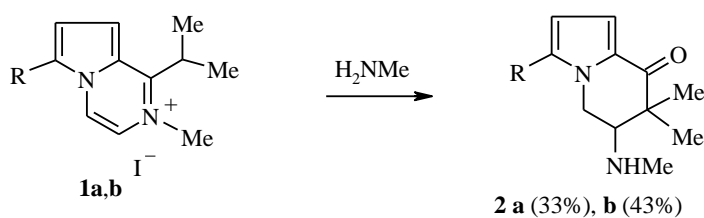


## ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ТРАНСФОРМАЦИИ АЗИНИЕВЫХ ЦИКЛОВ В ГИДРИРОВАННЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

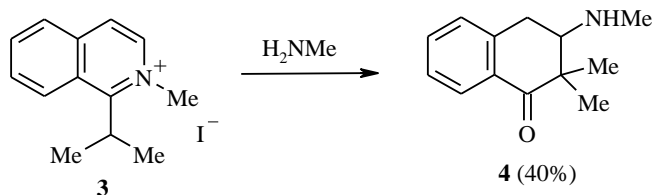
**Ключевые слова:** изохинолин, 6-метиламино-5,6,7,8-тетрагидроиндолизинон, 3-метил-амино- $\alpha$ -тетралон, пирроло[1,2-*a*]пиазин, нуклеофильная перегруппировка.

Азациклы, способные к изомеризационной рециклизации, обладают определенными структурными особенностями, включающими наличие в ше-стичленном ароматическом ядре в  $\alpha$ -положении к атому азота метиленовую 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 кетон-ов.

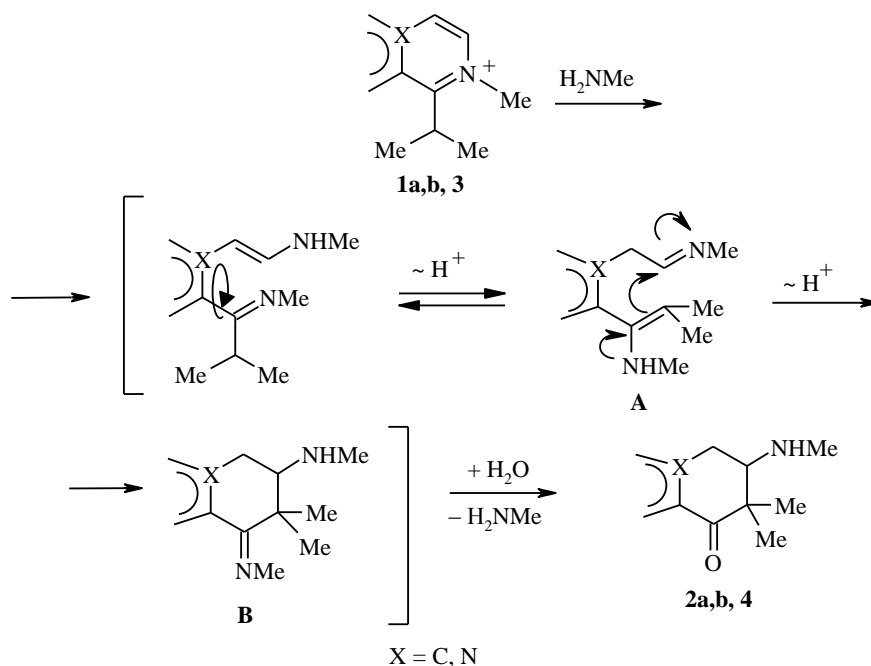
Четвертичные соли 1-изопропилпирроло[1,2-*a*]пиазиния **1a,b** при нагревании до 140 °С со спиртовым раствором метиламина перегруппировываются в 5,6,7,8-тетрагидроиндолизин-8-оны **2a,b**, содержащие метил-аминогруппу в положении 6 индолизинового ядра.



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- $\alpha$ -тетралон (**4**).



Такая циклотрансформация, видимо, проходит в несколько стадий. Атака нуклеофила по  $\alpha$ -атому углерода при четвертичном атоме азота приводит к раскрытию гетероциклического ядра и образованию интермедиата **A**. В результате атаки  $\beta$ -положением енаминового фрагмента по иминному атому углерода этого интермедиата образуется циклический имин **B**, который затем гидролизуетсся с образованием гидрированного циклического кетона. В силу того, что  $\alpha$ -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  $^1\text{H}$  зарегистрированы на спектрометре Varian VXR-400 (400 МГц) в  $\text{CDCl}_3$  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  $\text{CCl}_4$ . 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,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3340 (NH), 1653 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , 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<sub>a</sub>-5); 4.05 (1H, д. д.,  $J_{5b5a} = 12.9$ ,  $J_{5b6} = 6.9$ , H<sub>b</sub>-5); 2.96 (1H, д. д.,  $J_{65b} = 6.9$ ,  $J_{5a6} = 3.8$ , H-6); 2.51 (3H, с,  $\text{NHCH}_3$ ); 1.31 (3H, с, 7- $\text{CH}_3$ ); 1.21 (3H, с, 7- $\text{CH}_3$ ). 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,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3350 (NH), 1675 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , 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<sub>a</sub>-5); 3.80 (1H, д. д.,  $J_{5b5a} = 13.1$ ,  $J_{5b6} = 6.8$ , H<sub>b</sub>-5); 2.93 (1H, д. д.,  $J_{65b} = 6.8$ ,  $J_{65a} = 3.8$ , H-6); 2.51 (3H, с,  $\text{NHCH}_3$ ); 2.28 (3H, с,  $\text{CH}_3(3)$ ); 1.29 (3H, с, 7- $\text{CH}_3$ ); 1.18 (3H, с, 7- $\text{CH}_3$ ). 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- $\alpha$ -тетралон (4).** ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3370 (NH), 1680 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , 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<sub>a</sub>-4); 2.90 (1H, д. д.,  $J_{4b4a} = 16.8$ ,  $J_{4b3} = 7.2$ , H<sub>b</sub>-4); 2.85 (1H, д. д.,  $J_{34b} = 7.2$ ,  $J_{34a} = 3.7$ , H-3); 2.47 (3H, с,  $\text{NHCH}_3$ ); 1.28 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 1.17 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ). 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