

П.В.БОРОДИН, канд.хим.наук, и.о. доц.,  
Б.А.ЛУГОВИК, канд.хим.наук, доц.,  
Б.Н.ШВАРЦ, канд.хим.наук, доц.,  
А.Н.ШАНЬКО, канд.хим.наук, и.о. доц.  
(Брест. пед. ин-т)

## МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 2,2,4-ТРИМЕТИЛ-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИНА С УГЛЕВОДОРОДАМИ

В работах [1—4] было показано, что 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин в виде гидрохлорида и 1-ацетильного производного в присутствии хлористого алюминия реагирует с бензолом, моногалогидбензолами, алкилбензолами и циклогексаном. Ароматические молекулы присоединяются в 4-е положение дигидрохинолина, а циклогексан одну часть дигидрохинолина восстанавливает до соответствующего 1,2,3,4-тетрагидрохинолина, а другую — восстанавливает и одновременно циклоалкилирует в 7-е положение. В то же время основание 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина в указанные реакции ввести не удалось.

Одной из причин различий в свойствах названных соединений является, возможно, имеющееся трансаннулярное взаимодействие р-электронов атома азота с  $\pi$ -электронами двойной связи, приводящее к возникновению внутримолекулярного комплекса с переносом заряда [5]. Вследствие этого наблюдается своеобразная "ароматизация" двойной связи, ослабление ее олефинового характера и уменьшение склонности к электрофильным реакциям. Связывание электронной пары атома азота протонированием или вовлечением ее



Табл. 1. Химические сдвиги протонов в спектрах ПМР\*  
2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (ДГХ) и его производных  
( $\delta$ , м.д. относительно ГМДС)

Соединение (растворитель)	Гем-CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> -H	N-H	Ароматические протоны
ДГХ (CCl <sub>4</sub> )	1,10	1,86	5,12	3,37	6,12-7,09
ДГХ·Ac (CCl <sub>4</sub> )	1,43	1,96	5,38	—	6,63-7,17
ДГХ·HCl (CF <sub>3</sub> COOH)	1,21	1,73	5,35	—	7,14
ДГХ·Ac (CF <sub>3</sub> COOH)	1,36	2,04	5,58	—	7,85

в сопряжение с карбонильной группой при ацетилировании должно привести к нарушению "ароматичности" азотистого цикла, уменьшению электронной плотности на C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-атомах, а также на атомах ароматического кольца и поляризации двойной связи, так как NH-группа теперь вместо донорной становится акцепторной.

В этой работе обсуждаются некоторые данные, подтверждающие высказанные здесь предположения о связи реакционной способности 1,2-дигидрохинолинов с их строением.

Из данных табл. 1 видно, что при переходе от основания 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина к его производным олефиновый протон C<sub>3</sub>-H испытывает парамагнитный сдвиг вследствие нарушения взаимодействия между  $\pi$ -электронами двойной связи и р-электронами атома азота. Эффект дезэкранирования испытывают также протоны всех метильных групп и ароматические протоны.

Расчет\*\* порядков связей,  $\pi$ -электронной плотности и энергий атомной локализации молекулы 4-метил-1,2-дигидрохинолина (рис. 1 и табл. 2) подтверждает направление реакций 1,2-дигидрохинолинов с углеводородами. Как следует из расчетных данных, в молекуле 4-метил-1,2-дигидрохинолина самый высокий эффективный отрицательный заряд локализован на C<sub>3</sub>-атоме. Руководствуясь в методе Коулсона максимальным значением  $\pi$ -электронной плотности при электрофильной атаке, можно предсказать атаку протона, например от HAlCl<sub>4</sub>, прежде всего на C<sub>3</sub>-атом дигидрохинолина. На повышенную реакционную способность двойной связи указывает и высокий индекс ее кратности (0,880). Как видно из данных табл. 2, энергия атомной локализации  $L_E^{(r)}$  на C<sub>3</sub>-атоме является самой минимальной, что еще раз подтверждает повышенную реакционную способность этого места по отношению к электрофильной атаке.

\*Все обсуждаемые в работе спектры ПМР сняты нами на спектрометре РС-60 (60 МГц) в CCl<sub>4</sub> или CF<sub>3</sub>COOH с ГМДС в качестве внутреннего эталона.

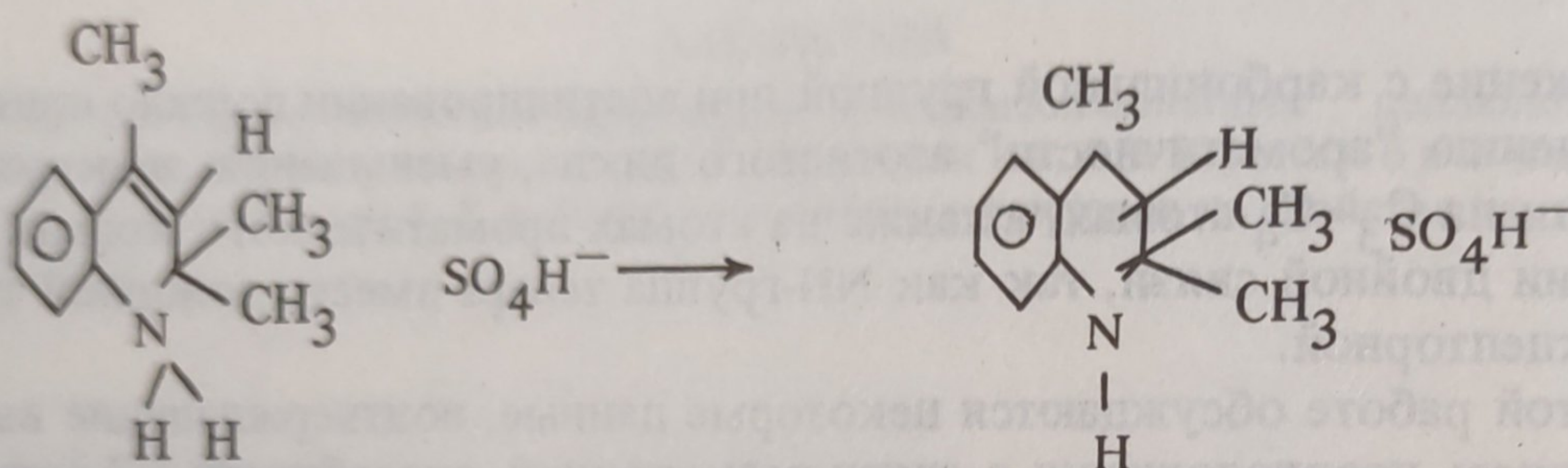
\*\*Расчет проведен по методу МО в приближении Хюккеля с параметрами для гетероатома, по Стрейтвизеру [6]. Для учета влияния метильной группы на величины  $\pi$ -зарядов была применена гиперконъюгационная модель [7].



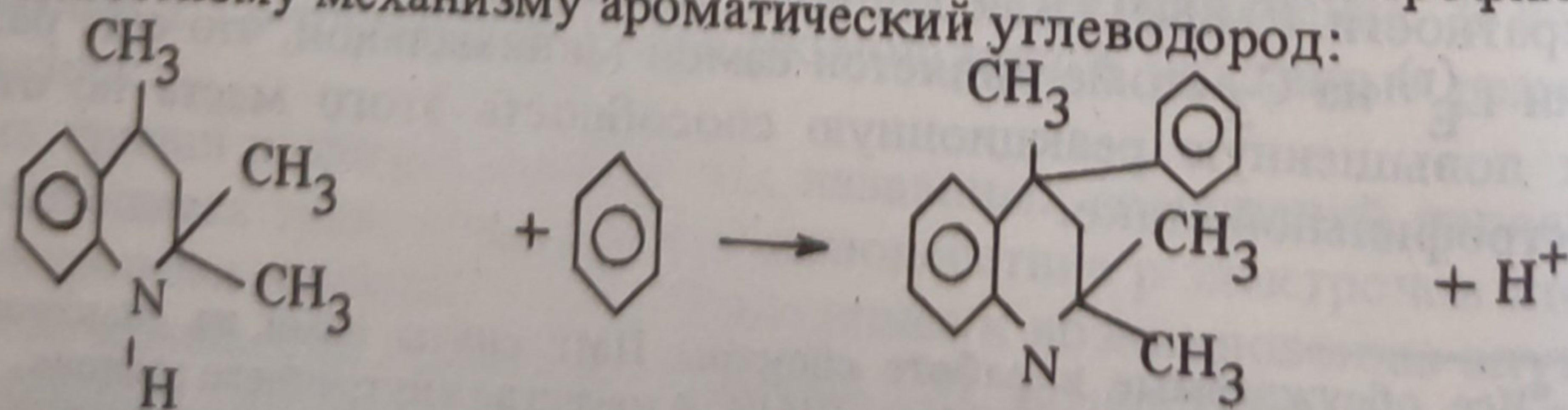
Табл. 2. Энергия атомной локализации 4-метил-1,2-дигидрохинолина

Атом	3	4	6	7	8
$L_E^{(r)}$	1,5566	2,3758	2,3842	2,4342	2,3420

При растворении 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина в серной кислоте наблюдается медленное протонирование двойной связи, идущее, очевидно, за счет внутримолекулярного переноса протона от атома азота на  $C_3$ -атом, и образование иона карбония



что подтверждает спектр ПМР 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (рис. 2). Если в спектре ПМР дигидрохинолина, протонированного по атому азота и снятого сразу после растворения его в кислоте, сигнал протонов  $CH_3-C_4$  группы имеет значение 2,28 м.д. и виден синглет олефинового протона (5,95 м.д. — рис. 2, спектр "а"), то в спектре дигидрохинолина, протонированного по двойной связи (рис. 2 — спектр "к"), вместо сигнала олефинового протона появился сигнал метиленового звена при 6,52 м.д., а сигнал протонов метильной группы переместился в слабое поле и наблюдается при 4,80 м.д. Спектры на рис. 2 отражают динамику постепенного, но в конечных своих значениях достаточно резкого изменения картины пиков ПМР при превращении дигидрохинолиновой формы молекулы в протонированную по  $C_3$ -атому. Несомненно, что сдвиг в совершенно необычную для протонов метила область слабых полей, равно как и появление там сигналов возникшей метиленовой группы, стал возможным только благодаря наведению положительного заряда на соседнем атоме углерода, т.е. на  $C_4$ . Аналогичный ион карбония образует дигидрохиолин, видимо, и в присутствии кислоты Льюиса. Обладая большой редуцирующей способностью, он может электрофильно атаковать по известному механизму ароматический углеводород:





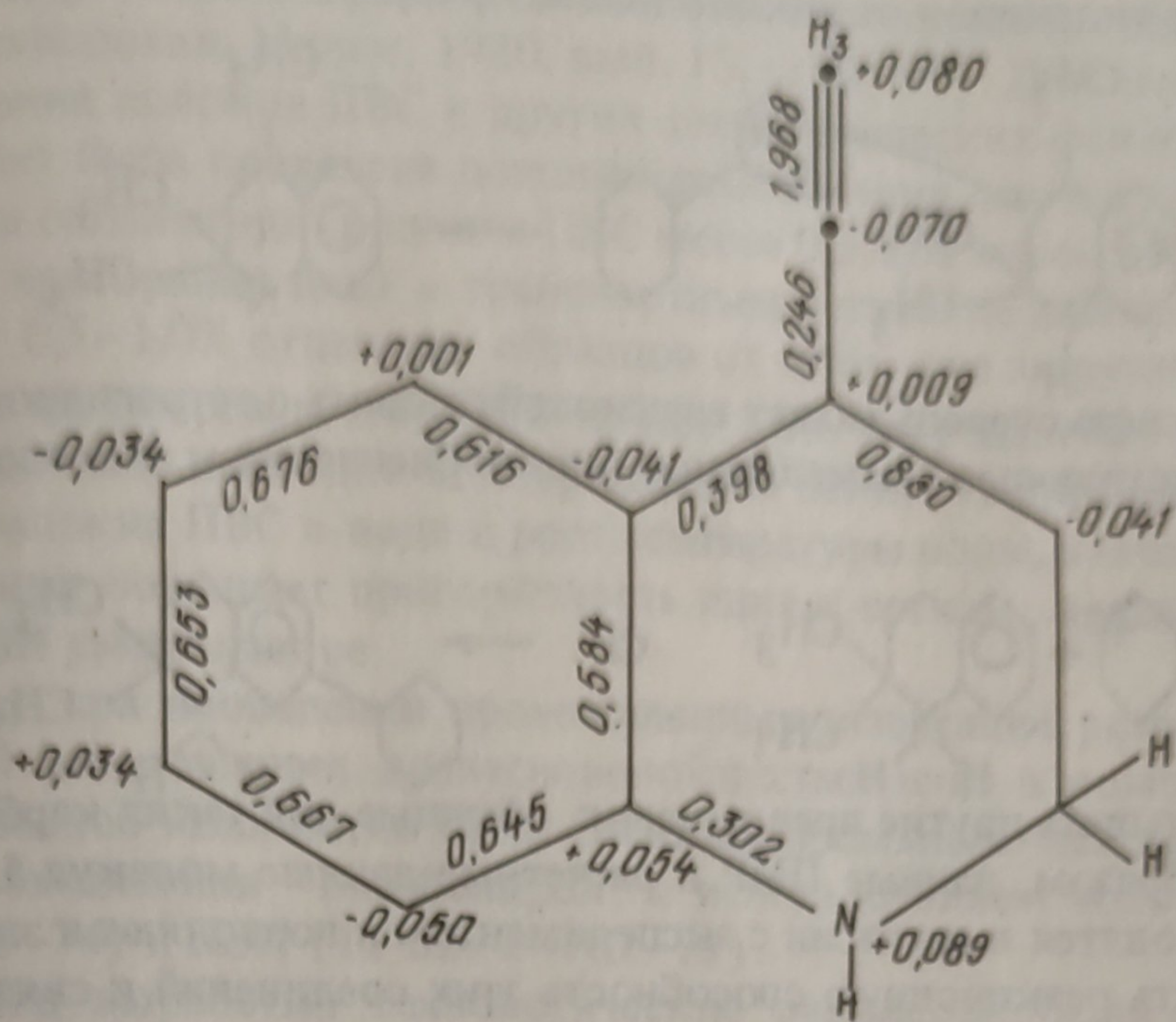


Рис. 1. Молекулярная диаграмма для 4-метил-1,2-дигидрохинолина.

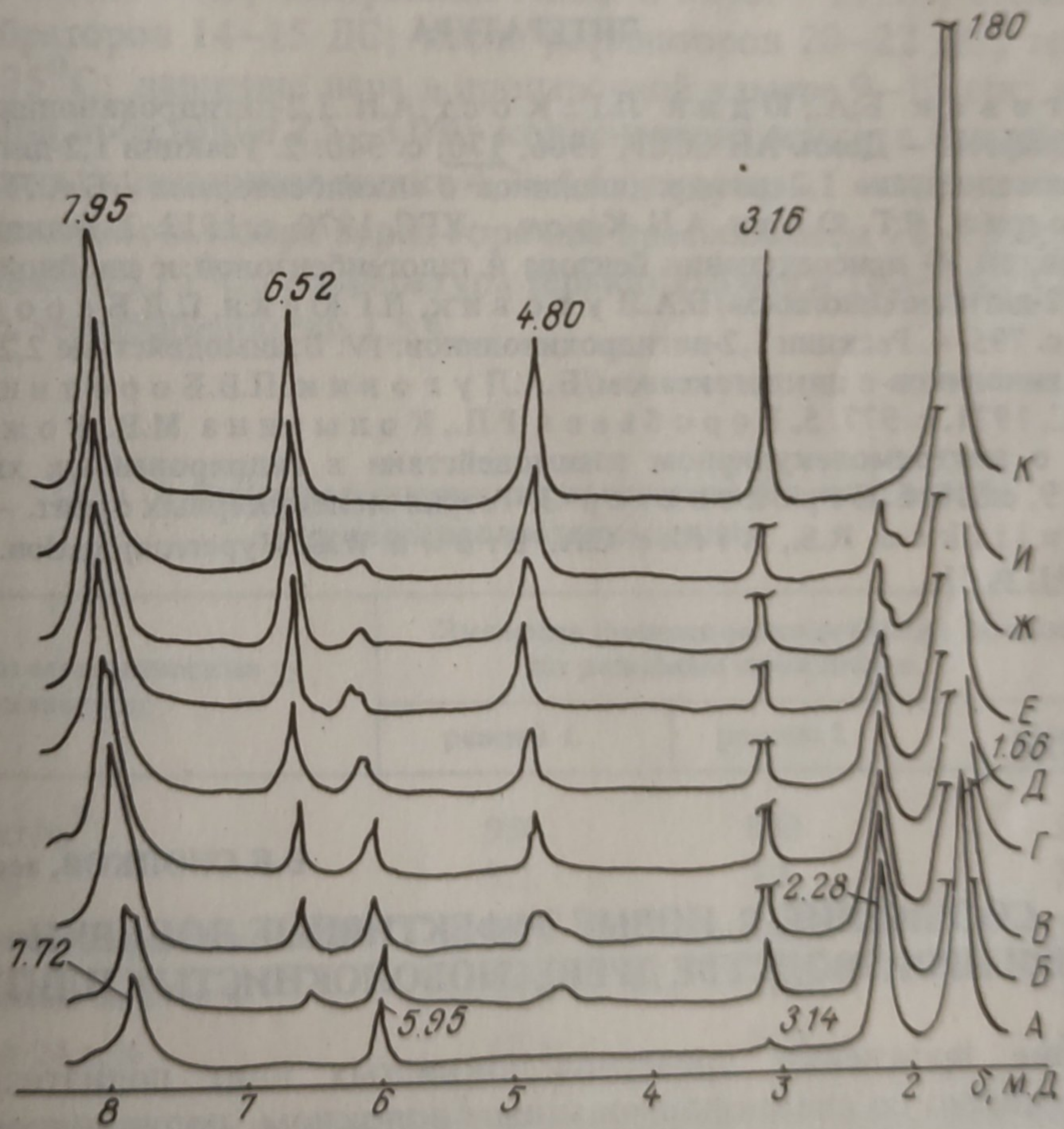
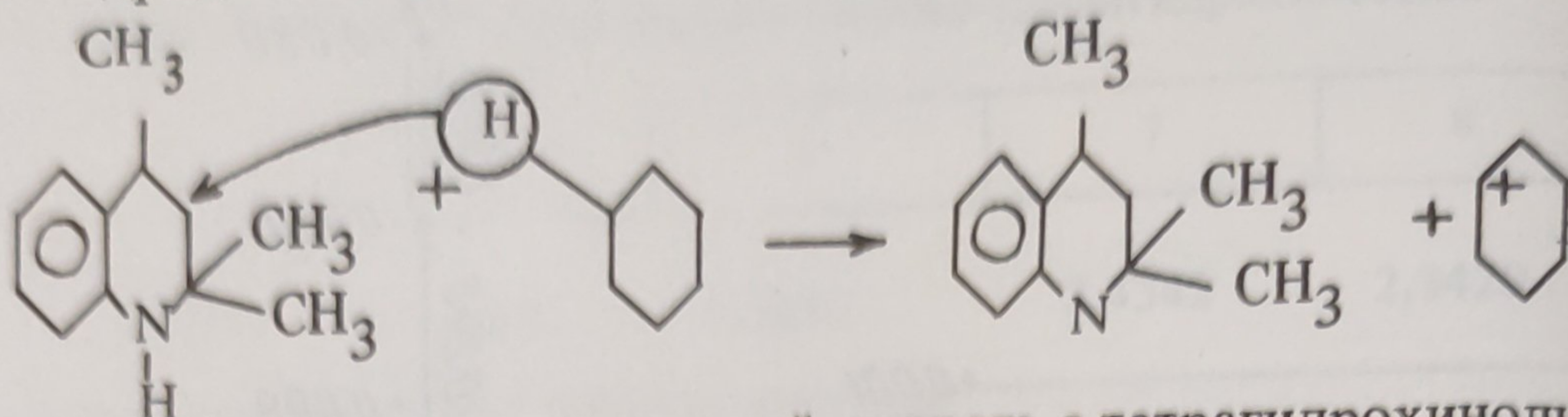


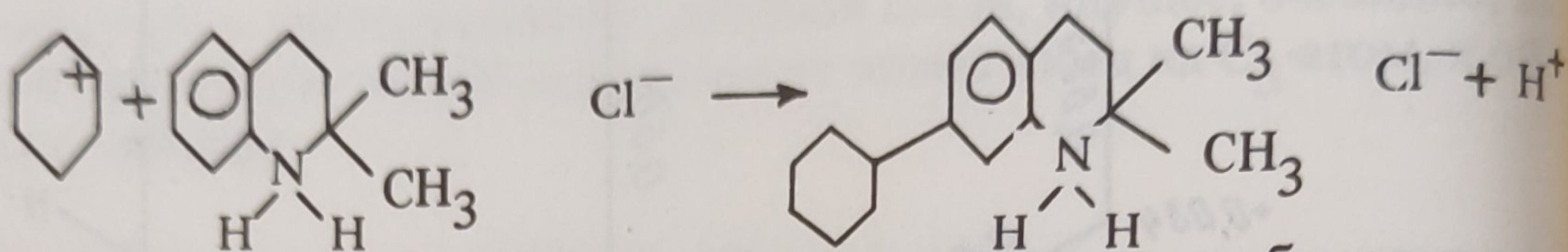
Рис. 2. Спектры ПМР 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (а-к), отражающие постепенное превращение его в карбкатион в серной кислоте.



или вырывать гидридон от циклогексана, превращая его в карбкатион:



Последний в свою очередь может взаимодействовать с тетрагидрохинолином, давая соответствующее 7-замещенное (мета-ориентация к акцептору),



а также оспытывать другие превращения, обычные для таких карбкатионов.

Таким образом, данные ПМР и расчетные данные молекул 1,2-дигидрохинолина находятся в согласии с экспериментом и позволяют в значительной мере объяснить реакционную способность этих соединений и связать ее с их строением.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л у г о в и к Б.А., Ю д и н Л.Г., К о с т А.Н. 1,2-дигидрохинолины в реакции Фриделя-Крафтса. — Докл. АН СССР, 1966, 170, с. 340.
2. Реакции 1,2-дигидрохинолинов. II. Взаимодействие 1,2-дигидрохинолинов с алкилбензолами / Б.А.Л у г о в и к, П.В. Б о р о д и н, Л.Г. Ю д и н, А.Н. К о с т. — ХГС, 1970, с. 1512.
3. Реакции 1,2-дигидрохинолинов. III. О присоединении бензола и галогенбензолов к двойной связи 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолинов/Б.А.Л у г о в и к, Л.Г.Ю д и н, П.В.Б о р о д и н и др. — ХГС, 1971, с. 795.
4. Реакции 1,2-дигидрохинолинов. IV. Взаимодействие 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолинов с циклогексаном/Б.А.Л у г о в и к, П.В.Б о р о д и н, Л.Г.Ю д и н и др. — ХГС, 1971, с. 977.
5. В о р о б ъ е в а Р.П., К о п ы т и н а М.В., Р о ж к о в а Н.Г. К вопросу о внутримолекулярном взаимодействии в гидрированных хинолинах. — ЖЛС, 1968, 9, с.837.
6. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит. — М., 1965. — 436 с.
7. Mulliken R.S., Rieke C.A., Brown W.G. Hyperconjugation. J.Am.Chem. Soc., 63, 1941, p. 41.