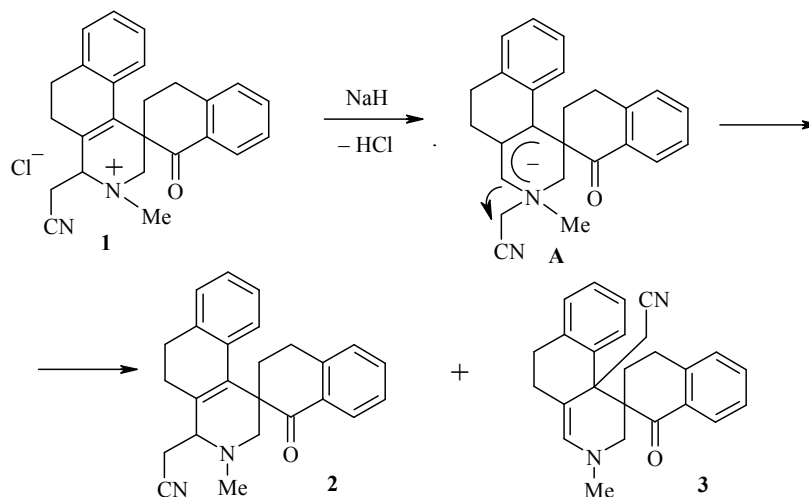


**О ПЕРЕГРУППИРОВКАХ ЦИАНОМЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ
В ЦИКЛОАММОНИЙНЫХ ЦВИТТЕР-ИОНАХ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ
ИЗ ХЛОРИДА СПИРО-3-МЕТИЛ-4-ЦИАНОМЕТИЛ-1,2,3,4,5,6-
ГЕКСАГИДРОБЕНЗО[Д]ИЗОХИНОЛИНИЙ-1,2'-(1',2',3',4'-
ТЕТРАГИДРОНАФТАЛИН-1'-ОНА)**

Ключевые слова: хлорид спиро-3-метил-4-цианометил-1,2,3,4,5,6-гексагидро-бензо[д]изохинолиний-1,2'-(1',2',3',4'-тетрагидронафталин-1'-она), внутримолекулярное электрофильное перецианометилирование, [1,2]- и [1,4]-сигматропные сдвиги.

Четвертичные соли 4-арил-1-метил-1-этоксикарбонилметил-1,2,3,6-тетрагидропиридиний галогенидов [1] и галогеналкилатов N-этоксикарбонилметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолиния [2] генерируют под действием гидрида натрия экзоциклические илиды, которые превращаются *in situ* с сужением шестичленного гетероцикла до пирролидинового [1], с расширением до тетрагидро-1Н-3-бензазепинового [1, 2], или же с расщеплением по Гофманну [2]. В настоящей работе изучено превращение более сложного субстрата **1**, также содержащего 4-арилтетрагидропиридиниевый и гексагидроизохинолиниевый фрагменты. Предполагалось, что цианогруппа будет так же стабилизировать экзоциклическое ангидрооснование и реакция пойдет по указанным выше маршрутам (кроме β -элиминирования по Гофманну). Однако проведение реакции четвертичной соли **1** в аналогичных условиях не привело к ожидаемой трансформации пиперидинового цикла. Из реакционной смеси хроматографически были выделены два изомерных продукта реакции **2** и **3**, с выходом 18.7 и 6.5%,

соответственно, строение которых было однозначно установлено методом РСА, ЯМР ^1H и хромато-масс-спектрометрически. Очевидно, что их образованию должно предшествовать формирование эндоциклического цвиттер-иона **A**, стабилизированного двумя мезомерными формами. Локализация отрицательного заряда на атоме С(4) (случай циклоаммоний-илида) приводит к [1,2]-сигматропному сдвигу цианометильной группы. В случае циклического 1,4-цвиттер-иона происходит [1,4]-перегруппировка группы CH_2CN в γ -положение гетерокольца, с миграцией двойной связи в положение С(4)–С(4а) и образованием вещества **3**.



Найденные изменения типов перегруппировочных процессов для соединения **1** (вместо ожидаемых рециклизаций наблюдается внутримолекулярное электрофильное переалкилирование), по-видимому, связаны с увеличением жесткости его тетрагидропиридинового ядра за счет спиро-сочленения. Детальные данные РСА по молекулярному строению веществ **2** и **3** будут приведены в отдельной работе.

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Bruker WP-400 (400 МГц) в DMSO-d_6 (соединение **1**) и CDCl_3 (соединения **2** и **3**), внутренний стандарт – остаточные протоны дейтерированного растворителя. ИК спектры записаны на спектрометре Инфраном ФТ-801 в таблетках КВг. Для анализа реакционной смеси и чистоты выделенных соединений **2** и **3** использовался жидкостный хроматограф Agilent 1100 с детекторами DAD, ELSD Sedex 75, совмещенный с масс-спектрометром Agilent LC/MSD VL, ионизация электрораспылением. РСА соединений **2** и **3** осуществлен прямым методом на дифрактометре Bruker SMART 1000 CCD, $\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, θ - и ω -сканирование. Исходный спиро-3-

метил-1,2,3,4,5,6-гексагидробензо[*f*]изохинолин-1,2'-(1',2',3',4'-тетрагидронафталин-1'-он) получен по методике [3].

Хлорид Spiro-3-метил-4-цианометил-1,2,3,4,5,6-гексагидробензо[*f*]изохинолин-1,2'-(1',2',3',4'-тетрагидронафталин-1'-она) (1). К раствору 3.0 г (10 ммоль) Spiro-3-метил-1,2,3,4,5,6-гексагидробензо[*f*]изохинолин-1,2'-(1',2',3',4'-тетрагидронафталин-1'-она) в 50 мл дихлорметана добавляют при перемешивании 1.36 г (1.15 мл, 20 ммоль) хлорацетонитрила. Смесь кипятят 5 ч в атмосфере азота. Затем к охлажденной смеси добавляют 100 мл гексана, выпавший осадок отделяют, промывают эфиром, сушат на воздухе, получают 2.73 г (67%) бежевых кристаллов соли **1**, т. пл. 174–175 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2362 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1672 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.03, 2.21 и 2.44 (1H каждый, все м, $\text{C}-\text{CH}_2$); 2.65–3.27 (5H, м, $\text{C}-\text{CH}_2$); 3.52 (3H, с, NCH_3); 4.26 и 4.33 (1H каждый, д, $J = 10.8$, NCH_2); 4.63 и 4.87 (1H каждый, оба д, $J = 12.7$, CH_2CN); 4.93 и 5.22 (1H каждый, оба д, $J = 16.2$, NCH_2); 6.63, 7.05, 7.15 и 7.24 (1H каждый, ABCD-система, $^3J = 7.7$, $^3J = 7.4$ и $^3J = 7.2$, H аром.); 7.47, 7.53, 7.82 и 8.14 (1H каждый, ABCD-система, $^3J = 7.8$, $^3J = 7.6$ и $^3J = 7.1$, H аром.). Масс-спектр, m/z (ВЭЖХ-МС, ионизация протонами): 369 [$\text{M}-\text{Cl}$] $^+$. Найдено, %: N 6.52; Cl 8.97. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}$. Вычислено, %: N 6.92; Cl 8.77. M 404.5.

Spiro-3-метил-4-цианометил-1,2,3,4,5,6-гексагидробензо[*f*]изохинолин-1,2'-(1',2',3',4'-тетрагидронафталин-1'-он) (2) и Spiro-3-метил-10b-цианометил-1,2,3,5,6,10b-гексагидробензо[*f*]изохинолин-1,2'-(1',2',3',4'-тетрагидронафталин-1'-он) (3). К суспензии 3 г (7.4 ммоль) четвертичной соли **1** в 50 мл абсолютного диоксана добавляют в атмосфере азота при перемешивании 0.36 г (8.9 ммоль) NaH (60% суспензия в толуоле) и кипятят полученную смесь 3 ч. Затем к смеси добавляют 2 мл метанола, растворители отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают 70 мл воды, экстрагируют эфиром. Экстракт сушат MgSO_4 , растворитель упаривают и остаток хроматографируют на колонке с SiO_2 в системе гексан–этилацетат с градиентом от 1:0 до 1:10. Выделяют сначала 0.53 г (19%) 4-цианометилпроизводного **2**, а затем 0.19 г (6.5%) 10b-цианометилпроизводного **3**.

Соединение 2. Светло-бежевые кристаллы, т. пл. 148–150 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2246 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1692 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.83, 2.20 и 2.45 (1H каждый, все м, $\text{C}-\text{CH}_2$); 2.48 (3H, с, NCH_3); 2.72 (5H, м, $\text{C}-\text{CH}_2$); 2.93 и 3.20 (1H каждый, оба д, $J = 12.0$, $\text{N}-\text{CH}_2$); 2.98 и 3.15 (1H каждый, оба м, $\text{C}-\text{CH}_2$); 3.38 (1H, т, $J = 3.6$, H-4); 6.74, 6.99, 7.05 и 7.15 (1H каждый, ABCD-система, $^3J = 8.0$, $^3J = 7.6$ и $^3J = 6.8$, H аром.); 7.30, 7.40, 7.55 и 8.23 (1H каждый, ABCD-система, $^3J = 8.0$ и $^3J = 7.7$, H аром.). Масс-спектр, m/z (ВЭЖХ-МС, ионизация протонами): 369 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 8.31; H 6.61; N 7.47. $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 81.52; H 6.52; N 7.6. M 368.

Соединение 3. Желтые кристаллы, т. пл. 141–142 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2239 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1677 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.64 и 1.93, 2.20 и 2.35 (1H каждый, все м, $\text{C}-\text{CH}_2$); 2.62–2.78 (4H, м, $\text{C}-\text{CH}_2$); 2.89 и 3.65 (1H каждый, оба д, $J = 12.8$, CH_2CN); 3.48 и 3.55 (1H каждый, оба д, $J = 16.4$, NCH_2); 5.92 (1H, с, H-4); 6.85–7.40 (7H, м, H аром.); 8.06 (1H, д, $^3J = 7.6$ и $^4J = 1.2$, H-8'). Масс-спектр, m/z (ВЭЖХ-МС, ионизация протонами): 369 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 81.40; H 6.65; N 7.65. $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 81.52; H 6.52; N 7.6. M 368.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. А. Солдатова, Г. С. Гимранова, Ж. А. Мамырбекова, К. Б. Полянский, С. В. Ак-булатов, А. Т. Солдатенков, *ХГС*, 1670 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1420 (2007)].
2. Г. С. Гимранова, С. А. Солдатова, А. Т. Солдатенков, К. Б. Полянский, *ЖОрХ*, **44**, 758 (2008).
3. А. Т. Солдатенков, С. В. Волков, К. Б. Полянский, С. А. Солдатова, *ХГС*, 790 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 630 (2008)].

А. Т. Солдатенков, С. А. Солдатова,* А. В. Малкова,
Н. М. Колядина, В. Н. Хрусталева^а

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198, Россия
e-mail: sa.soldatova@googlemail.com

Поступило 30.10.2009

^аИнститут элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 119991, Россия
e-mail: vkhl@xrlab.ineos.ac.ru