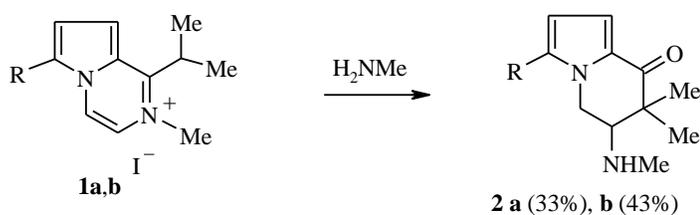


ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ТРАНСФОРМАЦИИ АЗИНИЕВЫХ ЦИКЛОВ В ГИДРИРОВАННЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

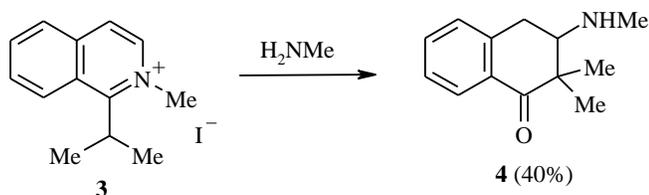
Ключевые слова: изохинолин, 6-метиламино-5,6,7,8-тетрагидроиндолизинон, 3-метил-амино- α -тетралон, пирроло[1,2-*a*]пиазин, нуклеофильная перегруппировка.

Азациклы, способные к изомеризационной рециклизации, обладают определенными структурными особенностями, включающими наличие в ше-стичленном ароматическом ядре в α -положении к атому азота метилено-вую группу. Продуктами таких перегруппировок являются ароматические карбо- и гетероциклы [1]. При исследовании нуклеофильной перегруппировки гетаренов, содержащих в том же положении метиновую группу, неожиданно обнаружено образование гидрированных циклических кетонов.

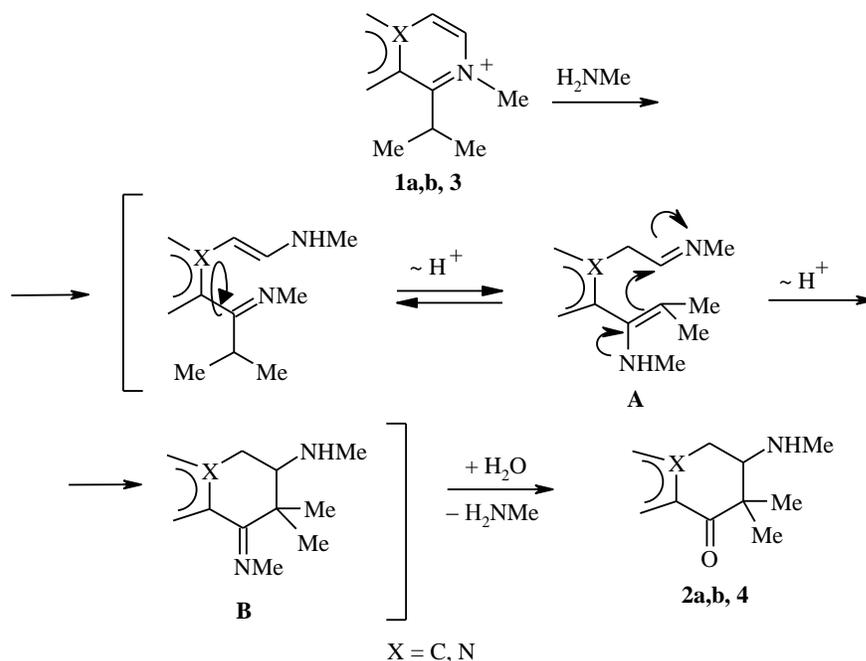
Четвертичные соли 1-изопропилпирроло[1,2-*a*]пиазиния **1a,b** при нагревании до 140 °C со спиртовым раствором метиламина перегруппировываются в 5,6,7,8-тетрагидроиндолизин-8-оны **2a,b**, содержащие метил-аминогруппу в положении 6 индолизинового ядра.



Данная перегруппировка носит общий характер и реализуется также в случае изохинолиниевых солей с изопропильным заместителем в положении 1. Так, иодметилат 1-изопропилизохинолиния (**3**) в аналогичных условиях превращается в 2,2-диметил-3-метиламино- α -тетралон (**4**).



Такая циклотрансформация, видимо, проходит в несколько стадий. Атака нуклеофила по α -атому углерода при четвертичном атоме азота приводит к раскрытию гетероциклического ядра и образованию интермедиата **A**. В результате атаки β -положением енаминового фрагмента по иминному атому углерода этого интермедиата образуется циклический имин **B**, который затем гидролизуеться с образованием гидрированного циклического кетона. В силу того, что α -метиновая группа содержит только один атом водорода, ароматизация невозможна и рециклизация завершается образованием гидрированного соединения.



Существенным конкурирующим процессом является нуклеофильное дезалкилирование исходных солей **1a,b, 3** до соответствующих оснований, выход которых достигает 20%.

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Varian VXR-400 (400 МГц) в CDCl_3 при 28 °С, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Kratos MS-90 при энергии ионизации электронным ударом 70 эВ. ИК спектры получены на спектрометре UR-20 в CCl_4 . Контроль за ходом реакции и чистотой соединений осуществляли при помощи ТСХ на пластинках Alufol в системах бензол, бензол–этилацетат, 1:1, проявление в парах иода, спиртовым раствором нингидрина.

Общая методика получения соединений 2a,b, 4. Нагревают 8 ч до 140 °С в запаянной стеклянной ампуле смесь 1 ммоль четвертичной соли **1a,b, 3** и 4–5 мл 40% спиртового раствора метиламина, упаривают в вакууме, продукты реакции выделяют с помощью колоночной хроматографии на нейтральной окиси алюминия II ст. акт. по Брокману в бензоле.

7,7-Диметил-6-метиламино-5,6,7,8-тетрагидроиндолизинон (2a). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3340 (NH), 1653 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.98 (1H, д. д., $J_{12} = 4.1$, $J_{13} = 1.5$, H-1); 6.81 (1H, д. д., $J_{32} = 2.2$, $J_{31} = 1.5$, H-3); 6.26 (1H, д. д., $J_{21} = 4.1$, $J_{23} = 2.2$, H-2); 4.32 (1H, д. д., $J_{5a5b} = 12.9$, $J_{5a6} = 3.8$, H_a-5); 4.05 (1H, д. д., $J_{5b5a} = 12.9$, $J_{5b6} = 6.9$, H_b-5); 2.96 (1H, д. д., $J_{65b} = 6.9$, $J_{5a6} = 3.8$, H-6); 2.51 (3H, с, NHCH_3); 1.31 (3H, с, 7- CH_3); 1.21 (3H, с, 7- CH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 192 [$\text{M}]^+$ (18), 149 (27), 107 (53), 94 (33), 98 (100), 57 (48), 42 (57).

6-Метиламино-3,7,7-триметил-5,6,7,8-тетрагидроиндолизинон (2b). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3350 (NH), 1675 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.95 (1H, д., $J_{12} = 3.7$, H-1); 6.04 (1H, д., $J_{21} = 3.7$, H-2); 4.12 (1H, д. д., $J_{5a5b} = 13.1$, $J_{5a6} = 3.8$, H_a-5); 3.80 (1H, д. д., $J_{5b5a} = 13.1$, $J_{5b6} = 6.8$, H_b-5); 2.93 (1H, д. д., $J_{65b} = 6.8$, $J_{65a} = 3.8$, H-6); 2.51 (3H, с, NHCH_3); 2.28 (3H, с, $\text{CH}_3(3)$); 1.29 (3H, с, 7- CH_3); 1.18 (3H, с, 7- CH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 206 [$\text{M}]^+$ (42), 121 (33), 108 (53), 98 (100), 93 (49), 80 (42), 58 (57), 42 (49), 40 (36).

2,2-Диметил-3-метиламино- α -тетралон (4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3370 (NH), 1680 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.02 (1H, д. д., $J_{98} = 7.8$, $J_{97} = 1.2$, H-9); 7.46 (1H, т. д., $J_{76} = J_{78} = 7.8$, $J_{79} = 1.2$, H-7); 7.30 (1H, т., $J_{87} = J_{89} = 7.8$, H-8); 7.23 (1H, д., $J_{67} = 7.8$, H-6); 3.24 (1H, д. д., $J_{4a4b} = 16.8$, $J_{4a3} = 3.7$, H_a-4); 2.90 (1H, д. д., $J_{4b4a} = 16.8$, $J_{4b3} = 7.2$, H_b-4); 2.85 (1H, д. д., $J_{34b} = 7.2$, $J_{34a} = 3.7$, H-3); 2.47 (3H, с, NHCH_3); 1.28 (3H, с, 2- CH_3); 1.17 (3H, с, 2- CH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 203 [$\text{M}]^+$ (55), 160 (100), 145 (32), 118 (33), 91 (27), 70 (31), 59 (41), 39 (43).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р. С. Сагитуллин, А. Н. Кост, *ЖОрХ*, **16**, 658 (1980).

В. И. Теренин, А. С. Иванов

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Москва 119234, Россия
e-mail: vter@org.chem.msu.ru
ХГС. – 2005. – № 2. – С. 296.

Поступило в редакцию 12.05.2004