

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

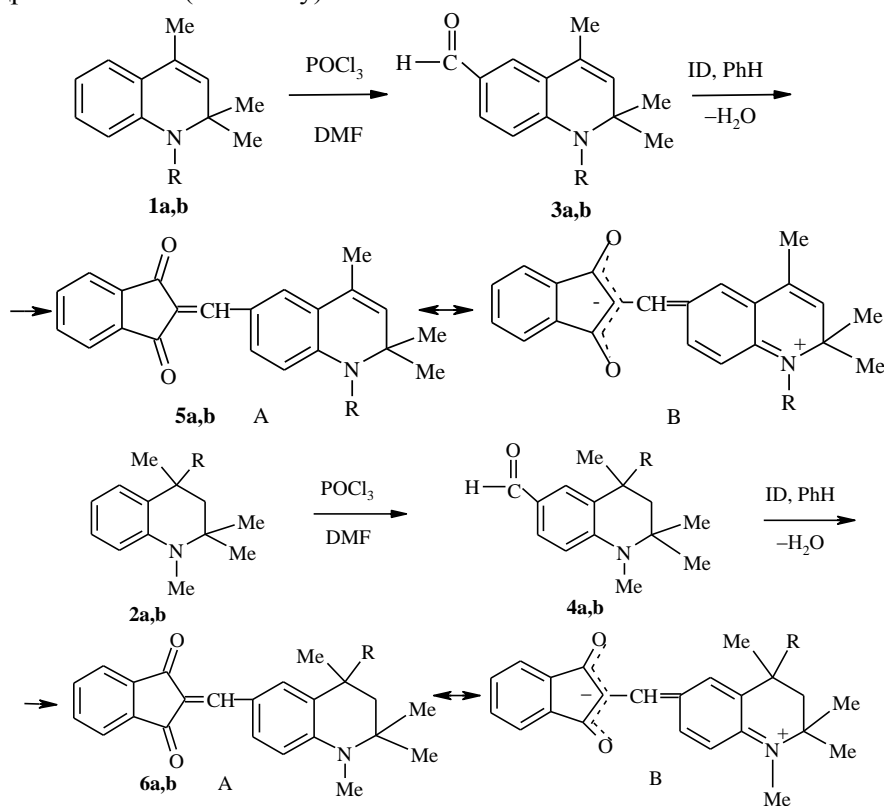
**6-(1,3-ДИОКСОИНДАНИЛ-2-ИДЕНМЕТИЛ)-1,2,2,4-
ТЕТРАМЕТИЛ-1,2-ДИГИДРО- И 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНЫ**

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 = CH₂Ph; 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, ν , cm^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., КССВ* (J), Гц
	λ_{max}	$\lg \epsilon$		
3a	255	3.14	1640 (C=C), 1665 (HC=O)	1.35 (6H, с, 2,2-(CH ₃) ₂); 2.01 (3H, с, 4-CH ₃); 3.44 (3H, с, NCH ₃); 5.25 (1H, с, 3-H); 6.31–7.40 (3H, м, H аром.); 9.52 (1H, с, CHO)
3b	260	3.27	1645 (C=C), 1668 (HC=O)	1.38 (6H, с, 2,2-(CH ₃) ₂); 2.05 (3H, с, 4-CH ₃); 4.46 (2H, с, CH ₂); 5.21 (1H, с, 3-H); 6.25–7.40 (8H, м, H аром.); 9.57 (1H, с, CHO)
4a	250	3.02	1665 (HC=O)	1.66 (6H, с, 2,2-(CH ₃) ₂); 1.73 (3H, д, $J_{\text{Me4}} = 7.5$, 4-CH ₃); 2.21 (1H, д, д, $^2J_{3a3b} = 12.0$, $J_{3b4} = 4.5$, 3-H _b); 2.29 (1H, д, д, $^2J_{3a3e} = 12.0$, $J_{3e4} = 5.0$, 3-H _a); 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 ₃); 6.28–7.40 (3H, м, H аром.); 9.50 (1H, с, CHO)
4b	255	3.09	1665 (HC=O)	1.64 (6H, с, 2,2-(CH ₃) ₂); 1.70 (3H, с, 4-CH ₃); 2.31 (1H, д, $^2J_{ab} = 12.2$, 3-H _a); 2.69 (1H, д, $^2J_{3a3b} = 12.2$, 3-H _b); 3.46 (3H, с, NCH ₃); 6.35–7.45 (8H, м, H аром.); 9.55 (1H, с, CHO)
5a	525	5.09	1630 (C=C), 1660 (C=O)	1.38 (6H, с, 2,2-(CH ₃) ₂); 2.04 (3H, с, 4-CH ₃); 3.53 (3H, с, NCH ₃); 5.30 (1H, с, 3-H); 6.30–7.60 (7H, м, H аром.); 7.89 (1H, с, CHO)
5b	520	5.14	1630 (C=C), 1670 (C=O)	1.41 (6H, с, 2,2-(CH ₃) ₂); 2.11 (3H, с, 4-CH ₃); 4.49 (2H, с, CH ₂); 5.27 (1H, с, 3-H); 6.25–7.65 (12H, м, H аром.); 7.92 (1H, с, 6-CH)
6a	495	5.16	1670 (C=O)	1.68 (6H, с, 2,2-(CH ₃) ₂); 1.78 (3H, д, $J_{\text{Me4}} = 7.2$, 4-CH ₃); 2.25 (1H, д, д, $^2J_{3a3b} = 12.1$, $J_{3b4} = 4.5$, 3-H _b); 2.30 (1H, д, д, $^2J_{3a3b} = 12.1$, $J_{3b4} = 5.1$, 3-H _a); 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 ₃); 6.30–7.65 (7H, м, H аром.); 7.88 (1H, с, 6-CH)
6b	495	5.13	1670 (C=O)	1.66 (6H, с, 2,2-(CH ₃) ₂); 1.74 (3H, с, 4-CH ₃); 2.36 (1H, д, $^2J_{3a3b} = 12.2$, 3-H _a); 2.69 (1H, $^2J_{3a3b} = 12.2$, 3-H _b); 3.54 (3H, с, NCH ₃); 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		
3a	C ₁₄ H ₁₇ 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		
3b	C ₂₀ H ₂₁ 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		
4a	C ₁₄ H ₁₉ 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		
4b	C ₂₀ H ₂₃ 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		
5a	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂	<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		
5b	C ₂₉ H ₂₅ NO ₂	<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		
6a	C ₂₃ H ₂₃ NO ₂	<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		
6b	C ₂₉ H ₂₇ NO ₂	<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 ¹H – на приборе Bruker AC-300 (300 МГц) в ДМСO-d₆, 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) POCl₃. 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 NaHCO₃, 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 Al₂O₃ (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