

Э. О. Чухаджян, Л. В. Айрапетян, Эл. О. Чухаджян, Г. А. Паносян*

ЦИКЛИЗАЦИЯ БРОМИДОВ ДИАЛКИЛ(3-ФЕНИЛПРОПЕН-2-ИЛ)-(3-ФЕНИЛПРОПИН-2-ИЛ)АММОНИЯ ДЕЙСТВИЕМ ВОДНОГО РАСТВОРА ЩЕЛОЧИ. ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ЦИКЛИЗАЦИИ – БРОМИДОВ *N,N*-ДИАЛКИЛ-4(9)-ФЕНИЛ-3а,4-ДИГИДРОБЕНЗО[*f*]ИЗОИНДОЛИНИЯ

Бромиды диалкил(3-фенилпропен-2-ил)(3-фенилпропин-2-ил)аммония в водно-щелочной среде при нагревании внутримолекулярно циклизуются, образуя бромиды *N,N*-диалкил-4(9)-фенил-3а,4-дигидробензо[*f*]изоиндолиния. Продукты циклизации подвергаются водно-щелочному расщеплению по связи C(1)–N(2) или N(2)–C(3), что приводит к смеси 2-(диалкиламинометил)-3-метил- и 3-(диалкиламинометил)-2-метил-1-фенилнафталинов. Лишь в случае бромида 2,2-пентаметил-9-фенил-3а,4-дигидробензо[*f*]изоиндолиния образуется продукт расщепления только по связи C(1)–N(2).

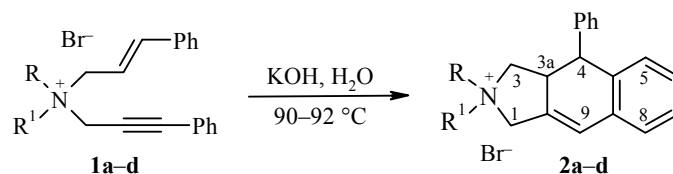
Ключевые слова: бромиды диалкил(3-фенилпропен-2-ил)(3-фенилпропин-2-ил)аммония, (диалкиламинометил)нафталины, соли изоиндолиния, внутримолекулярная циклизация, водно-щелочное расщепление.

Ранее в работах А. Т. Бабаян с сотрудниками было установлено, что соли аммония общей формулы $\text{Alk}_2(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2)(\text{ArC}\equiv\text{CCH}_2)\text{N}^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Hal}$; $\text{Ar} = \text{Ph}$, 4- MeC_6H_4 , 4- ClC_6H_4) при комнатной температуре в условиях основного катализа подвергаются внутримолекулярной циклизации с саморазогреванием [1–4]. Циклизация подобных солей с аллильным фрагментом вместо пропаргильного в условиях основного катализа реализуется при нагревании (2–3 ч, 90–92 °C) [2, 3, 5, 6].

После опубликования исследований, посвящённых циклизации солей (аллил)(3-фенилпропаргил)замещённого аммония [5], появились также близкие по содержанию работы английских учёных [7, 8]. Японскими исследователями из бромистого диметил(пропаргил)(3-фенилпропаргил)аммония с этилатом натрия в среде абсолютного этанола был получен 2-метилбензо[*f*]изоиндолин с выходом 22% [9]. В том же исследовании из бромистого диметилбис(3-фенилпропаргил)аммония ни с этилатом натрия в абсолютном этаноле, ни с водным раствором NaOH ожидаемый 2-метил-4-фенилбензо[*f*]изоиндолин не был синтезирован, что авторы объясняют влиянием стерического фактора. А. Т. Бабаян с сотр. было установлено, что соли $\text{Alk}_2(\text{PhC}\equiv\text{CCH}_2)_2\text{N}^+\text{X}^-$ подвергаются циклизации при нагревании их водных растворов даже в отсутствие основания, т. е. вторая фенильная группа, по видимому, облегчает циклизацию [10].

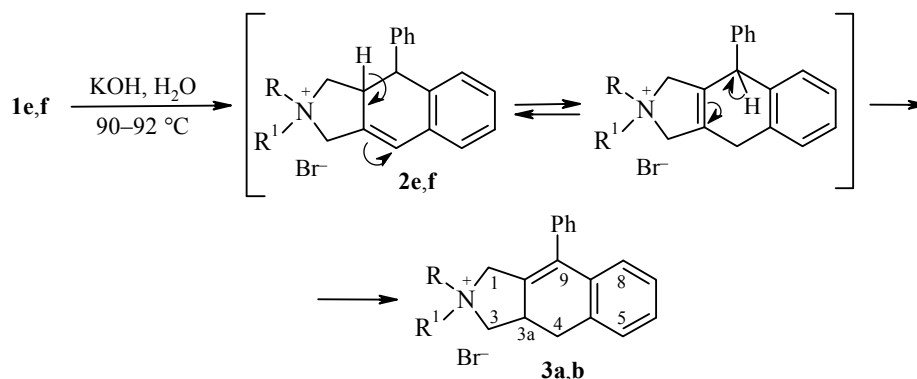
На основании вышеизложенного мы предположили, что вторая фенильная группа, находящаяся в γ -положении аллильного заместителя (вместо одного фенилпропаргильного), должна также способствовать циклизации. Для проверки этого предположения в настоящей работе нами изучено поведение бромидов диалкил(3-фенилпропен-2-ил)(3-фенилпропин-2-ил)аммония **1a–f** в условиях основного катализа. Вопреки нашим ожиданиям, циклизация солей

1a-f протекала в довольно жёстких условиях (молярное соотношение соль:щелочь – 2:1, выдерживание реакционной смеси в течение 5–6 ч при 90–92 °С). Соли **1a-f** плохо растворяются в воде, поэтому реакция проводилась в водно-спиртовом растворе. В результате циклизации солей **1a-d** с выходами 62–72% образуются соответствующие бромиды диалкил-4-фенил-3а,4-дигидробензо[*f*]изоиндолия **2a-d**.



a $R = R^1 = \text{Me}$, **b** $R = R^1 = \text{Pr}$, **c** $R + R^1 = -(\text{CH}_2)_4-$, **d** $R + R^1 = -(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$

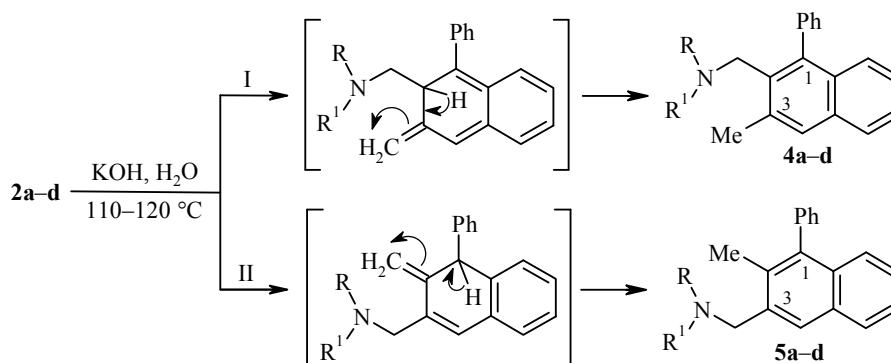
В тех же условиях из бромидов **1e,f** были получены не 4-фенилзамещённые соли **2e,f**, а их 9-фенилзамещённые изомеры **3a,b** с выходами 65–68%.



1e, 2e, 3a $R = R^1 = \text{Et}$, **1f, 2f, 3b** $R + R^1 = -(\text{CH}_2)_5-$

Следует отметить, что продукт, образующийся при циклизации соли **1b** в условиях основного катализа, невозможно было получить в кристаллическом виде, поэтому его подвергали дальнейшим превращениям без выделения циклической соли **2b**.

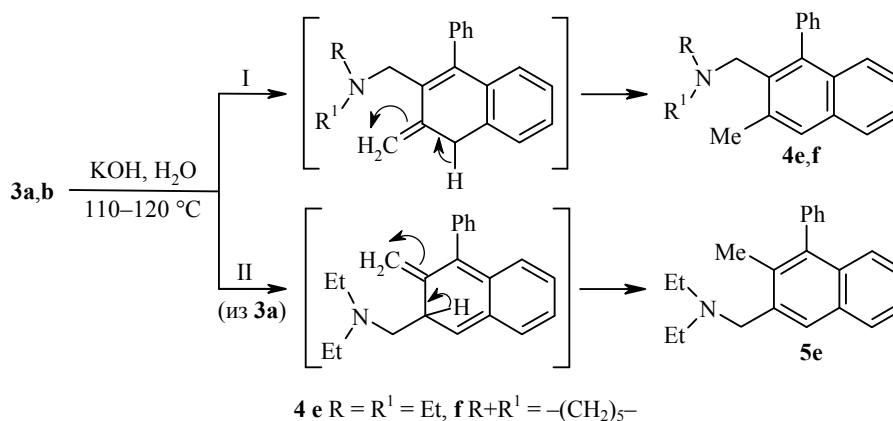
Соли **2a-d** при кипячении в 25% водном растворе KOH довольно гладко расщепляются по связи C(1)–N(2) (направление I) или N(2)–C(3) (направление II), образуя смесь изомерных 2-(диалкиламинометил)-3-метил-1-фенил-



4,5 a $R = R^1 = \text{Me}$, **b** $R = R^1 = \text{Pr}$, **c** $R + R^1 = -(\text{CH}_2)_4-$, **d** $R + R^1 = -(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$

нафталина **4a–d** и 3-(диалкиламинометил)-2-метил-1-фенилнафталина **5a–d** с общим выходом 65–68%.

В тех же условиях из соли **3a** образуется смесь аминов **4e** и **5e**, а из соединения **3b** получен только изомер **4f** с выходом 75%.



Приведённые структуры солей **1a–f**, **2a–d**, **3a,b** и аминов **4a–f**, **5a–e** хорошо согласуются с данными их ИК и ЯМР ¹H спектров. Строение солей **2a,c,d** и **3a,b** подтверждено также спектроскопией ЯМР ¹³C. Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C были использованы методики двойного резонанса и двумерной корреляционной спектроскопии: COSY, NOESY, DEPT, HMQC. Так, в спектрах изомеров **4a–f** наблюдается ЯЭО для сигналов протонов группы 3-CH₃ и H-4, а также протонов группы CH₂ и *орто*-протона фенильного заместителя. В спектрах изомеров **5a–e**, напротив, указанный эффект проявляется для сигналов группы 2-CH₃ и *орто*-протона фенильного заместителя, а также для сигналов группы CH₂ и протона H-4. Сигналы групп 2-CH₂ и 3-CH₂, а также 2-CH₃ и 3-CH₃ имеют разные химические сдвиги, поэтому по соотношению интенсивностей сигналов этих групп в спектрах продуктов реакции можно достаточно точно определить содержание изомеров **4** и **5**. Показано, что в полученных из соединений **2a–d**, **3a** смесях содержание изомера **4** составляет 68–80%.

Таким образом, циклизация бромидов (3-фенилпропен-2-ил)(3-фенилпропин-2-ил)аммония в водно-спиртовом растворе щёлочи по сравнению с другими аллильными аналогами реализуется с образованием бромидов диалкил-4(9)-фенил-3а,4-дигидробензо[*f*]изоиндолина с высокими выходами. Выявлено, что указанные соли подвергаются водно-щелочному расщеплению по связям C(1)–N(2) и N(2)–C(3). Бромид 2,2-пентаметилен-9-фенил-3а,4-дигидробензо[*f*]изоиндолина расщепляется только по связи C(1)–N(2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры солей **1a–f**, **2a,c,d**, **3a,b** (плёнки из хлороформа) и аминов **4a–f**, **5a–e** (тонкий слой) зарегистрированы на спектрометре Specord IR-75. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на спектрометре Mercury 300 VX фирмы Varian (300 и 75 МГц соответственно) в ДМСО-*d*₆-CCl₄, 1:3, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проведён на компактном элементном анализаторе vario MICRO cube. Температуры плавления солей определены на приборе фирмы VEB Wägetechnik Rapido. Чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе *n*-BuOH–EtOH–H₂O–AcOH, 10:2:1:5; проявление парами иода.

Получение солей 1a–f (общая методика). К раствору 15.0 ммоль соответствующего диалкил(3-фенилпропин-2-ил)амин [11–13] в 20 мл Et₂O и 5 мл MeCN прибавляют 4.2 г (22.5 ммоль) 3-бром-1-фенилпропена [14]. Реакция протекает с умеренным саморазогревом. Выпавшие в осадок соли **1a–f** промывают абс. Et₂O (2 × 30 мл). Перекристаллизовывают из абс. EtOH.

Бромид диметил(3-фенилпропен-2-ил)(3-фенилпропин-2-ил)аммония (1a). Выход 5.2 г (97%). Белые кристаллы. Т. пл. 130–132 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1580, 1600, 3010, 3060 (Ar), 2240 (C≡C), 1630 (C=C), 1940, 730, 700, 680 (Ph). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.60–7.55 (6H, м, H Ph); 7.45–7.25 (4H, м, H Ph); 7.06 (1H, д, *J* = 15.6, =CHPh); 6.55 (1H, д. т, *J* = 15.6, *J* = 7.5, CH₂CH=); 4.87 (2H, с, NCH₂C≡C); 4.52 (2H, д, *J* = 7.5, NCH₂CH=); 3.37 (6H, с, N(CH₃)₂). Найдено, %: C 67.88; H 6.49; Br 22.77; N 4.18. C₂₀H₂₂BrN. Вычислено, %: C 67.42; H 6.22; Br 22.43; N 3.93.

Бромид дипропил(3-фенилпропен-2-ил)(3-фенилпропин-2-ил)аммония (1b). Выход 6.0 г (97%). Белые кристаллы. Т. пл. 170–174 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1580, 1600, 3010, 3050 (Ph), 2240 (C≡C), 1640 (C=C), 1930, 720, 700, 680 (Ph). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.61–7.50 (6H, м, H Ph); 7.45–7.25 (4H, м, H Ph); 7.08 (1H, д, *J* = 15.6, =CHPh); 6.54 (1H, д. т, *J* = 15.6, *J* = 7.4, CH₂CH=); 4.79 (2H, с, NCH₂C≡C); 4.41 (2H, д, *J* = 7.4, NCH₂CH=); 3.52–3.46 (4H, м, N(CH₂CH₂CH₃)₂); 1.98–1.84 (4H, м, N(CH₂CH₂CH₃)₂); 1.06 (6H, т, *J* = 7.2, 2CH₃). Найдено, %: C 69.43; H 6.96; Br 19.67; N 3.77. C₂₄H₃₀BrN. Вычислено, %: C 69.90; H 7.33; Br 19.37; N 3.40.

Бромид N-(3-фенилпропен-2-ил)-N-(3-фенилпропин-2-ил)пирролидиния (1c). Выход 5.6 г (97%). Белые кристаллы. Т. пл. 92–95 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1590, 1610, 3020, 3060 (Ph), 2230 (C≡C), 1640 (C=C), 1930, 730, 720, 690 (Ph). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.60–7.54 (6H, м, H Ph); 7.45–7.25 (4H, м, H Ph); 7.08 (1H, д, *J* = 15.6, =CHPh); 6.59 (1H, д. т, *J* = 15.6, *J* = 7.6, CH₂CH=); 4.80 (2H, с, NCH₂C≡C); 4.50 (2H, д, *J* = 7.6, NCH₂CH=); 3.95–3.80 (4H, м, 2,5-CH₂ пирролидин); 2.35–2.21 (4H, м, 3,4-CH₂ пирролидин). Найдено, %: C 69.57; H 6.59; Br 21.22; N 4.06. C₂₂H₂₄BrN. Вычислено, %: C 69.11; H 6.33; Br 20.90; N 3.66.

Бромид N-(3-фенилпропен-2-ил)-N-(3-фенилпропин-2-ил)морфолиния (1d). Выход 5.9 г (98%). Белые кристаллы. Т. пл. 178–181 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1590, 1600, 3020, 3060 (Ph), 2230 (C≡C), 1630 (C=C), 1940, 740, 700, 680 (Ph). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.61–7.56 (6H, м, H Ph); 7.45–7.25 (4H, м, H Ph); 7.13 (1H, д, *J* = 15.5, =CHPh); 6.58 (1H, д. т, *J* = 15.5, *J* = 7.6, CH₂CH=); 5.01 (2H, с, NCH₂C≡C); 4.67 (2H, д, *J* = 7.6, NCH₂CH=); 4.15 (2H, д. т, *J* = 13.9, *J* = 4.8) и 4.07 (2H, д. т, *J* = 13.9, *J* = 4.8, (OCH₂)₂); 3.80 (4H, т, *J* = 4.8, (NCH₂)₂). Найдено, %: C 66.81; H 6.36; Br 20.36; N 3.82. C₂₂H₂₄BrNO. Вычислено, %: C 66.34; H 6.07; Br 20.06; N 3.52.

Бромид диэтил(3-фенилпропен-2-ил)(3-фенилпропин-2-ил)аммония (1e). Выход 5.5 г (96%). Белые кристаллы. Т. пл. 143–145 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1590, 1600, 3020, 3060 (Ph), 2230 (C≡C), 1640 (C=C), 1940, 740, 710, 690 (Ph). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.61–7.53 (6H, м, H Ph); 7.45–7.26 (4H, м, H Ph); 7.08 (1H, д, *J* = 15.5, =CHPh); 6.53 (1H, д. т, *J* = 15.5, *J* = 7.5, CH₂CH=); 4.73 (2H, с, NCH₂C≡C); 4.35 (2H, д, *J* = 7.5, NCH₂CH=); 3.62 (4H, к, *J* = 7.2, (N(CH₂CH₃)₂); 1.46 (6H, т, *J* = 7.2, (N(CH₂CH₃)₂). Найдено, %: C 69.21; H 7.08; Br 21.09; N 3.90. C₂₂H₂₆BrN. Вычислено, %: C 68.75; H 6.82; Br 20.79; N 3.64.

Бромид N-(3-фенилпропен-2-ил)-N-(3-фенилпропин-2-ил)пиперидиния (1f). Выход 5.7 г (96%). Белые кристаллы. Т. пл. 94–96 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1590, 1610, 3020, 3060 (Ph), 2240 (C≡C), 1640 (C=C), 1940, 730, 720, 680 (Ph). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.60–7.54 (6H, м, H Ph); 7.45–7.25 (4H, м, H Ph); 7.08 (1H, д, *J* = 15.5, =CHPh); 6.54 (1H, д. т, *J* = 15.5, *J* = 7.6, CH₂CH=); 4.83 (2H, с, NCH₂C≡C); 4.50 (2H, д, *J* = 7.6, NCH₂CH=); 3.75 (4H, т, *J* = 5.7, 2,6-CH₂ пиперидин); 2.09–1.92 (2H, м) и 1.83–1.71 (4H, м, 3,4,5-CH₂ пиперидин). Найдено, %: C 70.16; H 6.26; Br 20.51; N 3.88. C₂₃H₂₆BrN. Вычислено, %: C 69.70; H 6.61; Br 20.16; N 3.53.

Циклизация солей 1a–f (общая методика). К раствору 12 ммоль соли **1a–f** в 5 мл воды и 2.5 мл EtOH постепенно прибавляют 2 мл 3 н. водного раствора KOH (молярное соотношение соль : KOH – 2:1). Саморазогревания полученной смеси не наблюдается. Реакционную смесь выдерживают в течение 5–6 ч при 90–92 °С, затем охлаждают и экстрагируют Et₂O (3 × 30 мл). Из водного слоя при комнатной температуре выпадают кристаллы продуктов **2a,c,d** или **3a,b**, которые отфильтровывают и перекристаллизовывают из абс. EtOH (соединения **2c,d**, **3a,b**) или воды (соединение **2a**). Из фильтрата при температуре –2–3 °С выпадают кристаллы исходной соли **1a–f** (~10–15% от введенного в реакцию количества), которые не дают депрессии температуры плавления при смешении с заведомым образцом этой соли. Для выделения продукта **2b** водный слой после экстракции эфиром реакционной смеси и отделения исходной соли **1b** обрабатывают водным раствором HBr до кислой реакции и упаривают досуха. Из остатка абсолютным этанолом экстрагируют соль **2b**, которую осаждают из спиртового экстракта абсолютным эфиром в виде мёдообразного вещества. Попытки получить соль **2b** в кристаллическом виде не увенчались успехом, поэтому выделившееся вещество после декантации жидкой фазы без дальнейшей очистки подвергают водно-щелочному расщеплению (см. ниже).

Бромид 2,2-диметил-4-фенил-3a,4-дигидробензо[f]изоиндолиния (2a). Выход 2.65 г (65%). Блестящие кристаллы. Т. пл. 180–182 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1580, 1600, 3000, 3020, 3060 (Ar), 670, 700, 740, 770, 1940 (Ph), 1630 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.45–7.39 (4H, м, H Ph); 7.37–7.30 (1H, м, H Ph); 7.21–7.12 (2H, м, H-7,8); 7.03 (1H, т. д., *J* = 7.3, *J* = 1.9, H-6); 6.72 (1H, к, *J* ≈ 1.5, H-9); 6.54 (1H, д, *J* = 7.6, H-5); 4.74 (1H, д, *J* = 16.4) и 4.70 (1H, д, *J* = 16.4, 1-CH₂); 4.22 (1H, д, *J* = 14.0, 4-CH); 3.89–3.82 (1H, м) и 3.65 (1H, д. д., *J* = 9.5, *J* = 7.0, 3-CH₂); 3.81–3.70 (1H, м, 3a-CH); 3.44 (3H, с, CH₃); 3.26 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 139.8; 137.3; 135.5; 133.5; 128.5; 127.1; 126.9; 126.4; 126.3; 126.2; 121.3; 68.1 и 67.4 (CH₂); 52.1 (CH₃); 51.5 (CH₃); 48.6 (CH); 41.9 (CH). Найдено, %: C 66.96; H 5.87; Br 22.91; N 4.04. C₂₀H₂₂BrN. Вычислено, %: C 67.42; H 6.22; Br 22.43; N 3.93.

Бромид 2,2-тетраметил-4-фенил-3a,4-дигидробензо[f]изоиндолиния (2c). Выход 2.84 г (62%). Блестящие кристаллы. Т. пл. 163–164 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1590, 1620, 3010, 3020, 3060 (Ar), 680, 710, 750, 770, 1930 (Ph), 1640 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.41–7.37 (4H, м, H Ph); 7.35–7.26 (1H, м, H Ph); 7.16–7.09 (2H, м, H-7,8); 7.00 (1H, д. д. д., *J* = 7.7, *J* = 6.3, *J* = 2.5, H-6); 6.67 (1H, д. т., *J* = 2.1, *J* = 2.1, H-9); 6.52 (1H, д, *J* = 7.6, H-5); 4.81 (1H, д, *J* = 15.8) и 4.79 (1H, д, *J* = 15.8, 1-CH₂); 4.19 (1H, д, *J* = 14.5, 4-CH); 4.07–3.90 (2H, м) и 3.85–3.55 (5H, м, 2,5-CH₂ пирролидин, 3-CH₂, 3a-CH); 2.32–2.07 (4H, м, 3,4-CH₂ пирролидин). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 139.7; 137.1; 134.9; 133.4; 128.5 (2C); 128.4; 127.0; 126.8; 126.4 (3C); 126.1; 121.3 (=CH); 65.5 и 64.8 (C-1); 62.9; 62.5; 48.6; 42.2; 21.5; 21.3. Найдено, %: C 68.64; H 5.97; Br 21.41; N 3.79. C₂₂H₂₄BrN. Вычислено, %: C 69.11; H 6.33; Br 20.90; N 3.66.

Бромид спиро[морфолин-4',2-(4-фенил-3a,4-дигидробензо[f]изоиндолиния)] (2d). Выход 3.44 г (72%). Блестящие кристаллы. Т. пл. 265–267 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1590, 1620, 3010, 3020, 3060 (Ar), 680, 720, 760, 770, 1940 (Ph), 1630 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.46–7.39 (4H, м, H Ph); 7.38–7.31 (1H, м, H Ph); 7.22–7.12 (2H, м, H-7,8); 7.03 (1H, т. д., *J* = 7.4, *J* = 1.8, H-6); 6.73 (1H, д. т., *J* = 2.0, *J* ≈ 2.0, H-9); 6.52 (1H, д, *J* = 7.7, H-5); 5.04 (1H, д. т., *J* = 16.0, *J* = 1.5) и 4.86 (1H, д. т., *J* = 16.0, *J* = 1.5, 1-CH₂); 4.25 (1H, д, *J* = 14.4, 4-CH); 4.07–3.71 (9H, м) и 3.65–3.59 (2H, м, N(CH₂CH₂)₂O, 3-CH₂, 3a-CH). Найдено, %: C 65.86; H 5.72; Br 20.34; N 3.98. C₂₂H₂₄BrNO. Вычислено, %: C 66.34; H 6.07; Br 20.06; N 3.52.

Бромид 9-фенил-2,2-диэтил-3a,4-дигидробензо[f]изоиндолиния (3a). Выход 2.90 г (65%). Блестящие кристаллы. Т. пл. 178–180 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1570, 1610, 3000, 3020, 3060 (Ar), 680, 710, 740, 770, 1940 (Ph), 1640 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.49–7.43 (2H, м, H Ph); 7.41–7.35 (1H, м, H Ph); 7.34–7.30 (2H, м, H Ph); 7.24 (1H, д, *J* = 7.5, H Ar); 7.16 (1H, т. д., *J* = 7.8, *J* = 1.3, H Ar); 7.08 (1H, т. д., *J* = 7.5, *J* = 1.3,

H Ar); 6.80 (1H, д. д., $J = 7.6, J = 1.2$, H Ar); 4.65 (1H, д. д., $J = 16.0, J = 2.0$) и 4.15 (1H, д. д., $J = 16.0, J = 2.5$, 1-CH₂); 4.29 (1H, д. д., $J = 11.7, J = 8.5$) и 3.73 (1H, д. д., $J = 11.7, J = 9.4$, 3-CH₂); 3.65–3.43 (5H, м, (CH₃CH₂)₂N, 3a-CH); 3.04 (1H, д. д., $J = 14.7, J = 6.7$) и 2.98 (1H, д., $J = 14.7$, 4-CH₂); 1.35 (3H, т., $J = 7.1$) и 1.26 (3H, т., $J = 7.1$, (CH₃CH₂)₂N). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 136.5; 134.8; 134.1; 133.7; 131.7, 128.8, 128.2; 127.4, 127.1, 126.3, 125.4; 64.7, 63.5 (1,3-CH₂); 54.8, 53.7 ((CH₃CH₂)₂N); 35.7, 31.8 (CHCH₂); 8.4, 8.2 ((CH₃CH₂)₂N). Найдено, %: C 68.28; H 6.45; Br 21.06; N 4.23. C₂₂H₂₆BrN. Вычислено, %: C 68.75; H 6.82; Br 20.79; N 3.64.

Бромид 2,2-пентаметилен-9-фенил-3а,4-дигидробензо[*f*]изоиндолина (3b). Выход 3.20 г (68%). Блестящие кристаллы. Т. пл. 284–286 °С (абс. EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1580, 1610, 3010, 3030, 3060 (Ar), 690, 720, 760, 780, 1940 (Ph), 1630 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 7.48–7.29 (5H, м, H Ph); 7.24 (1H, д., $J = 7.4$, H Ar); 7.15 (1H, т. д., $J = 7.4, J = 1.2$, H Ar); 7.08 (1H, т. д., $J = 7.4, J = 1.2$, H Ar); 6.80 (1H, д. д., $J = 7.4, J = 1.2$, H Ar); 4.69 (1H, д. д., $J = 15.9, J = 1.5$) и 4.18 (1H, д. д., $J = 15.9, J = 2.7$, 1-CH₂); 4.38 (1H, д. д., $J = 11.6, J = 8.2$) и 3.75 (1H, д. д., $J = 11.6, J = 9.3$, 3-CH₂); 3.74–3.45 (5H, м, 3a-CH, 2,6-CH₂ пиперидин); 3.06 (1H, д. д., $J = 14.8, J = 6.5$) и 2.93 (1H, д., $J = 14.8, 4$ -CH₂); 2.01–1.81 (2H, м) и 1.77–1.52 (4H, м, 3,4,5-CH₂ пиперидин). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 136.6; 134.8; 134.2; 133.8; 131.5; 128.8 (2C, Ph); 128.3 (2C, Ph); 127.5 (CH, Ph); 127.4 (CH, Ar); 127.1 (CH, Ar); 126.3 (CH, Ar); 125.3 (CH, Ar); 65.1 и 64.1 (C-1,3); 60.4 и 59.2 (2,6-CH₂ пиперидин); 35.3 (C-3a); 31.9 (C-4); 20.8, 20.6. Найдено, %: C 69.22; H 6.24; Br 20.45; N 4.08. C₂₃H₂₆BrN. Вычислено, %: C 69.70; H 6.61; Br 20.16; N 3.53.

Водно-щелочное расщепление солей 2a,c,d и 3a,b (общая методика). К 6 ммоль соли **2a,c,d** или **3a,b** в 4 мл H₂O прибавляют ~8 мл 25% раствора KOH (2 г KOH в 6 мл H₂O). После выдерживания полученной смеси при 110–120 °С в течение 1.5 ч из неё отгоняют воду, периодически добавляя новые порции (10–15 мл) воды. Температуру реакционной смеси на несколько минут поднимают до 140–145 °С (для обеспечения полноты процесса). Затем реакционную смесь и её отогнанную часть экстрагируют Et₂O (3 × 50 мл). Объединённый эфирный экстракт встряхивают с 15% раствором HCl, солянокислый слой отделяют, подщелачивают и экстрагируют Et₂O. Полученный экстракт промывают водой и высушивают над MgSO₄, из остатка после удаления эфира вакуумной перегонкой выделяют смесь изомерных аминов **4, 5 a,c-e** и амин **4f**, полученный при расщеплении соли **3b**.

После циклизации соли **1b** в условиях основного катализа без выделения циклической соли **2b** непосредственно проводят водно-щелочное расщепление последней. Водно-щелочное расщепление, а также выделение изомерных аминов **4b** и **5b** из реакционной смеси проводят согласно вышеописанной методике.

2-(Диметиламинометил)-3-метил-1-фенилнафталин (4a) и 3-(диметиламинометил)-2-метил-1-фенилнафталин (5a). Общий выход 1.1 г (65%). Т. кип. 177–179 °С (1.0–1.5 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 680, 700, 730, 1940, 880, 1600, 3030, 3060 (Ar). Соотношение изомеров **4a** : **5a** – 4 : 1. Спектр ЯМР ¹H смеси соединений **4a** и **5a**, δ, м. д. (J , Гц): 7.75 (0.2H, уш. д., $J = 8.1$, H Ar (**5a**)); 7.70 (0.8H, уш. д., $J = 8.1$, H Ar (**4a**)); 7.68 (0.2H, с, H-4 (**5a**)); 7.61 (0.8H, с, H-4 (**4a**)); 7.48–7.38 (3H, м), 7.36–7.31 (1H, м) и 7.23–7.16 (4H, м, H Ar (**4a+5a**)); 3.53 (0.4H, с, Me₂NCH₂ (**5a**)); 3.31 (1.6H, с, Me₂NCH₂ (**4a**)); 2.64 (2.4H, с, 3-CH₃ (**4a**)); 2.28 (1.2H, с, N(CH₃)₂ (**5a**)); 2.20 (0.6H, с, 2-CH₃ (**5a**)); 2.01 (4.8H, с, N(CH₃)₂ (**4a**)). Найдено, %: C 87.62; H 7.89; N 5.24. C₂₀H₂₁N. Вычислено, %: C 87.23; H 7.69; N 5.09.

2-Дипропиламинометил-3-метил-1-фенилнафталин (4b) и 3-дипропиламинометил-2-метил-1-фенилнафталин (5b). Общий выход 1.3 г (67%). Т. кип. 185–187 °С (1 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 680, 710, 740, 1930, 890, 1610, 3040, 3060 (Ar). Соотношение изомеров **4b** : **5b** – 7 : 3. Спектр ЯМР ¹H смеси соединений **5b** и **4b**, δ, м. д. (J , Гц): 7.76 (0.3H, с, H-4 (**5b**)); 7.59 (0.7H, с, H-4 (**4b**)); 7.74 (0.3H, д., $J = 8.2$, H Ar (**5b**)); 7.70 (0.7H, д., $J = 8.2$, H Ar (**4b**)); 7.50–7.29 (4H, м, H Ar (**4b+5b**)); 7.22–7.13 (4H, м, H Ar (**4b+5b**)); 3.69 (0.6H, с, Pr₂NCH₂ (**5b**)); 3.49 (1.4H, с, Pr₂NCH₂ (**4b**));

2.67 (2.1H, с, 3-CH₃ (**4b**)); 2.21 (0.9H, с, 2-CH₃ (**5b**)); 2.48–2.42 (1.2H, м, (CH₃CH₂CH₂)₂N (**5b**)); 2.19–2.13 (2.8H, м, (CH₃CH₂CH₂)₂N (**4b**)); 1.56–1.44 (1.2H, м, (CH₃CH₂CH₂)₂N (**5b**)); 1.33–1.21 (2.8H, м, (CH₃CH₂CH₂)₂N (**4b**)); 0.87 (1.8H, т, $J = 7.3$, (CH₃CH₂CH₂)₂N (**5b**)); 0.75 (4.2H, т, $J = 7.3$, (CH₃CH₂CH₂)₂N (**4b**)). Найдено, %: С 87.36; Н 9.03; N 4.43. С₂₄H₂₉N. Вычислено, %: С 86.96; Н 8.82; N 4.23.

3-Метил-2-пирролидинометил-1-фенилнафталин (4c) и 2-метил-3-пирролидинометил-1-фенилнафталин (5c). Общий выход 1.2 г (67%). Т. кип. 195–197 °С (1–2 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 670, 700, 730, 1940, 880, 1600, 3030, 3050 (Ar). Соотношение изомеров **4c** : **5c** – 68 : 32. Спектр ЯМР ¹H смеси соединений **5c** и **4c**, δ , м. д. (J , Гц): 7.74 (0.32H, уш. д, $J = 8.1$, H Ar (**5c**)); 7.69 (0.68H, уш. д, $J = 8.1$, H Ar (**4c**)); 7.71 (0.32H, с, H-4 (**5c**)); 7.59 (0.68H, с, H-4 (**4c**)); 7.50–7.38 (3H, м), 7.36–7.29 (1H, м) и 7.23–7.14 (4H, м, H Ar (**4c+5c**)); 3.74 (0.64H, с, NCH₂Ar (**5c**)); 3.51 (1.36H, с, NCH₂Ar (**4c**)); 2.60–2.54 (1.28H, м, 2,5-CH₂ пирролидин (**5c**)); 2.30–2.23 (2.72H, м, 2,5-CH₂ пирролидин (**4c**)); 2.65 (2.04H, с, 3-CH₃ (**4c**)); 2.21 (0.96H, с, 2-CH₃ (**5c**)); 1.82–1.76 (1.28H, м, 3,4-CH₂ пирролидин (**5c**)); 1.66–1.54 (2.72H, м, 3,4-CH₂ пирролидин (**5c**)). Найдено, %: С 88.05; Н 7.92; N 4.85. С₂₂H₂₃N. Вычислено, %: С 87.66; Н 7.69; N 4.65.

N-[(3-метил-1-фенил-2-нафтил)метил]морфолин (4d) и N-[(2-метил-1-фенил-3-нафтил)метил]морфолин (5d). Общий выход 1.3 г (68%). Т. кип. 145–146 °С (1 мм рт. ст.). Т. пл. 65–67 °С. ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 680, 700, 730 (Ph), 700, 730, 1940, 890, 1590, 3020, 3060 (Ar). Соотношение изомеров **4d** : **5d** – 7 : 3. Спектр ЯМР ¹H смеси соединений **4d** и **5d**, δ , м. д. (J , Гц): 7.75 (0.3H, уш. д, $J = 8.1$, H Ar (**5d**)); 7.71 (0.7H, уш. д, $J = 8.1$, H Ar (**4d**)); 7.68 (0.3H, с, H-4 (**5d**)); 7.62 (0.7H, с, H-4 (**4d**)); 7.50–7.39 (3H, м), 7.37–7.32 (1H, м) и 7.24–7.14 (4H, м, H Ar (**4d+5d**)); 3.62–3.59 (1.2H, м, O(CH₂)₂ (**5d**)); 3.47–3.44 (2.8H, м, O(CH₂)₂ (**4d**)); 3.62 (0.6H, с, NCH₂Ar (**5d**)); 3.40 (1.4H, с, NCH₂Ar (**4d**)); 2.66 (2.1H, с, 3-CH₃ (**4d**)); 2.50–2.47 (1.2H, м, (CH₂)₂NCH₂Ar (**5d**)); 2.22 (0.9H, с, 2-CH₃ (**5d**)); 2.20–2.17 (2.8H, м, (CH₂)₂NCH₂Ar (**4d**)). Найдено, %: С 83.65; Н 7.53; N 4.66. С₂₂H₂₃NO. Вычислено, %: С 83.24; Н 7.30; N 4.41.

2-Диэтиламинометил-3-метил-1-фенилнафталин (4e) и 3-диэтиламинометил-2-метил-1-фенилнафталин (5e). Общий выход 1.2 г (66%). Т. кип. 175–177 °С (1–2 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 690, 710, 740, 1930, 870, 1590, 3020, 3050 (Ar). Соотношение изомеров **4e** : **5e** – 69 : 31. Спектр ЯМР ¹H смеси соединений **4e** и **5e**, δ , м. д. (J , Гц): 7.75 (0.31H, с, H-4 (**5e**)); 7.59 (0.69H, с, H-4 (**4e**)); 7.75 (0.31H, д, $J = 8.2$, H Ar (**5e**)); 7.69 (0.69H, д, $J = 8.2$, H Ar (**4e**)); 7.50–7.29 (4H, м) и 7.23–7.13 (4H, м, H Ar (**4e+5e**)); 3.69 (0.62H, с, Et₂NCH₂ (**5e**)); 3.47 (1.38H, с, Et₂NCH₂ (**4e**)); 2.59 (1.24H, к, $J = 7.1$, (CH₃CH₂)₂N (**5e**)); 2.30 (2.76H, к, $J = 7.1$, (CH₃CH₂)₂N (**4e**)); 2.67 (2.07H, с, 3-CH₃ (**4e**)); 2.21 (0.93H, с, 2-CH₃ (**5e**)); 1.07 (1.86H, т, $J = 7.1$, (CH₃CH₂)₂N (**5e**)); 0.82 (4.14H, т, $J = 7.1$, (CH₃CH₂)₂N (**4e**)). Найдено, %: С 87.49; Н 8.53; N 4.87. С₂₂H₂₅N. Вычислено, %: С 87.08; Н 8.30; N 4.62.

3-Метил-2-пиперидинометил-1-фенилнафталин (4f). Выход 1.4 г (75%). Т. кип. 155–157 °С (1–2 мм рт. ст.). Т. пл. 85–87 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 680, 700, 730, 1940, 880, 1600, 3010, 3060 (Ar). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 7.60 (1H, с, H-4); 7.69 (1H, д, $J = 8.2$, H Ar); 7.47–7.30 (4H, м, H Ar); 7.21–7.12 (4H, м, H Ar); 3.33 (2H, с, NCH₂Ar); 2.65 (3H, с, 3-CH₃); 2.19–2.13 (4H, м, 2,6-CH₂ пиперидин); 1.45–1.36 (4H, м, 3,5-CH₂ пиперидин); 1.35–1.28 (2H, м, 4-CH₂ пиперидин). Найдено, %: С 87.96; Н 8.22; N 4.59. С₂₃H₂₅N. Вычислено, %: С 87.57; Н 7.99; N 4.44.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, Эл. О. Чухаджян, Ф. С. Киноян, *Арм. хим. журн.*, **23**, 149 (1970).
2. Эл. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, А. Т. Бабаян, *Журн. орган. химии*, **10**, 46 (1974).
3. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Л. А. Манасян, *Арм. хим. журн.*, **31**, 489 (1978).

4. Э. О. Чухаджян, К. Г. Шахатуни, Эл. О. Чухаджян, А. Т. Бабаян, *ХГС*, 615 (1989). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **25**, 512 (1989).]
5. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, *Журн. орган. химии*, **6**, 1161 (1970).
6. Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, К. Г. Шахатуни, А. Т. Бабаян, *ХГС*, 759 (1991). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **27**, 594 (1991).]
7. T. Laird, W. D. Ollis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 557 (1972).
8. T. Laird, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1477 (1980).
9. I. Iwai, T. Hiraoka, *Chem. Pharm. Bull.*, **11**, 1564 (1963).
10. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, *Журн. орган. химии*, **9**, 467 (1973).
11. Э. О. Чухаджян, Г. Л. Габриелян, А. Т. Бабаян, *Арм. хим. журн.*, **29**, 452 (1976).
12. А. Р. Геворкян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, Г. А. Паносян, *ХГС*, 212 (2004). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **40**, 177 (2004).]
13. Э. О. Чухаджян, М. К. Налбандян, А. Р. Геворкян, К. Г. Шахатуни, Г. А. Паносян, *ХГС*, 841 (2008). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **44**, 671 (2008).]
14. M. Greedy, *Bull. Soc. Chim. Fr., Met.*, **3**, 1098 (1936).

Научно-технологический центр органической
и фармацевтической химии НАН РА,
пр. Азатутян, 26, Ереван 0014, Республика Армения
e-mail: shhl@mail.ru

Поступило 20.02.2011
После доработки 31.01.2012