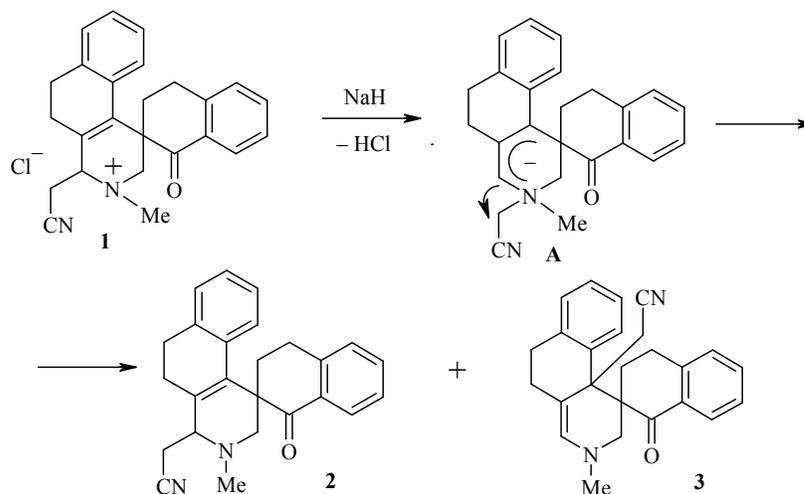


**О ПЕРЕГРУППИРОВКАХ ЦИАНОМЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ  
В ЦИКЛОАММОНИЙНЫХ ЦВИТТЕР-ИОНАХ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ  
ИЗ ХЛОРИДА СПИРО-3-МЕТИЛ-4-ЦИАНОМЕТИЛ-1,2,3,4,5,6-  
ГЕКСАГИДРОБЕНЗО[Д]ИЗОХИНОЛИНИЙ-1,2'-(1',2',3',4'-  
ТЕТРАГИДРОНАФТАЛИН-1'-ОНА)**

**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-1H-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  $\beta$ -элиминирования по Гофманну). Однако проведение реакции четвертичной соли **1** в аналогичных условиях не привело к ожидаемой трансформации пиперидеинового 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  $^1\text{H}$  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  $\text{CH}_2\text{CN}$  в  $\gamma$ -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  $^1\text{H}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker WP-400 (400 МГц) в  $\text{DMSO-d}_6$  (соединение **1**) и  $\text{CDCl}_3$  (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,  $\theta$ - и  $\omega$ -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,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2362 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1672 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , 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,  $\text{NCH}_3$ ); 4.26 и 4.33 (1H каждый, д,  $J = 10.8$ ,  $\text{NCH}_2$ ); 4.63 и 4.87 (1H каждый, оба д,  $J = 12.7$ ,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ); 4.93 и 5.22 (1H каждый, оба д,  $J = 16.2$ ,  $\text{NCH}_2$ ); 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  $\text{MgSO}_4$ , растворитель упаривают и остаток хроматографируют на колонке с  $\text{SiO}_2$  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,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2246 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1692 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.83, 2.20 и 2.45 (1H каждый, все м,  $\text{C}-\text{CH}_2$ ); 2.48 (3H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 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,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2239 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1677 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , 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,  $J = 12.8$ ,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ); 3.48 и 3.55 (1H каждый, оба д,  $J = 16.4$ ,  $\text{NCH}_2$ ); 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<sup>а</sup>

Российский университет дружбы народов,  
Москва 117198, Россия  
e-mail: [sa.soldatova@googlemail.com](mailto:sa.soldatova@googlemail.com)

Поступило 30.10.2009

<sup>а</sup>Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 119991, Россия  
e-mail: [vkhl@xrlab.ineos.ac.ru](mailto:vkhl@xrlab.ineos.ac.ru)