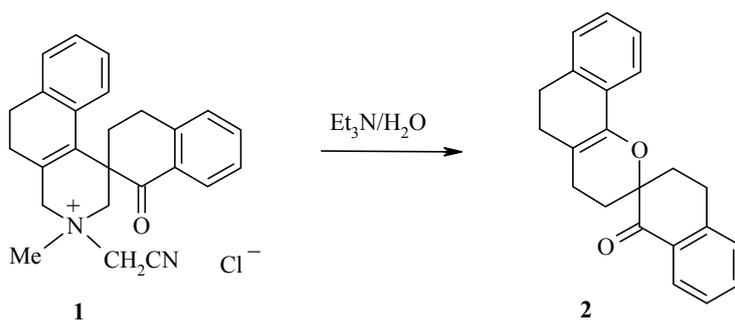


НЕОЖИДАННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ
СПИРО-3-МЕТИЛ-3-ЦИАНОМЕТИЛ-1,2,3,4,5,6-ГЕКСАГИДРОБЕНЗО-
[Л]ИЗОХИНОЛИНИЙ-1,2'-(1',2',3',4'-ТЕТРАГИДРОНАФТАЛИН-1'-ОН)-
ХЛОРИДА В СПИРО-3,4,5,6-ТЕТРАГИДРО-2Н-БЕНЗО[Н]ХРОМЕН-
2,2'-(ТЕТРАГИДРОНАФТАЛИН-1'-ОН)

Ключевые слова: спиро-3-метил-3-цианометил-1,2,3,4,5,6-гексагидробензо[л]-изохинолиний-1,2'-(1',2',3',4'-тетрагидронафталин-1'-он)хлорид, спиро-3,4,5,6-тетра-гидро-2Н-бензо[н]хромен-2,2'-(тетрагидронафталин-1'-он), гидратация, дезаминирование.

При изучении сигматропных перегруппировок четвертичных солей разнообразных производных тетрагидропиридиния мы обнаружили неожиданное каскадное превращение спирогексагидробензо[л]изохинолиний-1,2'-(тетрагидронафталин-1'-он)хлорида (**1**) в спиротетрагидро-2Н-бензо[н]хромен-2,2'-(тетрагидронафталин-1'-он) (**2**). Эта реакция протекала в присутствии влажного триэтиламина при кипячении соли **1** во влажном диоксане в течение 20 ч. Строение соединения **2**, выделенного хроматографически с выходом 40%, однозначно установлено данными хромато-масс-спектрометрии и ЯМР ^1H спектром и сравнением с литературными данными [4].



Каскад реакций, приведших к конечному спиросоединению **2**, начинался, по-видимому, с гидратации четвертичной соли **1** и образования 10*b*-гидроксипроизводного, которое затем претерпевало ретроальдольную конденсацию до двойного основания Манниха, которое далее подвергалось дезаминированию с образованием промежуточного 2-метилена- α -тетралона, легко димеризующегося по типу [4+2]-циклоприсоединения (гетеродиеновый синтез). Поиск литературы показал, что ранее [1–3] димер **2** был получен действием основания на гидрохлорид 2-(*N,N*-диметиламинометил)- α -тетралона и затем его строение было также однозначно подтверждено методом РСА [4]. В этой же работе [4] установлено, что димер **2** обладает цитотоксичностью и противоопухолевым действием в эксперименте на клетках мышей и человека.

ИК спектры записаны на спектрометре Инфралюм ФТ-801 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Bruker WP-400 (400 Мгц) в CDCl_3 , внутренний стандарт остаточные протоны дейтерированного растворителя.

Для анализа реакционной смеси и чистоты выделенного соединения **2** использовали жидкостный хроматограф Agilent 1100 с детекторами DAD, ELSD Sedex 75, совмещенный с масс-спектрометром Agilent LC/MSD VL, ионизация электро-распылением.

Исходную четвертичную соль **1** получали кватернизацией спиро-N-метилгексагидробензо[*f*]изохинолин-1,2'-(тетрагидронафталин-1'-она) хлорацетонитрилом (кипячение в дихлорметане, 5 ч); выход 68%; т. пл. 174–175 °С. Масс-спектр, *m/z* (ВЭЖХ-МС, ионизация протонами): 369 [M-Cl]⁺. Найдено, %: Cl 8.97; N 6.52. C₂₅H₂₅ClN₂O. Вычислено, %: Cl 8.77; N 6.92. M 404.5.

Спиро-3,4,5,6-тетрагидро-2H-бензо[*h*]хромен-2,2'-(1',2',3',4'-тетрагидронафталин-1'-он) (2). К суспензии 0.5 г (1.2 ммоль) соли **1** во влажном диоксане добавляют при перемешивании 0.32 мл (3.7 ммоль) влажного триэтиламина. Полученную смесь кипятят 20 ч. Осадок отделяют, фильтрат упаривают и остаток хроматографируют на колонке с SiO₂ в системе гексан–этилацетат с градиентом от 1 : 0 до 1 : 10. Выделяют 0.16 г (40%) соединения **2** в виде бесцветных кристаллов, т. пл. 103–105 °С (т. пл. 103–105 °С [4]). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1677 (C=O), 1622 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.89 и 2.40 (1H каждый, оба м, CH₂); 2.17–2.27 (6H, м, CH₂); 2.76 (2H, т, *J* = 8.0, CH₂); 3.09 и 3.22 (1H каждый, оба м, CH₂); 7.07 (3H, м, H аром.); 7.20 (1H, м, H аром.); 7.37 (2H, м, H аром.); 7.55 (1H, т, *J* = 7.2, H-6'); 7.88 (1H, д, *J* = 7.6, H-8'). Масс-спектр, *m/z*: 317 [M+H]⁺ (ионизация протонами). Вычислено: M 316.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Mühlstädt, H. J. Gensrich, *J. Prakt. Chem.*, **34**, 139 (1966).
2. J. Brigidou, H. Christol, J. P. Sachetto, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2579 (1967).
3. J. Brigidou, H. Christol, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1693 (1996).
4. J. W. Quail, S. N. Pandeya, J. R. Dimmock, *Acta Crystallogr.*, **C55**, 1349 (1999).

**С. А. Солдатова,* А. Т. Солдатенков, В. Е. Коцюба,
В. Н. Хрусталева^а**

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198, Россия
e-mail: sa.soldatova@googlegmail.com

Поступило 30.10. 2009

^а Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 119991, Россия
e-mail: vkh@xrlab.ineos.ac.ru