаток – соли **2a–e** – промывают абсолютным эфиром (3 × 20 мл) и высушивают над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; соль **2f** кристаллизуется при охлаждении реакционной смеси, ее отфильтровывают и перекристаллизовывают из абсолютного спирта. Соли **2a–e** гигроскопичны, для них не удалось определить температуру плавления.

**Хлористый (4-гидроксibuтин-2-ил)[3-(*n*-толил)пропин-2-ил]диметиламмоний (2a)**. Выход 4.10 г (98%). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 810–840; 1560, 1600, 3030; 2230; 3100–3500. Найдено, %: С 69.57; Н 7.46; Cl 13.01; N 5.21. C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>ClNO. Вычислено, %: С 69.18; Н 7.26; Cl 12.76; N 5.04.

**Хлористый (4-гидроксibuтин-2-ил)[3-(*n*-толил)пропин-2-ил]диэтиламмоний (2b)**. Выход 3.76 г (82%). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 810–850; 1560, 1600, 3020; 2220; 3100–3500. Найдено, %: С 71.08; Н 8.12; Cl 11.86; N 4.76. C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>ClNO. Вычислено, %: С 70.69; Н 7.91; Cl 11.59; N 4.58.

**Хлористый (4-гидроксibuтин-2-ил)[3-(*n*-толил)пропин-2-ил]дипропиламмоний (2c)**. Выход 4.40 г (88%). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 810–840; 1540, 1600, 3030; 2220; 3200–3500. Найдено, %: С 72.34; Н 8.66; Cl 10.94; N 4.36. C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>ClNO. Вычислено, %: С 71.94; Н 8.45; Cl 10.62; N 4.19.

**Хлористый N-(4-гидроксibuтин-2-ил)-N-[3-(*n*-толил)пропин-2-ил]пирролидиний (2d)**. Выход 3.91 г (86%). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 810–840; 1540, 1600, 3030; 2220; 3200–3500. Найдено, %: С 71.56; Н 7.46; Cl 11.99; N 4.76. C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>ClNO. Вычислено, %: С 71.16; Н 7.25; Cl 11.67; N 4.61.

**Хлористый N-(4-гидроксипутин-2-ил)-N-[3-(*п*-толил)пропин-2-ил]пиперидиний (2e).** Выход 4.41 г (93%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 810–840; 1550, 1600, 3020; 2220; 3200–3500. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.46 и 7.17 (2H, м и 2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 5.60 (1H, ш. с, OH), 4.96 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}$ ); 4.72 (2H, т,  $J = 1.9$ ,  $\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2$ ); 4.18 (2H, т,  $J = 1.9$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 3.82 (4H, м,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ); 2.38 (3H, с,  $\text{CH}_3$  в Ar); 1.96 (4H, м,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 1.73 (2H, м,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ). Найдено, %: C 72.21; H 7.83; Cl 11.47; N 4.45.  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{ClNO}$ . Вычислено, %: C 71.81; H 7.61; Cl 11.15; N 4.41.

**Хлористый N-(4-гидроксипутин-2-ил)-N-[3-(*п*-толил)пропин-2-ил]морфолиний (2f).** Выход 4.00 г (83%), т. пл. 198–200 °C (абс. EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 810–840; 1600, 3020; 2220; 3200–3500. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.48 и 7.18 (2H, м и 2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 5.57 (1H, ш. с, OH); 5.13 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAr}$ ); 4.87 (2H, т,  $J = 2.0$ ,  $\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2$ ); 4.18 (2H, т,  $J = 2.0$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 4.05 (4H, м,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ); 3.84 (4H, м,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ); 2.39 (3H, с,  $\text{CH}_3$  в Ar). Найдено, %: C 68.01; H 7.11; Cl 11.33; N 4.61.  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2$ . Вычислено, %: C 67.61; H 6.89; Cl 11.08; N 4.38.

**Циклизация солей 2a–f. Соли 3a–f** (общая методика). К раствору 10 ммоль соли 2a–f в 4 мл  $\text{H}_2\text{O}$  прибавляют 0.7 мл 3 н. водного раствора KOH (молярное соотношение соль 1–KOH, 5:1). Смесь нагревают до 50 °C, при этом в случае соли 2f температура поднимается до 100 °C, а в остальных случаях – до 85 °C. После самопроизвольного охлаждения реакционной массы до комнатной температуры ее экстрагируют смесью эфир–дихлорметан, 2:1 (3 × 30 мл). В экстракте титрованием 0.1 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  устанавливают наличие 8–15% амина 4a–f, пикрат которого не дает депрессии температуры плавления с пикратом амина 4a–f, полученным при рециклизации соли 3a–f (см. ниже). Водный раствор после экстракции подкисляют 20% водной HCl или HBr (в случае соли 2e). При этом продукты циклизации 3e,f выделяются в кристаллическом виде, их отфильтровывают, промывают на фильтре водой и высушивают. Для выделения продуктов 3a–d подкисленную массу упаривают досуха, остаток экстрагируют абсолютным этанолом. При добавлении к спиртовому экстракту эфира выделяются стекловидные соли 3a–d. Их не удалось получить в кристаллическом виде и охарактеризовать.

**Бромистый 4-гидроксиметил-6-метил-2,2-пентаметиленбензо[f]изоиндолиний (3e).** Выход 2.50 г (69%), т. пл. 263–264 °C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 720; 870; 1580, 3040; 1030, 1050, 1080, 3200–3500. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 9.33 (1H, ш. с, OH); 8.04 (1H, с, H-9); 7.93 (1H, д,  $J = 8.4$ , H-8); 7.52 (1H, д,  $J = 1.8$ , H-5); 7.45 (1H, д, д,  $J_1 = 8.4$ ,  $J_2 = 1.8$ , H-7); 5.44 и 5.34 (2H, т,  $J = 2.9$  и 2H, д, д,  $J_1 = 3.2$ ,  $J_2 = 2.5$ , H-1 и H-3); 4.34 (2H, д,  $J = 5.3$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 3.40 и 3.02 (2H, м и 2H, м,  $\alpha$ -N пиперидино); 2.50 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.86–1.59 и 1.38 (5H, м и 1H, м,  $\beta$ ,  $\gamma$ -H пиперидино). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 137.45, 136.89, 134.77, 131.19, 130.62, 128.58, 128.42, 127.32, 122.91 и 120.76 (C аром.); 73.50 и 73.06 (C-1 и C-3); 56.98 ( $\text{OCH}_2$ ); 52.03 (C- $\alpha$  пиперидино); 22.38 (C- $\beta$  пиперидино); 21.37 (C- $\gamma$  пиперидино) и 21.17 ( $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: C 63.21; H 7.04; Br 22.38; N 4.05.  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{BrNO}$ . Вычислено, %: C 62.99; H 6.68; Br 22.05; N 3.87.

**Хлористый 4-гидроксиметил-6-метилспиро[бензо[f]изоиндолин-2,4'-морфолиний] (3f).** Выход 2.30 г (73%), т. пл. 158–159 °C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 720; 870; 1580, 1600, 3030; 1020, 1050, 1070, 1110, 3200–3400. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.88 (1H, с, H-9); 7.75 (1H, д,  $J = 8.4$ , H-8); 7.75 (1H, д,  $J = 1.6$ , H-5); 7.31 (1H, д, д,  $J_1 = 8.4$ ,  $J_2 = 1.6$ , H-7); 5.88 (1H, ш. с, OH); 5.53 и 5.21 (2H, с и 2H, с, H-1, H-3); 4.97 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 4.14 и 4.01 (2H, д, т,  $J_1 = 13.8$ ,  $J_2 = 5.0$  и 2H, д, т,  $J_1 = 13.8$ ,  $J_2 = 4.6$ ,  $\text{NCH}_2$  морфолино); 3.77 (4H, т,  $J = 4.8$ ,  $\text{OCH}_2$  морфолино); 2.54 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 135.32, 132.96, 131.29, 131.04, 129.27, 128.63, 127.88, 127.82, 122.88 и 121.26 (C аром.); 66.1 и 65.8 (C-1 и C-3); 61.39 (OC морфолино); 58.36 (NC морфолино); 58.09 (4- $\text{CH}_2$ ); 56.98 (4- $\text{CH}_2$ ) и 21.48 ( $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: C 68.02; H 7.16; Cl 11.33; N 4.61.  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2$ . Вычислено, %: C 67.61; H 6.93; Cl 11.08; N 4.38.

**Рециклизация солей 3a–f. Амины 4a–f** (общая методика). Соли **3a–f**, полученные при циклизации 10 ммоль соединений **2a–f** в 3 мл H<sub>2</sub>O, подвергают рециклизации без выделения из реакционной смеси, после экстракции последней смесью эфир–дихлорметан, 3:1 (2 × 25 мл). К полученной массе, содержащей соль **3a–e**, прибавляют раствор 10 ммоль KOH в 2 мл H<sub>2</sub>O, а в случае соли **3f** – раствор 20 ммоль KOH в 4 мл H<sub>2</sub>O и полученную смесь выдерживают в течение 3–3.5 ч при 80–85 °С. В случае соли **3a** имеет место смолообразование. Остывшую массу экстрагируют смесью эфир–дихлорметан, 3:1 (3 × 25 мл), экстракт промывают водой. Во всех случаях в экстракте титрованием 0.1 н. раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> обнаружено наличие 5.4–5.5 ммоль (54–55%) амина **4b–f**. Эфирный экстракт высушивают MgSO<sub>4</sub>. После упаривания растворителя амины **4c,f** получают в кристаллическом виде и перекристаллизовывают из смеси эфир–дихлорметан, 2:1. Амины **4a,b,d,e** выделяют из остатка перегонкой. После перегонки амины **4b,e** кристаллизуются, их пере- кристаллизовывают из смеси эфир–дихлорметан.

**4-Диметиламинометил-8-метил-1,3-дигидронафто[1,2-с]фуран (4a).** Выход 0.77 г (32%), т. кип. 128–130 °С (1–2 мм рт. ст.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 730, 790; 870; 1060, 1100, 1580, 1600, 3030. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.71 (1H, д, *J* = 8.4, H-6); 7.53 (1H, с, H-5); 7.31 (1H, д, *J* = 1.9, H-9); 7.25 (1H, д, д, *J*<sub>1</sub> = 8.4, *J*<sub>2</sub> = 1.9, H-7); 5.35 (2H, т, *J* = 3.2, H-3); 5.20 (2H, т, *J* = 3.2, H-1); 3.45 (2H, с, 4-CH<sub>2</sub>); 2.51 (3H, с, 8-CH<sub>3</sub>); 2.21 (6H, с, NCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 136.04, 134.92, 133.72, 130.82, 130.12, 127.57, 127.16, 126.51, 126.37 и 122.30 (С аром.), 73.42 и 72.32 (С-1 и С-3); 62.31 (4-CH<sub>2</sub>); 44.88 (NCH<sub>3</sub>); 21.23 (8-CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 80.02; Н 8.14; N 6.03. C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO. Вычислено, %: С 79.63; Н 7.94; N 5.81.

**4-Диэтиламинометил-8-метил-1,3-дигидронафто[1,2-с]фуран (4b).** Выход 1.70 г (62%), т. кип. 135–137 °С (3–4 мм рт. ст.), т. пл. 123–125 °С (эфир–дихлорметан), т. пл. пикрата 187–190 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 720, 760; 870; 1050, 1100; 1600, 3030. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.70 (1H, д, *J* = 8.4, H-6); 7.53 (1H, с, H-5); 7.31 (1H, д, *J* = 1.8, H-9); 7.25 (1H, д, д, *J*<sub>1</sub> = 8.4, *J*<sub>2</sub> = 1.8, H-7); 5.34 (2H, т, *J* = 3.1, H-3); 5.22 (2H, т, *J* = 3.1, H-1); 3.60 (2H, с, 4-CH<sub>2</sub>); 2.51 (3H, с, 8-CH<sub>3</sub>); 2.50 (4H, к, *J* = 7.1, СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>); 1.04 (6H, т, *J* = 7.1, СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>). Найдено, %: С 80.65; Н 8.83; N 5.45. C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>NO. Вычислено, %: С 80.26; Н 8.61; N 5.21.

**4-Дипропиламинометил-8-метил-1,3-дигидронафто[1,2-с]фуран (4c).** Выход 1.90 г (64.1%), т. пл. 97–98 °С (эфир–дихлорметан), т. пл. пикрата 184–185 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 770, 800; 870; 1050, 1110; 1580, 3040. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.70 (1H, д, *J* = 8.3, H-6); 7.53 (1H, с, H-5); 7.31 (1H, д, *J* = 1.8, H-9); 7.25 (1H, д, д, *J*<sub>1</sub> = 8.3, *J*<sub>2</sub> = 1.8, H-7); 5.34 (2H, т, *J* = 3.0, H-3); 5.22 (2H, т, *J* = 3.0, H-1); 3.58 (2H, с, 4-CH<sub>2</sub>); 2.51 (3H, с, 8-CH<sub>3</sub>); 2.36 (4H, т, *J* = 7.3, NCH<sub>2</sub>); 1.48 (4H, секст, *J* = 7.3, СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>); 0.85 (6H, т, *J* = 7.3, СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 135.82, 134.67, 133.60, 130.87, 130.77, 127.41, 127.01, 126.38, 126.21 и 122.22 (С аром.); 73.47 и 72.23 (С-1 и С-3); 57.62 (4-CH<sub>2</sub>); 55.36 (С-α пропил); 21.19 (8-CH<sub>3</sub>); 19.50 (С-β пропил); 11.47 (С-γ пропил). Найдено, %: С 81.16; Н 9.38; N 4.86. C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>NO. Вычислено, %: С 80.76; Н 9.15; N 4.71.

**N-(8-Метил-1,3-дигидронафто[1,2-с]фуран-4-илметил)пирролидин (4d).** Выход 1.80 г (66%), т. кип. 200–201 °С (1–2 мм рт. ст.), т. пл. пикрата 189–192 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 780, 805; 870; 1130; 1500, 1600, 3040. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 7.71 (1H, д, *J* = 8.3, H-6); 7.55 (1H, с, H-5); 7.31 (1H, д, *J* = 1.8, H-9); 7.25 (1H, д, д, *J*<sub>1</sub> = 8.3, *J*<sub>2</sub> = 1.8, H-7); 5.35 (2H, т, *J* = 3.1, H-3); 5.21 (2H, т, *J* = 3.1, H-1); 3.66 (2H, с, 4-CH<sub>2</sub>); 2.51 (3H, с, 8-CH<sub>3</sub>); 2.48 (4H, м, α-СН<sub>2</sub> пирролидин); 1.77 (4H, м, β-СН<sub>2</sub> пирролидин). Найдено, %: С 81.27; Н 8.14; N 5.39. C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO. Вычислено, %: С 80.86; Н 7.92; N 5.24.

**N-(8-Метил-1,3-дигидронафто[1,2-с]фуран-4-илметил)пиперидин (4e).** Выход 1.91 г (68%), т. кип. 209–210 °С (1–2 мм рт. ст.), т. пл. 65–66 °С (эфир–дихлорметан), т. пл. пикрата 194–195 °С (EtOH), т. пл. хлоргидрата 244–245 °С (абс. EtOH).

ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 720, 770, 790; 870; 1010, 1030, 1130; 1580, 3030. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.69 (1H, д,  $J = 8.4$ , H-6); 7.50 (1H, с, H-5); 7.30 (1H, д,  $J = 1.8$ , H-9); 7.24 (1H, д,  $J_1 = 8.4$ ,  $J_2 = 1.8$ , H-7); 5.34 (2H, т,  $J = 3.1$ , H-3); 5.22 (2H, т,  $J = 3.1$ , H-1); 3.49 (2H, с, 4- $\text{CH}_2$ ); 2.51 (3H, с, 8- $\text{CH}_3$ ); 2.36 (4H, м,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$  пиперидино); 1.55 (4H, м,  $\beta$ - $\text{CH}_2$  пиперидино); 1.44 (2H, м,  $\text{CH}_2$  пиперидино). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 136.00, 134.71, 133.66, 130.84, 130.71, 129.93, 127.41, 127.02, 126.25 и 122.17 (С аром.); 73.46 и 72.23 (С-1 и С-3); 61.84 (4- $\text{CH}_2$ ); 53.92 (С- $\alpha$  пиперидино); 25.51 (С- $\beta$  пиперидино); 23.90 (С- $\gamma$  пиперидино); 21.20 (8- $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: С 81.53; Н 8.47; N 5.22.  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}$ . Вычислено, %: С 81.14; Н 8.24; N 4.98.

**N-(8-Метил-1,3-дигидронафто[1,2-с]фуран-4-илметил)морфолин (4f)**. Выход 1.98 г (70%), т. пл. 117–118 °С (эфир–дихлорметан), т. пл. пикрата 107–108 °С (EtOH), т. пл. хлоргидрата 175–176 °С (абс. EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 730, 760; 870; 1010, 1060; 1570, 1600, 3030. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.71 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-6); 7.53 (1H, с, H-5); 7.32 (1H, д,  $J = 1.9$ , H-9); 7.26 (1H, д,  $J_1 = 8.3$ ,  $J_2 = 1.9$ , H-7); 5.35 (2H, т,  $J = 3.0$ , H-3); 5.24 (2H, т,  $J = 3.0$ , H-1); 3.60 (4H, м,  $\text{OCH}_2$  морфолино); 3.55 (2H, с, 4- $\text{CH}_2$ ); 2.52 (3H, с, 8- $\text{CH}_3$ ); 2.40 (4H, м,  $\text{NCH}_2$  морфолино). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 135.91, 134.98, 133.84, 130.66, 128.84, 127.44, 127.15, 126.62, 126.49 и 122.19 (С аром.); 73.42 и 72.26 (С-1 и С-3); 66.01 ( $\text{OCH}_2$  морфолино); 61.41 (4- $\text{CH}_2$ ); 53.03 ( $\text{NCH}_2$  морфолино); 21.19 (8- $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: С 76.72; Н 7.69; N 5.19.  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 76.33; Н 7.47; N 4.94.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Э. О. Чухаджян, А. Р. Геворкян, Эл. О. Чухаджян, К. Г. Шахатуни, Ф. С. Киноян, Г. А. Паносян, *ХГС*, 34 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 29 (2004)].
2. Э. О. Чухаджян, А. А. Хачатрян, А. Р. Геворкян, Г. А. Паносян, *ХГС*, 834 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 701 (2007)].
3. А. Р. Геворкян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, Г. А. Паносян, *ХГС*, 212 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 177 (2004)].
4. Э. О. Чухаджян, М. К. Налбандян, Г. А. Паносян, *ХГС*, 528 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 430 (2007)].
5. Э. О. Чухаджян, А. Р. Геворкян, А. А. Хачатрян, К. Г. Шахатуни, Эл. О. Чухаджян, Г. А. Паносян, *ХГС*, 1329 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1151 (2006)].
6. E. O. Chukhajian, H. R. Gevorkyan, El. O. Chukhajian, K. G. Shakhatuni, H. A. Panosyan, R. A. Tamazyan, *J. Heterocycl. Chem.*, **40**, 1059 (2003).
7. W. M. F. Fabian, G. Kollenz, in: *Proceedings of ECHET, The Electronic Conference on Heterocyclic Chemistry 98*, H. S. Rzepa, C. O. Kappe (Eds.), 1998.
8. D. T. Brown, *Mechanism of Molekular Migrations*, T. Wiley, New York, 1968, vol. 1, p. 209.
9. M. Wahrem, *Z. Chem.*, **9**, 241 (1969).
10. В. П. Литвинов, *Успехи химии*, 45 (1999).
11. S. P. Gromov, A. N. Kost, *Heterocycles*, **38**, 1127 (1994).
12. Г. Г. Данагулян, *ХГС*, 1445 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 1205 (2005)].
13. Э. О. Чухаджян, А. Р. Геворкян, Эл. О. Чухаджян, Ф. С. Киноян, *ЖОРХ*, **41**, 369 (2005).
14. E. O. Chukhajian, M. K. Nalbandyan, H. R. Gevorkyan, El. O. Chukhajian, H. A. Panosyan, *J. Heterocycl. Chem.*, **45**, 687 (2008).
15. Э. О. Чухаджян, М. К. Налбандян, А. Р. Геворкян, Ф. С. Киноян, *Арм. хим. журн.*, **60**, 83 (2007).

16. И. А. Абрамян-Бабаян, А. Т. Бабаян, *Арм. хим. журн.*, **25**, 19 (1972).  
17. Эл. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, А. Т. Бабаян, *ЖОрХ*, **46**, 1 (1974).  
18. G. Dupont, R. Dulou, G. Lefebvre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 816 (1954).

*Институт органической химии  
научно-технологического центра  
органической и фармацевтической химии  
НАН Республики Армении,  
Ереван 0091, Армения  
e-mail: shhl@mail.ru*

*Поступило 16.01.2009  
После доработки 28.05.2009*

<sup>a</sup>*Центр исследования строения молекул  
НАН Республики Армении,  
Ереван 0014, Армения  
e-mail: henry@msrc.am*

---