ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 1993. — № 9. — С. 1227—1232

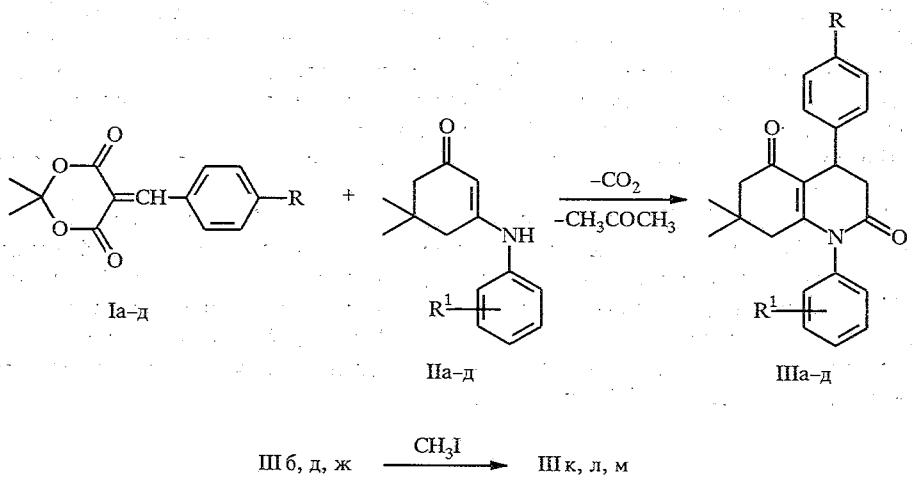
М. Ф. Строжев, И. Э. Лиелбриедис

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 1,4-ДИАРИЛ-7,7-ДИМЕТИЛ-1,2,3,4,5,6,7,8-ОКТАГИДРОХИНОЛИНДИОНОВ-2,5

Конденсацией 5-арилиден-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионов с 5,5-диметил-3-ариламиноциклогексен-2-онами получены 1,4-диарил-7,7-диметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохинолиндионы-2,5. Соединения охарактеризованы ИК, УФ и ПМР спектрами. Установлено экранирующее действие N-фенильного кольца, вывернутого из плоскости октагидрохинолиндионового цикла, на магнитное поле протонов в положениях 7 и 8 цикла в молекулах синтезированных соединений.

В продолжение наших работ по изучению реакционной способности 5-арилиден-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионов (I) и исследованию структуры циклов октагидрохинолиндиона [1—3] нами синтезированы 1,4-диарил-7,7-диметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохинолиндионы-2,5 (IIIа—м). Соединения IIIа—м получают конденсацией Iа—д с 5,5-диметил-3-ариламиноциклогексен-2-онами (IIа—д) в кипящем этаноле. Реакция сопровождается выделением ацетона и диоксида углерода.

Полученные с выходом в 48...84% IIIа—м представляют собой вещества светлого цвета, растворимые в этаноле, изопропаноле, ДМФА, диоксане, уксусной кислоте, хлороформе, ацетоне и не растворимые в углеводородах и воде. Соединения IIIб—и, содержащие гидроксильную группу, растворимы в растворах щелочей.



Iа, IIIа—г,к R = H; Iб, IIIд,е,л R = NO_2; Iв, IIIж,м R = OCH_3; Iг, IIIз R = Cl; Iд, IIIи R = OH;
IIа, IIIа R^1 = H; IIб, IIIб,д,ж,з R^1 = *p*-OH; IIв, IIIв,е R^1 = *m*-OH; IIг, IIIг R^1 = *o*-OH;
IIд, IIIк,л,м R^1 = *p*-OCH_3

Картина электронных спектров поглощения не изменяется в ряду соединений IIIа—м. Для них характерны максимумы поглощения в областях 203...206, 216...237 (максимум или плечо) и 287...303 нм. Для ИК спектров соединений IIIб—и, содержащих в фенильном заместителе гидроксильную группу, характерна уменьшенная интенсивность (или проявляющаяся в виде

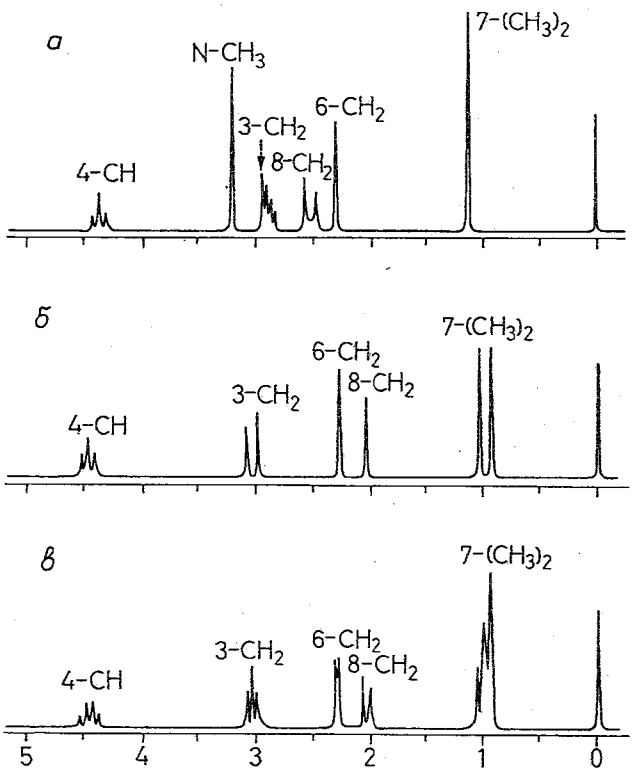
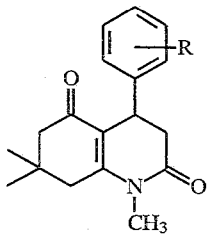


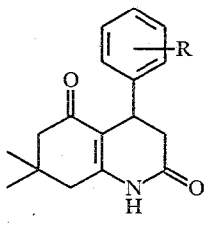
Рис. 1. Спектры ПМР: *а* — 1,7,7-триметил-4-фенил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохинолиндиона-2,5; *б* — соединения IIIб; *в* —соединения IIIг

плеч) максимума поглощения карбонильной группы в положении 2 при 1622...1660 $см^{-1}$ по сравнению с четким пиком этой группировки в IIIа,к,л,м. Широкий пик валентных колебаний гидроксильной группы в области 3115...3350 $см^{-1}$ свидетельствует об участии в межмолекулярной водородной связи с карбонильной группой в положении 2. Валентные колебания карбонильной группы в положении 5 имеют четкий сигнал в области 1647...1702 $см^{-1}$.

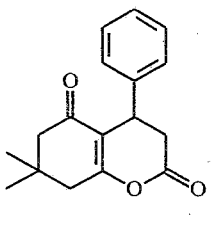
В спектрах ПМР соединений IIIа—м идентифицированы сигналы протонов фенильных заместителей, протоны в положениях 3 и 4 цикла октагидрохинолиндиона дают сигналы, характерные для приближения ABX-системы. Гидроксильный протон проявляется в виде синглета или уширенного синглета в области 5,17...9,62 м. д. Метильные протоны в положении 7 дают два симметричных и одинаковых по интенсивности синглета, кроме случая IIIг (рис. 1в).



IV



V



VI

Идентификация сигналов протонов в положениях 6 и 8 осуществлена сравнительным анализом спектров ПМР соединений IIIа—м, 4-арил-1,7,7-триметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохинолиндиона-2,5 (IV) [1], 4-арил-7,7-диметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохинолиндиона-2,5 (V) [3] и 4-фенил-7,7-диметил-3,4,5,6,7,8-гексагидрокумарона-5 (VI) [4].

Сигналы, проявляющиеся стабильно в одной и той же области для всех четырех сравниваемых рядов — 2,16...2,35 м. д. — могут быть отнесены к протонам CH_2-группы в положении 6; различия в экранировании обоих протонов отсутствуют (один синглет) и химические сдвиги мало зависят от наличия и характера заместителей в положениях 1 и/или 4 цикла октагидрохинолиндиона. Напротив, протоны в положении 8, ввиду более близкого расположения к заместителям при атоме азота в положении 1 или к неподеленной электронной паре атома кислорода в положении 1 соединения VI, испытывают усиленное влияние этого заместителя или неподеленной электронной пары. Это выражается в изменении положения и характера сигнала резонансного поглощения протонов: для IIIа—м сигналы располагаются в области 2,02...2,12, для IV — 2,51...2,60, для V — 2,22...2,57 и для VI — 2,48...2,55 м. д. Смещение сигналов протонов CH_2-группы в положении 8 соединений IIIа—м в сторону более сильного поля по сравнению с соединениями IV—VI может быть объяснено экранирующим действием фенильного заместителя в положении 1, возникающим при параллельном или близком к нему расположении плоскости фенильного кольца плоскости атомов метиленовой группы в положении 8, а магнитная эквивалентность протонов — симметричным расположением водородных атомов относительно фенильного кольца (рис. 2). Магнитная неэквивалентность протонов метильных групп в положении 7 таким образом связывается с анизотропией магнитного поля, создаваемой фенильным кольцом в положении 1. Экранирующее действие фенильного кольца на поле метильных протонов в положении 7 смещает значения их сигналов в более слабое поле (0,90...1,04 м. д. для IIIа—м против 0,98...1,25 м. д. IV—VI). Наиболее существенный эффект магнитной анизотропии наблюдается при наличии в фенильной группе *о*-гидроксильного заместителя (IIIг). В этом случае метильные группы в положении 7 проявляются в виде трех характеристических сигналов общей интегральной интенсивности 6H (рис. 1в).

Алкилирование IIIб,д,ж метилйодидом в смеси ацетон—вода, содержащей карбонат калия, в течение 2 ч дает 1-(*p*-метоксифенил)-4-арил-7,7-диметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохинолиндионы-2,5 (IIIк,л,м), которые выделяются в виде кристаллических осадков с выходом 40...60%. ИК, УФ спектры и свойства соединений IIIк,л,м, полученных алкилированием, идентичным таковым для соединений IIIк,л,м, полученных непосредственно конденсацией Iа—в и IIд.

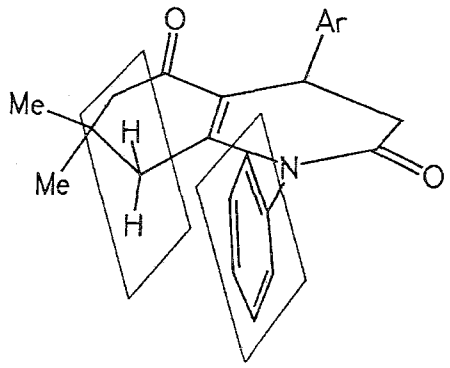


Рис. 2. Взаимное расположение N-фенильного заместителя и протонов метиленовой группы в положении 8 в 1,4-диарил-7,7-диметил- 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохинолиндионах-2,5 (IIIа—м)

1,4-Диарил-7,7-диметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохинолиндионы-2,5 (IIIа—м)

Соединение III	$T_{пл}$, °С (этанол)	ИК спектр, ν, $см^{-1}$			УФ спектр, λ_{max}, нм (lgε) (этанол)	Спектр ПМР, δ, м.д. ($CDCl_3$)								Выход, %
		5-CO	2-CO	OH		$C(CH_3)_2$ (6H, 2с)	8-CH_2 (2H, с)	6-CH_2 (2H, с)	3-CH_2 (2H)	4-CH (1H, т)	OCH_3 (3H, с)	1,4-Ar^1,Ar^2 (8H, м)	OH (1H, с)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
а	146...148	1705	1654		206(22,8), 237пл(6,6), 299 (17,8)	0,92 1,01	2,03	2,28	2,99...3,05, м	4,48		7,22...7,40,10H		56
б	229...231	1690	1654	3155...3195	205 (21,8), 230 (12,6), 302 (17,0)	0,93 1,01	2,04	2,28	3,00...3,06, м	4,47		6,76...7,27, 9H	9,60**	70
в*	258...260	1691	1636 пл	3200...3285	206 (21,2), 219 пл (15,6), 299 (16,8)	0,94 1,01	2,08	2,24	3,01...3,07, м	4,50		6,31...7,49, 9H	9,62**	63
г	123...124	1712 пл, 1697	1660 пл, 1649	3180...3200	204 (21,3), 219 пл (14,2), 303 (16,4)	0,94 0,99 1,02, 3 с	2,06, м	2,27, 2,29, 2с	3,03, т	4,47, кв		6,77...7,39, 9H	7,83,** уш. с	58
д*	268...270	1695	1632 пл	3180	203 (23,2), 230 пл (14,0), 287 (20,4)	0,92 1,02	2,06	2,29	3,03...3,09, м	4,59		6,56...8,20	9,58**	59
е	157...159	1710	1657 пл	3320...3350	204 (20,4), 216 пл (16,6), 287 (19,4)	0,93 1,02	2,10	2,30	3,03...3,11, м	4,56, кв		6,33...8,16	5,67, уш. с	65
ж	289...291	1647	1622	3115...3145	206 (21,4), 227 (18,4), 301 (14,0)	0,96 1,02	2,07	2,29	3,00...3,04, м	4,42	3,76	6,73...7,18	6,44	54

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
з	254...256	1697	1655	3220...3250	204 (27,2), 222 (22,0), 303 (17,4)	0,92 1,00	2,03	2,27	2,98...3,02, м	4,43		6,63...6,90	6,08	60
и	263...265	1706	1632 пл	3160	205 (23,8), 227 (15,4), 299 (16,2)	0,92 1,00	2,02	2,29	2,96...3,01, м	4,38		6,59...7,44, 9H	5,17	48
к	140...142	1702	1645		207 (20,4), 231 (13,2), 303 (17,8)	0,97 1,04	2,07	2,29	3,00...3,04, м	4,49	3,84	6,91...7,31, 9H		70
л	143...145	1703	1639		206 (21,4), 230 пл (14,8), 290 (20,6)	0,93 1,04	2,09	2,31	3,04...3,11, м	4,58	3,84	6,93...8,22		57
м	177...179	1694	1654		205 (19,8), 228 (21,2), 286 пл (13,6), 303 (16,0)	0,93 1,02	2,04	2,28	2,96...3,02, м	4,42	3,73 3,82 2с	6,73...7,27		86

* Соединение IIIв перекристаллизовано из уксусной кислоты, соединение IIIд — из диоксана.
** Значения сигналов получены при снятии спектров в ДМСО-d_6 (в $CDCl_3$ сигнал протона не идентифицируется).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрофотометре Specord IR-75, УФ спектры — на спектрофотометре Specord UV-vis в этаноле, спектры ПМР — на приборе Tesla BS 487-C (80 МГц) в $CDCl_3$, внутренний стандарт ТМС.

Данные элементного анализа на C, H, N, Cl соединений III соответствуют вычисленным.

5-Арилиден-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионы Ia—д получены по [5], 5,5-диметил-3-ариламиноциклогексен-2-оны IIa—д — по [6] (IIa) и [7] (IIб—д).

1,4-Диарил-7,7-диметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохинолиндион-2,5 (IIIа—м). Кипятят 10 ммоль 5-арилиден-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона (Ia—д) и 10 ммоль 5,5-диметил-3-ариламиноциклогексен-2-она (IIa—д) в 15 мл этанола 1...1,5 ч. Раствор упаривают и помещают в холодильник. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают (см. таблицу).

Алкилирование 1-(*n*-гидроксифенил)-4-арил-7,7-диметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохинолиндионов-2,5 (IIIб,д,ж) метилйодидом. К раствору 10 ммоль соединения IIIб,д,ж в смеси 30 мл ацетона и 6 мл дистиллированной воды добавляют 1,5 г (11 ммоль) карбоната калия и 0,64 мл (1,46 г, 10 ммоль) метилйодида. Смесь кипятят 2 ч, охлаждают, добавляют к ней разбавленную соляную кислоту до прекращения выделения диоксида углерода. Реакционный раствор фильтруют и помещают в холодильник. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход IIIк 41%, IIIл 57%, IIIм 59%. Светлые соединения, проба смешения с образцами IIIк,л,м, полученных конденсацией Ia—в и Iд, не дает депрессии температуры плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Строжев М. Ф., Лиелбриедис И. Э., Нейланд О. Я.* // ХГС. — 1990. — № 6. — С. 786.
2. *Строжев М. Ф., Лиелбриедис И. Э.* // ХГС. — 1990. — № 7. — С. 947.
3. *Лиелбриедис И. Э., Кампаре Р. Б., Дубур Г. Я.* // Латвийский химический журнал. — 1990. — № 2. — С. 212.
4. *Margaretha P.* // Tetrah. Lett. — 1977. — N 17. — P. 1449.
5. *Schuster P., Polansky O. E., Wessely F.* // Monatsh. Chem. — 1964. — Bd 95. — S. 53.
6. *Haas P.* // J. Chem. Soc. — 1906. — Vol. 89. — P. 187.
7. *Greenhill J. V.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. — 1976. — Vol. 20. — P. 2207.

Рижский технический университет,
Рига LV-1048

Поступило в редакцию 28.03.93