

М. Ю. Крысин, Х. С. Шихалиев, И. К. Анохина,  
Ж. В. Шмырева

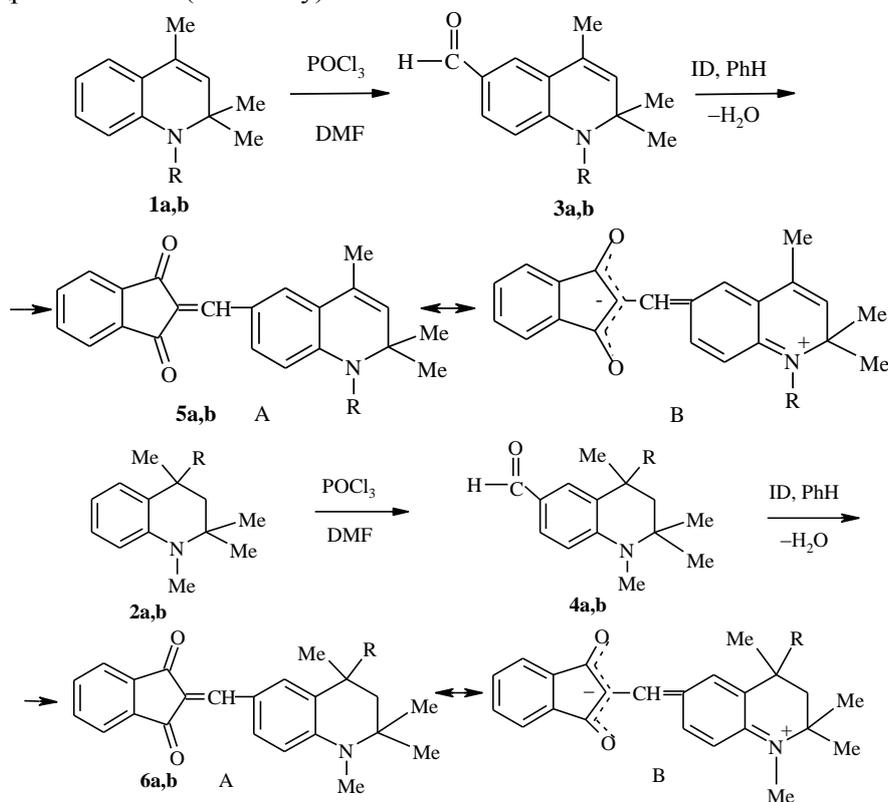
**6-(1,3-ДИОКСОИНДАНИЛ-2-ИДЕНМЕТИЛ)-1,2,2,4-  
ТЕТРАМЕТИЛ-1,2-ДИГИДРО- И 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНЫ**

По реакции Вильсмейера синтезированы 6-формил-1,2,2,4-тетраалкилди- и тетрагидрохинолины, которые легко конденсируются с 1,3-индандионом с образованием 2-гетарилиден-1,3-индандионов. Последние существуют в виде комплексов с переносом заряда с хиноидной структурой гетероциклического фрагмента.

**Ключевые слова:** 6-формил-1,2,2,4-тетраалкилди- и -тетрагидрохинолины, конденсации с 1,3-индандионом.

Комплексы с переносом заряда (КПЗ) характеризуются особыми электрофизическими свойствами (фотохромы, фотополупроводники). Для их получения особый интерес представляют анионные системы арил- и гетарилзамещенных 1,3-индандионон [1, 2].

Нами осуществлен синтез 2-гетарилиден-1,3-индандионов, содержащих в качестве гетарильного фрагмента остатки 1,2,2,4-триалкилди- и -тетрагидрохинолинов (см. схему).



1–5 a R = Me, b R = CH<sub>2</sub>Ph; 2, 4, 6 a R = H, b R = Ph, ID = 1,3-индандион

Формилированием 1-R-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолинов **1a,b** и 4-R-1,2,2,4-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов **2a,b** комплексом Вильсмейера синтезированы соответствующие 6-формилпроизводные **3a,b** и **4a,b**. Конденсацию 6-формилпроизводных **3a,b** и **4a,b** с 1,3-индандионом осуществляли в бензоле с азеотропной отгонкой воды. Полученные при этом 2-гетарилиден-1,3-индандионы **5a,b** и **6a,b**, очевидно, существуют в форме В в виде внутримолекулярных КПЗ с хиноидной структурой гидрохинолинового фрагмента. Это следует из их глубокой фиолетовой окраски и УФ спектров, в которых наблюдаются характерные высокоинтенсивные полосы поглощения в области 495–520 нм (табл. 1). Смещение полосы поглощения в длинноволновую область в случае 1,2-дигидрохинолиновых производных **5a,b**, по-видимому, связано с участием в сопряжении кратной связи дигидрохинолинового фрагмента.

Выходы и характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1, 2.

Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики синтезированных соединений

Соединение	УФ спектр		ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д., КССВ* ( $J$ ), Гц
	$\lambda_{\text{max}}$	$\lg \epsilon$		
<b>3a</b>	255	3.14	1640 (C=C), 1665 (HC=O)	1.35 (6H, с, 2,2-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 2.01 (3H, с, 4-CH <sub>3</sub> ); 3.44 (3H, с, NCH <sub>3</sub> ); 5.25 (1H, с, 3-H); 6.31–7.40 (3H, м, H аром.); 9.52 (1H, с, CHO)
<b>3b</b>	260	3.27	1645 (C=C), 1668 (HC=O)	1.38 (6H, с, 2,2-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 2.05 (3H, с, 4-CH <sub>3</sub> ); 4.46 (2H, с, CH <sub>2</sub> ); 5.21 (1H, с, 3-H); 6.25–7.40 (8H, м, H аром.); 9.57 (1H, с, CHO)
<b>4a</b>	250	3.02	1665 (HC=O)	1.66 (6H, с, 2,2-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 1.73 (3H, д, $J_{\text{Me4}} = 7.5$ , 4-CH <sub>3</sub> ); 2.21 (1H, д, д, $^2J_{3a3b} = 12.0$ , $J_{3b4} = 4.5$ , 3-H <sub>b</sub> ); 2.29 (1H, д, д, $^2J_{3a3e} = 12.0$ , $J_{3e4} = 5.0$ , 3-H <sub>a</sub> ); 2.38 (1H, к, д, $J_{\text{Me4}} = 7.5$ , $J_{3a4} = 5.0$ , $J_{3b4} = 4.5$ , 4-H); 3.33 (3H, с, NCH <sub>3</sub> ); 6.28–7.40 (3H, м, H аром.); 9.50 (1H, с, CHO)
<b>4b</b>	255	3.09	1665 (HC=O)	1.64 (6H, с, 2,2-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 1.70 (3H, с, 4-CH <sub>3</sub> ); 2.31 (1H, д, $^2J_{ab} = 12.2$ , 3-H <sub>a</sub> ); 2.69 (1H, д, $^2J_{3a3b} = 12.2$ , 3-H <sub>b</sub> ); 3.46 (3H, с, NCH <sub>3</sub> ); 6.35–7.45 (8H, м, H аром.); 9.55 (1H, с, CHO)
<b>5a</b>	525	5.09	1630 (C=C), 1660 (C=O)	1.38 (6H, с, 2,2-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 2.04 (3H, с, 4-CH <sub>3</sub> ); 3.53 (3H, с, NCH <sub>3</sub> ); 5.30 (1H, с, 3-H); 6.30–7.60 (7H, м, H аром.); 7.89 (1H, с, CHO)
<b>5b</b>	520	5.14	1630 (C=C), 1670 (C=O)	1.41 (6H, с, 2,2-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 2.11 (3H, с, 4-CH <sub>3</sub> ); 4.49 (2H, с, CH <sub>2</sub> ); 5.27 (1H, с, 3-H); 6.25–7.65 (12H, м, H аром.); 7.92 (1H, с, 6-CH)
<b>6a</b>	495	5.16	1670 (C=O)	1.68 (6H, с, 2,2-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 1.78 (3H, д, $J_{\text{Me4}} = 7.2$ , 4-CH <sub>3</sub> ); 2.25 (1H, д, д, $^2J_{3a3b} = 12.1$ , $J_{3b4} = 4.5$ , 3-H <sub>b</sub> ); 2.30 (1H, д, д, $^2J_{3a3b} = 12.1$ , $J_{3b4} = 5.1$ , 3-H <sub>a</sub> ); 3.32 (1H, к, д, $J_{\text{Me4}} = 7.2$ , $J_{3a4} = 5.1$ , $J_{3b4} = 4.5$ , 4-H); 3.54 (3H, с, NCH <sub>3</sub> ); 6.30–7.65 (7H, м, H аром.); 7.88 (1H, с, 6-CH)
<b>6b</b>	495	5.13	1670 (C=O)	1.66 (6H, с, 2,2-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 1.74 (3H, с, 4-CH <sub>3</sub> ); 2.36 (1H, д, $^2J_{3a3b} = 12.2$ , 3-H <sub>a</sub> ); 2.69 (1H, $^2J_{3a3b} = 12.2$ , 3-H <sub>b</sub> ); 3.54 (3H, с, NCH <sub>3</sub> ); 6.35–7.65 (12H, м, H аром.); 7.90 (1H, с, 6-CH)

\* КССВ определены с помощью метода двойного резонанса.

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	Выход, %
		М *	С	Н	N		
<b>3a</b>	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO	<u>215</u>	<u>78.35</u>	<u>7.97</u>	<u>6.16</u>	44–45	51
		215.30	78.03	7.90	6.51		
<b>3b</b>	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> NO	<u>291</u>	<u>82.18</u>	<u>7.40</u>	<u>4.66</u>	116–118	80
		291.40	82.47	7.21	4.81		
<b>4a</b>	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO	<u>217</u>	<u>77.55</u>	<u>8.89</u>	<u>6.70</u>	66–65	92
		217.31	77.42	8.75	6.45		
<b>4b</b>	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO	<u>293</u>	<u>81.78</u>	<u>7.98</u>	<u>4.59</u>	117–118	76
		<u>293.41</u>	81.91	7.85	4.77		
<b>5a</b>	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	<u>343</u>	<u>80.59</u>	<u>6.38</u>	<u>3.97</u>	169–170	54
		<u>343.44</u>	80.47	6.12	4.08		
<b>5b</b>	C <sub>29</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>	<u>419</u>	<u>83.28</u>	<u>5.75</u>	<u>3.15</u>	167–168	66
		419.53	83.05	5.97	3.34		
<b>6a</b>	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>	<u>345</u>	<u>80.22</u>	<u>6.48</u>	<u>4.13</u>	178–179	71
		345.45	80.00	6.66	4.06		
<b>6b</b>	C <sub>29</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	<u>421</u>	<u>82.39</u>	<u>6.48</u>	<u>3.15</u>	198–200	82
		421.54	82.66	6.41	3.32		

\* Определен масс-спектрометрически.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью полученных веществ осуществляли методом ТСХ на пластине Silufol UV-254, элюент хлороформ. УФ спектры измерены на приборе Spesord в хлороформе, ИК спектры – на приборе UR-20 в вазелиновом масле, спектры ЯМР <sup>1</sup>H – на приборе Bruker AC-300 (300 МГц) в ДМСO-d<sub>6</sub>, относительно ТМС. Масс-спектры снимали на приборе LKB 9000, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

Исходные соединения **1a,b**, **2a,b** получены как описано в работе [3].

**6-Формил-1,2,2,4-триалкилди- и -тетрагидрохинолины (3a,b, 4a,b).** К раствору 0.1 моль триалкилгидрохинолина в 25 мл сухого ДМФА при температуре 15–20 °С и перемешивании добавляют по каплям 9.2 мл (0.1 моль) POCl<sub>3</sub>. Реакционную смесь выдерживают при 35–40 °С 4–6 ч, далее охлаждают, добавляют 50 г льда, затем 5 н. NaOH до pH 6 и экстрагируют эфиром. Экстракт промывают раствором NaHCO<sub>3</sub>, водой, сушат, эфир отгоняют, остаток перекристаллизовывают из гексана.

**2-Гетарилден-1,3-индандионы (5a,b, 6a,b).** К смеси 0.01 моль альдегида **3**, **4** и 1.46 г (0.01 моль) 1,3-индандиона в 50 мл бензола добавляют 0.2 мл пиперидина и кипятят с насадкой Дина–Старка 4–5 ч. Выпавший после охлаждения реакционной массы осадок отфильтровывают и очищают препаративной ТСХ на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (нейтральной по Брокману), элюент хлороформ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Строение и таутомерные превращения β-дикарбонильных соединений*, Зинатне, Рига, 1977, 212.
2. О. Я. Нейланд, *Химия дикарбонильных соединений, Тез. докл. VI Всесоюз. конф.*, Рига, 1986, 26.
3. Х. С. Шихалиев, Ж. В. Шмырева, *ХГС*, 1091 (1988).

Воронежский государственный  
университет, Воронеж 394693, Россия  
e-mail: root@chem.vsu.ru

Поступило в редакцию 29.04.99