

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

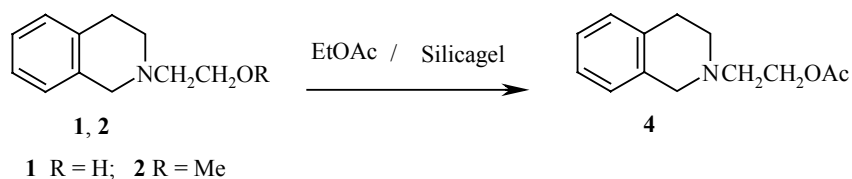
НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ
N-(2-МЕТОКСИЭТИЛ)-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНА
С ЭТИЛАЦЕТАТОМ В ПРИСУТСТВИИ СИЛИКАГЕЛЯ

Ключевые слова: тетрагидроизохинолин, тетрагидрохинолин, этилацетат, ацилирование, силикагель.

Силикагель может инициировать различные реакции [1, 2], что, с одной стороны, создает трудности при выделении веществ с помощью колоночной хроматографии, а с другой стороны, эти реакции могут быть использованы как альтернативные, а в некоторых случаях, и единственные методы синтеза различных соединений.

При разделении на силикагеле этилацетатом продуктов реакции алкилирования N-(2-гидроксиэтил)тетрагидроизохинолина (**1**) был выделен N-(2-ацетоксиэтил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (**4**) [3].

Нами установлено, что при увеличении количества силикагеля и продолжительности реакции выход ацетата **4** в реакции алканол **1** с этилацетатом можно довести до 25%.



Аналогично ацетируется N-(2-гидроксиэтил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (**5**) [3] с образованием ацетата **8**.

Неожиданно было обнаружено, что метиловый эфир N-(2-гидроксиэтил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина **2** [4] также превращается в ацетат **4** с выходом 25%. Однако метиловый эфир N-(2-гидроксиэтил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолина **6** [4] в реакцию с этилацетатом не вступает.

Не реагируют с этилацетатом и кремнийсодержащие эфиры N-[2-(3'-

диметилгептилсилилпропокси)этил]-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (**3**) [3] и N-[2-(3'-диметилгептилсилилпропокси)этил]-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (**7**) [3].

Масс-спектры регистрировались на приборе GC-MS HP6890. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на спектрометре Varian Mercury 200 (200 и 50 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС (δ 0.055 м. д.). ИК спектры сняты на приборе IR Prestige 21 Shimadzu. Элементный анализ выполнен на анализаторе Carlo Erba 1108. Для препаративной колоночной хроматографии применялся силикагель марки фирмы Acros (0.060–0.220 мм). Использовались реагенты и материалы фирм Acros и Aldrich.

Ацелирование гидроксид- и алкоксиэтилпроизводных 1,2,3,4-тетрагидро(изо)-хинолина этилацетатом (общая методика). Спирт **1** и **5** или эфир **2**, **3**, **6** и **7** (1 ммоль) растворяют в 10 мл этилацетата и добавляют силикагель в различных пропорциях по отношению к субстрату (в 2.5-, 10- или 25-кратном избытке). Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 3, 8, 40, 48 или 72 ч, периодически встряхивая. Силикагель отфильтровывают, фильтрат анализируют с помощью хромато-масс-спектрометрии и упаривают для определения массы остатка. Силикагель обрабатывают этанолом при слабом нагревании в течение 2 ч, фильтруют, фильтрат анализируют с помощью хромато-масс-спектрометрии и упаривают для определения массы остатка. Выход ацетилпроизводного рассчитывают, используя данные хромато-масс-спектрометрии и массу выделенных остатков.

Согласно проведенным исследованиям, для протекания реакции необходим значительный избыток силикагеля, так при 2.5-кратном избытке и времени реакции более 40 ч ацелирование спирта **1**, как и его метилового эфира **2**, не наблюдается. При увеличении избытка силикагеля до 25-кратного за то же время образование ацетильного производного **4** протекает в обоих случаях с выходом 25%. Замена марки силикагеля Acros на Chemapol при тех же условиях реакции на выход продукта почти не влияет. Увеличение выхода ацетата **8** с увеличением количества силикагеля наблюдается и в случае тетрагидрохинолинового спирта **5**. При использовании 25-кратного избытка выход **8** составляет 13%.

Количество образующегося продукта ацелирования **4** как из спирта **1**, так и из метилового эфира **2** возрастает с увеличением продолжительности реакции. При увеличении времени от 3 до 48 ч выход продукта **4** из спирта **1** увеличивается с 6 до 25%.

N-(2-Ацетоксиэтил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (4) получают из соединения **1** или **2**. Растворяют 1.9 г соединения **2** (10 ммоль) в 100 мл этилацетата и добавляют 48 г силикагеля. Смесь выдерживают при комнатной температуре 48 ч. Силикагель отфильтровывают, фильтрат упаривают до минимального объема и хроматографируют на силикагеле, элюент этилацетат. Выделяют 0.55 г (25%) соединения **4**. ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 1739. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.07 (3H, с, CH_3); 2.77–2.89 (6H, м, 3,4- CH_2 + NCH_2); 3.70 (2H, с, 1- CH_2); 4.28 (2H, т, $J = 6.0$, OCH_2); 7.09–7.14 (4H, м, аром.). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21.02 (CH_3); 28.81 (C-4); 51.06 (C-1); 59.01 (NCH_2); 62.01 (OCH_2); 125.62, 126.16, 126.34 (C-6, C-7, C-8); 128.65 (C-5); 134.04, 134.38 (C-9, C-10); 171.05 (C=O). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 218 [$\text{M}^+ - \text{H}$] (1), 176 [$\text{M}^+ - \text{COCH}_3$] (1), 159 [$\text{M}^+ - \text{OSCOCH}_3 - \text{H}$] (10), 146 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OSCOCH}_3$] (100), 132 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSCOCH}_3$] (13). Найдено, %: C 71.55; H 7.78; N 6.38. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 71.23; H 7.76; N 6.39.

Продукт, полученный из соединения **1** по аналогичной методике, идентичен соединению **4**.

N-(2-Ацетоксиэтил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (8) получают из спирта **5** по методике, приведенной для соединения **4**. ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 1739. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.95 (2H, м, 3- CH_2); 2.07 (3H, с, CH_3); 2.77 (2H, т, $J = 6.3$, 4- CH_2); 3.13 (2H, т, $J = 6.1$, 2- CH_2); 3.28 (2H, т, $J = 5.8$, NCH_2); 4.28 (2H, т, $J = 5.8$, OCH_2); 7.03–7.13 (4H, м, аром.). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 218 [$\text{M}^+ - \text{H}$] (1), 176 [$\text{M}^+ - \text{COCH}_3$] (1), 159 [$\text{M}^+ - \text{OSCOCH}_3 - \text{H}$] (6), 146 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OSCOCH}_3$] (100), 132 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSCOCH}_3$] (16).

Авторы выражают благодарность докт. хим. наук Ю. Попелису за проведенный физико-химический эксперимент.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O. Mikesh, *Laboratory Handbook of Chromatographic and Allied Methods*, Ellis Horwood, Chichester, 1979.
2. Y. Matsumoto, K. Mita, K. Hashimoto, H. Iio, T. Tokoroyama, *Tetrahedron*, **52**, 9387 (1996).
3. И. Сегал, А. Заблоцкая, Э. Лукевиц, *ХТС*, 713 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 613 (2005)].
4. А. Заблоцкая, И. Сегал, Э. Лукевиц, *ХТС*, 1110 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 958 (2004)].

**А. Заблоцкая, И. Сегал, С. Гринберга,
А. Гаухман, Э. Лукевиц**

*Латвийский институт органического синтеза,
Rīga LV-1006
e-mail: seg@osi.lv*

Поступило 16.01.2007
