

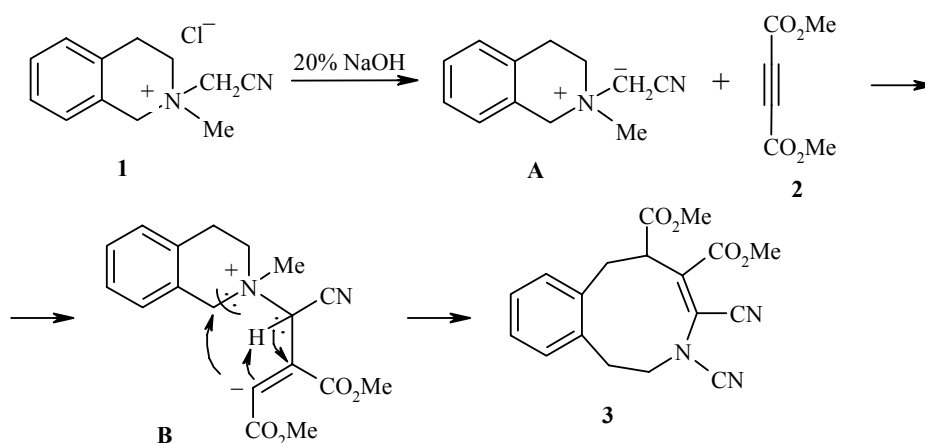
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Посвящается 50-летию
Российского университета дружбы народов

СИНТЕЗ ПЕРВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ
2,3,6,7-ТЕТРАГИДРО-1Н-БЕНЗО[*d*]АЗОНИНОВОЙ СИСТЕМЫ
ИЗ 2-МЕТИЛ-1-ЦИАНОМЕТИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНИЯ
И АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОГО ЭФИРА

Ключевые слова: хлорид 1-цианометил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолиния, АДКЭ, 2,3,6,7-тетрагидро-1Н-бензо[*d*]азонин, сигматропные перегруппировки, [1,2]- и [1,4]-цвиттер-ионы.

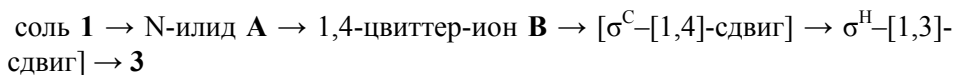
При реакции четвертичных солей 2,3-дигидро-1Н-индено[2,1-*c*]пиридиния или 1,2,3,4-тетрагидро-γ-карболиния с ацетилендикарбонным эфиром (2) в присутствии оснований впервые была установлена возможность синтеза в одну техническую стадию таких ранее труднодоступных гетероциклических систем, как 1,2,3,6-тетрагидроиндено[2,1-*c*]азониновая [1] и 1,2,3,4,7,12-гексагидроазонино[4,5-*b*]индольная [2]. В работе [3] была также предпринята попытка превратить аналогичным методом ряд галогенметилатов N-(этоксикарбонилметил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолиния в 2,3,4,7-тетрагидро-1Н-бензо[*d*]азонины. Однако в этом случае ожидаемые вещества не удалось выделить или даже зафиксировать их образование методом ВЭЖХ-МС. В настоящей работе мы сообщаем о каскадном синтезе первого представителя тетрагидро-1Н-бензо[*d*]азониновой системы. Его образование удалось зафиксировать в случае длительного воздействия 20% водной щелочи (20 °С, 20 ч) на смесь АДКЭ 2 с четвертичной солью 1,



имеющей N-цианометильную группу. Продукт реакции был выделен пре-
306

паративной хроматографией с выходом 27%. Данные масс- и ИК спектров и элементного анализа подтвердили брутто-формулу соединения **3**.

Однако, методом ЯМР ^1H и, уже однозначно, методом РСА была неожиданно установлена необычность расположения двойной связи – не при C(5)–C(6), как это должно было следовать из структуры внедренного остатка АДКЭ, а при C(4)–C(5). Таким образом в результате каскадной цепи превращений:



впервые установлена возможность превращения соли тетрагидроизохинолиния в тетрагидробензо[*d*]азонин, которое сопровождается миграцией двойной связи.

ИК спектры записаны на спектрометре Инфралюм ФТ-801 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Bruker WP-400 (400 МГц) в ДМСО- d_6 (соединение **1**) и CDCl_3 (соединение **3**), внутренний стандарт – остаточные протоны дейтерированного растворителя. Для анализа реакционной смеси и чистоты выделенного соединения **3** использовался жидкостный хроматограф Agilent 1100 с детекторами DAD, ELSD Sedex 75, совмещенный с масс-спектрометром Agilent LC/MSD VL, ионизация электрораспылением. РСА соединения **3** осуществлен прямым методом на дифрактометре Bruker SMART 1000 CCD, MoK α -излучение, графитовый монохроматор, θ - и ω -сканирование. Данные РСА будут предметом отдельной публикации.

Исходный N-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин получен N-метилированием коммерческого (Aldrich) 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина.

Кристаллографическая информация для соединения **3** депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 759264).

Хлорид 2-метил-2-цианометил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолиния (1). К раствору 1.47 г (10 ммоль) 2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина в 20 мл ТГФ добавляют при перемешивании 0.8 мл (10 ммоль) хлорацетонитрила. Смесь кипятят 2 ч в атмосфере азота. Выпавший осадок четвертичной соли отфильтровывают, промывают эфиром и сушат на воздухе. Получают 2.1 г (95%) бесцветных кристаллов соли **1**, т. пл. 174–176 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2376 (CN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 3.29 (2H уш. с, H-4); 3.60 (3H, с, NCH $_3$); 4.40 (2H, м, H-3); 5.04 и 5.34 (1H каждый, оба д, *J* = 16.0, H-1); 6.17 и 6.26 (1H каждый, оба д, *J* = 15.0, NCH $_2$ CN); 7.18–7.39 (4H, м, H аром.). Найдено, %: Cl 16.02; N 12.42. C $_{12}$ H $_{15}$ ClN $_2$. Вычислено, %: Cl 15.95; N 12.58.

Диметилловый эфир 3-метил-4-циано-2,3,6,7-тетрагидро-1H-бензо[*d*]азонин-5,6-дикарбоновой кислоты (3). К суспензии 2 г (9 ммоль) соли **1** в 1.39 г (9 ммоль) метилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты (**2**) добавляют по каплям 1.2 мл 20% водного раствора NaOH. Смесь перемешивают 20 ч при 20 °С, затем добавляют 30 мл воды и экстрагируют дихлорметаном (3 × 20 мл). Экстракт сушат MgSO $_4$. Растворитель отгоняют, а из остатка хроматографически выделяют 0.8 г (27%) соединения **3** в виде бесцветных кристаллов, т. пл. 116–117 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2360 и 2341 пл. (CN), 1741 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.50 (3H, с, NCH $_3$); 2.66 (2H, м, H-1); 3.05 (3H, м, H-2,7); 3.58 (1H, д. д, *J* = 11.7 и *J* = 4.8, H-7); 3.71 (3H, с, OCH $_3$); 3.83 (3H, с, OCH $_3$); 4.39 (1H, т, *J* = 4.8, H-6); 7.14–7.21 (4H, м, H аром.). Масс-спектр, *m/z*: 329 [M+H] $^+$. Найдено, %: C 65.90; H 6.21; N 8.24. C $_{18}$ H $_{20}$ N $_2$ O $_4$. Вычислено, %: C 65.85; H 6.09; N 8.54. M 328.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Т. Солдатенков, С. В. Волков, С. А. Солдатова, *XTC*, 613 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 508 (2007)].
2. Г. С. Гимранова, С. А. Солдатова, Е. Г. Прокудина, А. Т. Солдатенков, К. Б. Полянский, *ЖОрХ*, **44**, 1416 (2008).
3. Г. С. Гимранова, Дис. канд. хим. наук. Москва, 2008.

**А. Т. Солдатенков, С. А. Солдатова,* Р. Р. Сулейманов,
Н. М. Колядина, В. Н. Хрусталева**

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

Поступило 30.10. 2009

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