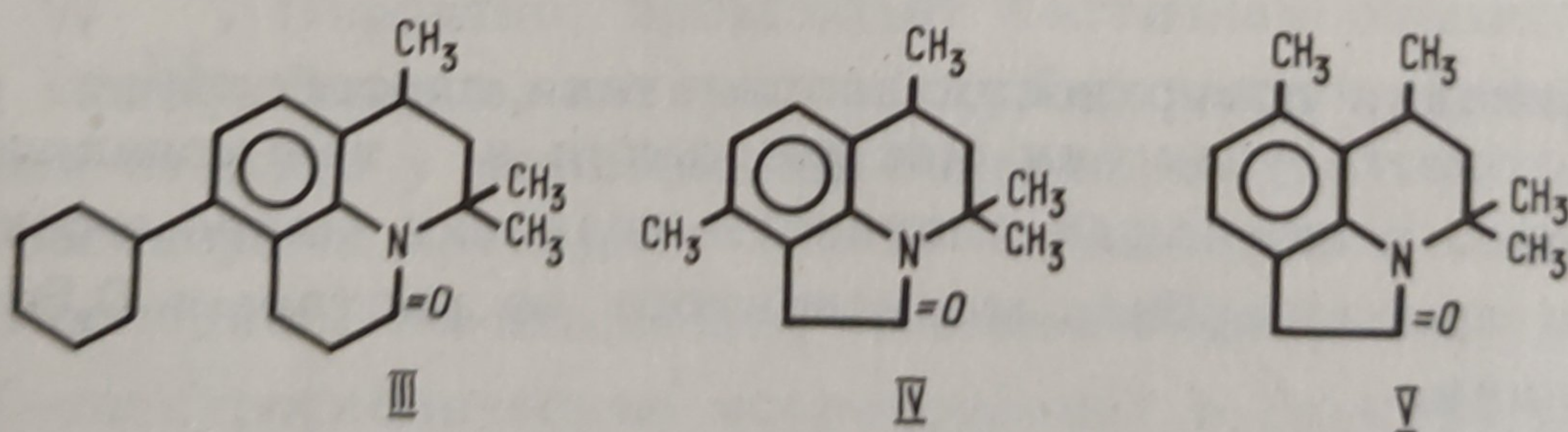


ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ 7- и 8-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНОВ

Бухман и Бохния сообщили [1], что 1-хлорацетил-8-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин при нагревании с $AlCl_3$ дает α -кетюлолидин (I). Наши попытки распространить эту реакцию на 1-хлорацетил-2,2,4,8-тетраметил-7-циклогексил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (II) привели к иному результату. Во-первых, в момент циклизации этого вещества в условиях Фриделя-Крафтса происходит отщепление циклогексильного радикала, во-вторых, метильная группа из положения 8 мигрирует в 7 (или 5). Таким образом, вместо ожидаемого соединения III образуется 2,5,7,7-тетраметил-9-кетюлолидин (IV) или (что менее вероятно) 4,5,7,7-тетраметил-9-кетюлолидин (V) (система нумерации по О.М. Паттерсону).



Строение вещества IY (Y) подтверждает его спектр ПМР. В спектре ПМР этого соединения (рис.1) имеются сигналы двух взаимодействующих протонов (дублеты при 6,56 и 6,88 м.д., J 8 Гц). Эти сигналы принадлежат ароматическим протонам $H_{(3)}$ и $H_{(4)}$ или $H_{(2)}$ и $H_{(3)}$. В то же время в спектре отсутствуют сигналы протонов циклогексиального радикала, дающие характерный мультиплет.

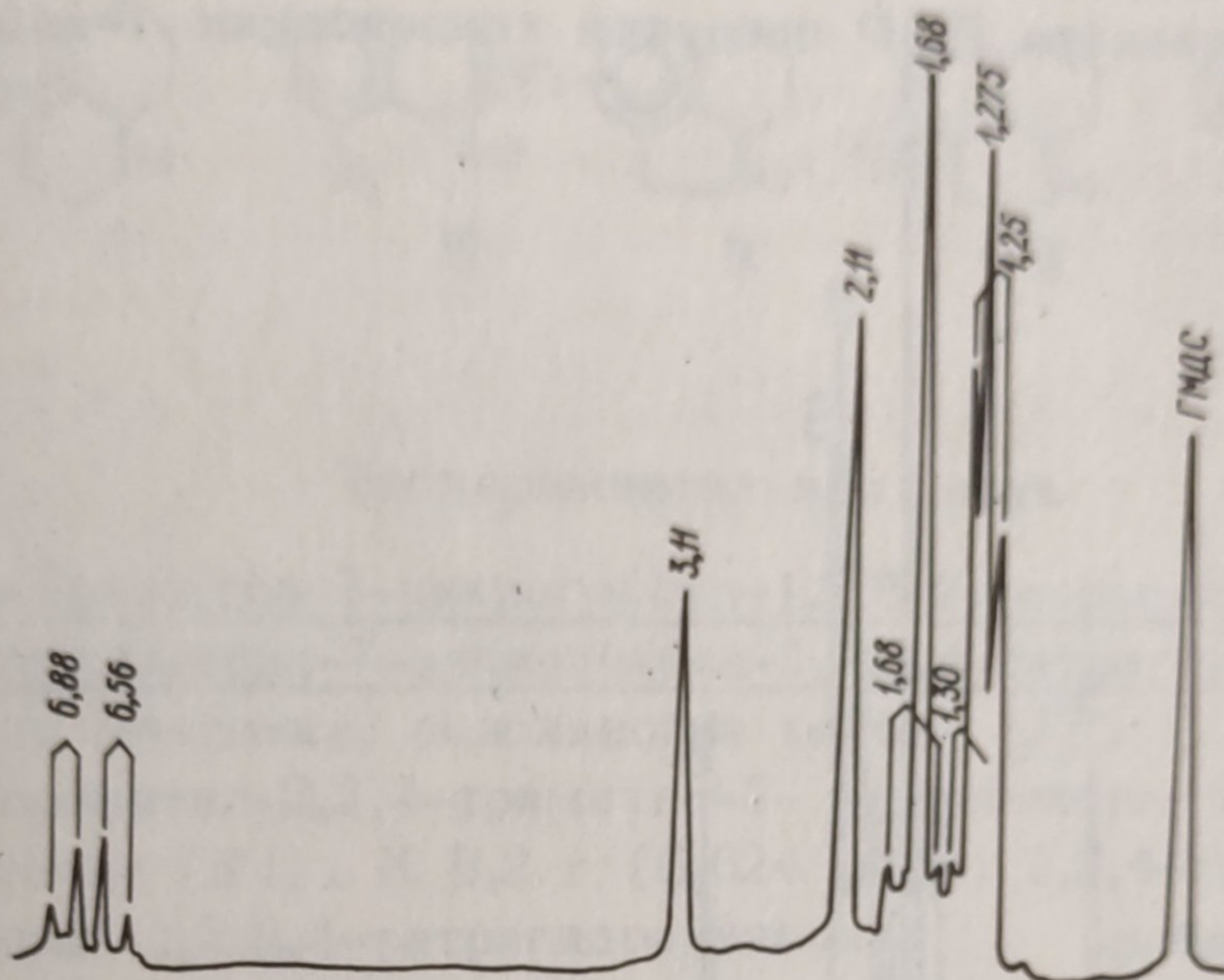
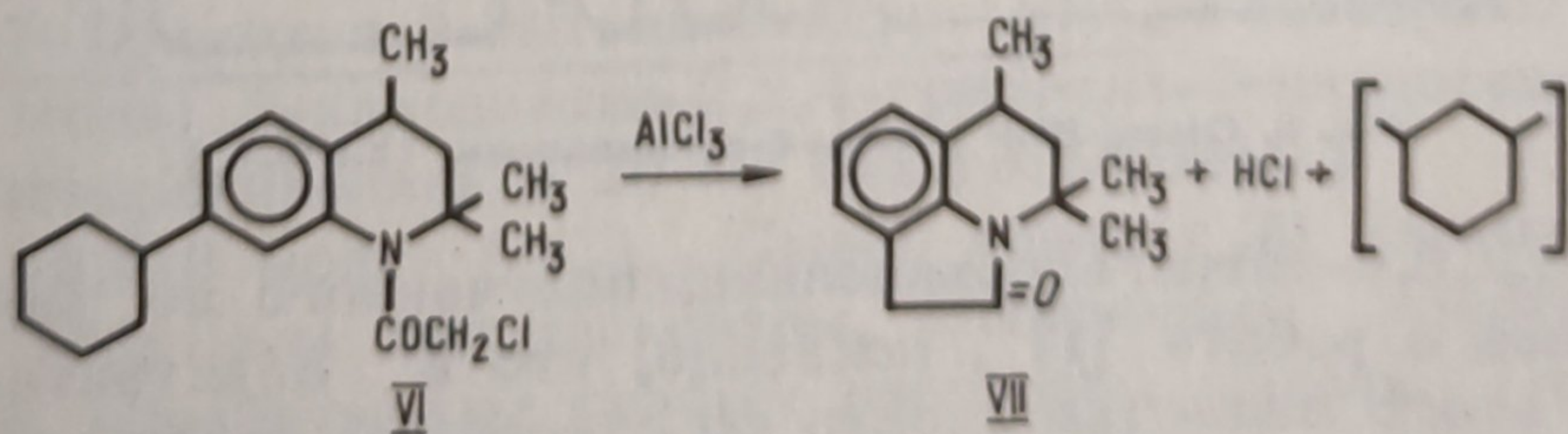


Рис. 1. Спектр ПМР 2,5,7,7-тетрамethyl-9-кетолилолидина (IY, в CCl_4).

Полагая, что отщеплению циклогексильного радикала может способствовать удаляющаяся из 8-го положения группа, в реакцию конденсации было введено вещество Y1, в котором 8-е положение свободно. Но и при этом происходит отщепление циклогексильного радикала (циклизация проводилась в бензоле, н-гексане и без растворителя) и образование 5,7,7-триметил-9-кетолилолидина (УП), идентифицированного по отсутствию депрессии пробы плавления смеси этого вещества с 5,7,7-триметил-



тил-9-кетолилолидином, полученного внутримолекулярной циклизацией 1-хлорацетил-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина.

Кроме того, на основании анализа спектра ПМР этого соединения (рис. 2), впрочем как и соединения IY (см. рис. 1), можно заключить, что циклизация осуществляется за счет 8-го углеродного атома ароматического кольца, но не за счет 4-го. Об этом свидетельствует сохранившийся у 4-го атома протон, под влиянием которого происходит расщепление полосы 4-метила (дублет при 1,29 м.д., J 5,75 Гц для вещества VII и дублет при 1,25 м.д., J 6 Гц для вещества IY).

Изучение спектра ПМР продукта конденсации 1-хлорацетил-

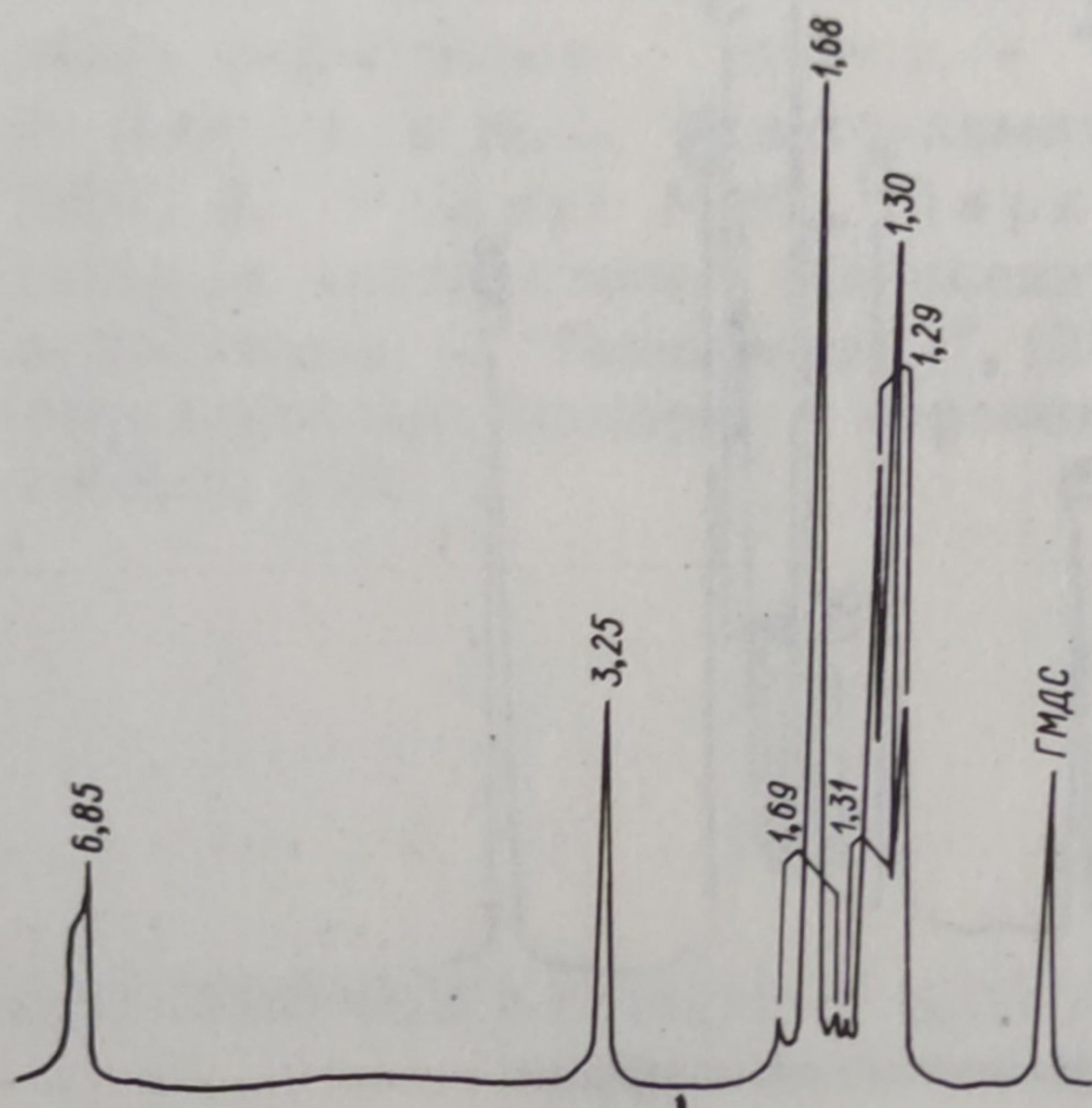


Рис. 2. Спектр ПМР 5,7,7-триметил-8-кетолитолидина (VII, в CCl_4).

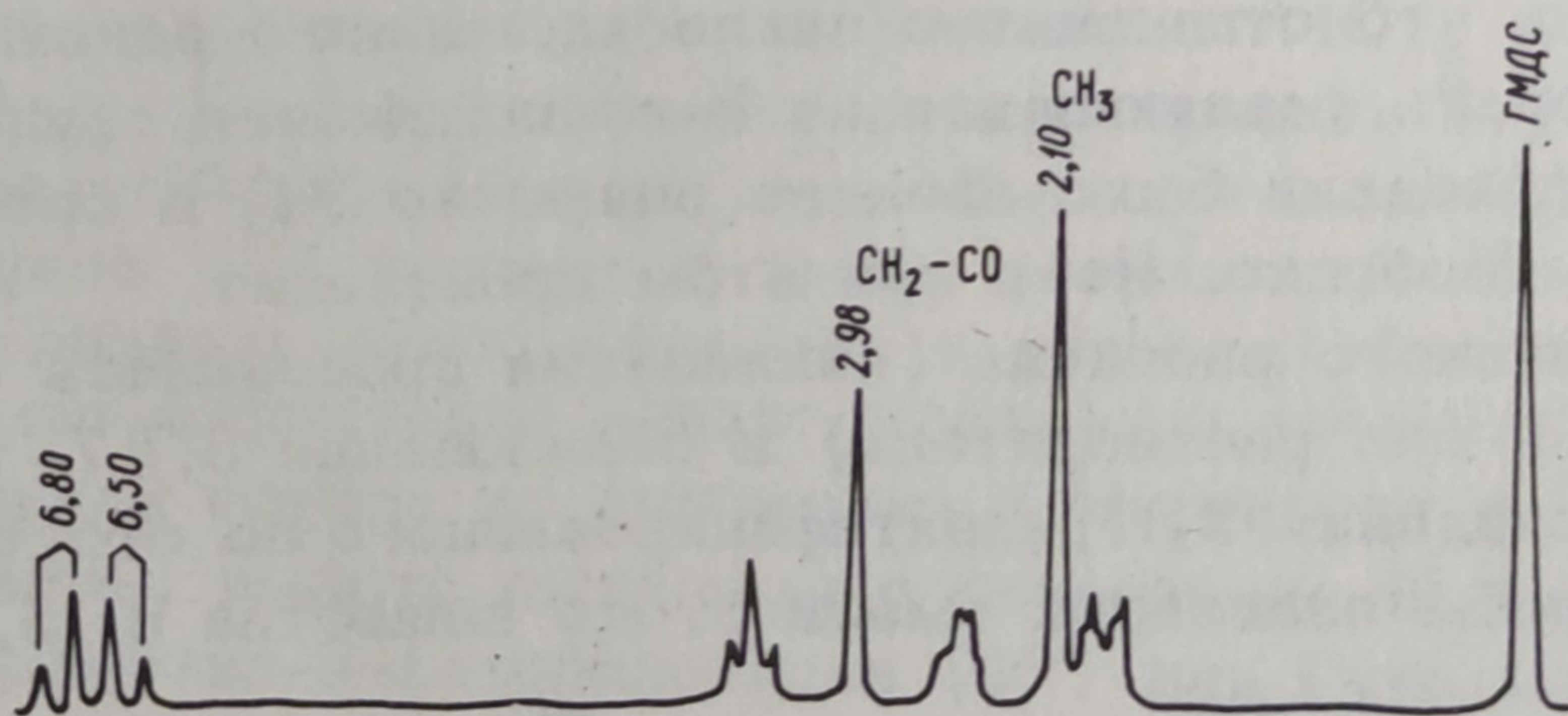
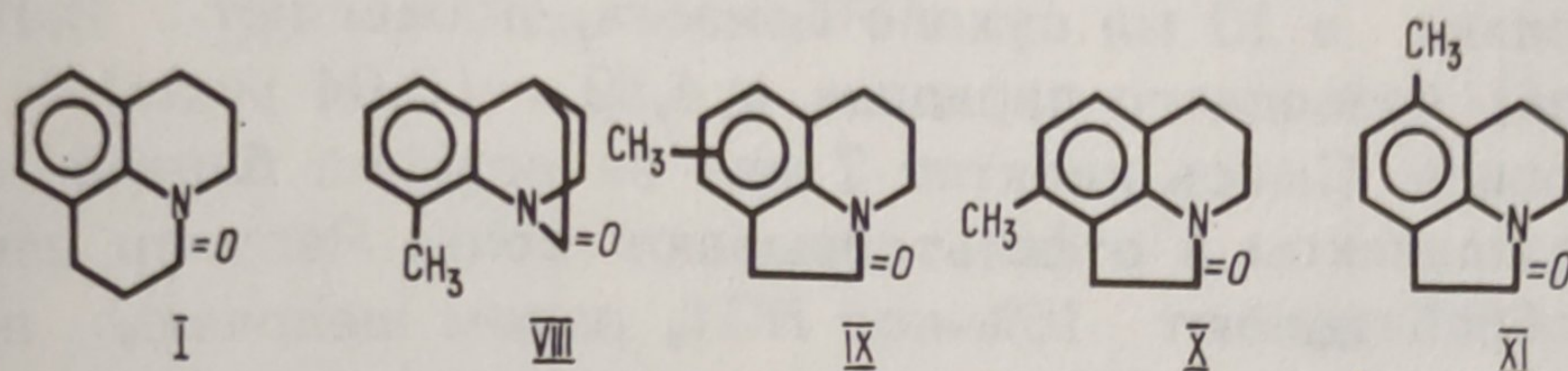


Рис. 3. Спектр ПМР 2-метил-8-кетолитолидина (X, в CCl_4).

8-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина, полученного по методике, приведенной в работе [1], показало, что в действительности строение этого вещества сходно со строением соединений IY и VII. В левой части спектра ПМР (рис. 3) имеется характерный квартет сигналов двух взаимодействующих ароматических протонов (дублеты при 6,50 и 6,80 м.д., J 8 Гц). Следовательно,

внутримолекулярная циклизация осуществляется с одновременной (или предварительной) миграцией метильной группы, а при этом образуется не шести-, а пятизвенный цикл.

Таким образом, из ряда возможных структур типа I, VIII и IX для этого вещества в реакции реализуется X (или XI), которую немецкие авторы в своей работе [1] не предполагали.



Экспериментальная часть

2,2,4-Триметил-7-циклогексил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин и 2,2,4,8-тетраметил-7-циклогексил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин получены по методике, описанной в работе [2].

1-Хлорацетил-2,2,4-триметил-7-циклогексил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (УI). К 6,2 г (0,024 моль) 2,2,4-триметил-7-циклогексил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина добавляют 1,9 г (0,024 моль) безводного пиридина в 50 мл сухого бензола и 2,94 г (0,026 моль) хлорацетилхлорида в 10 мл сухого бензола, перемешивают и нагревают до кипения. Смесь охлаждают, отфильтровывают соль, добавляют крепкий раствор щелочи, встряхивают, отделяют и отгоняют бензол. Остаток разбавляют тройным объемом н-гептана, промывают несколько раз 15%-ной HCl, водой и сушат CaCl₂. Раствор упаривают до насыщенного и выделяют вещество. После перекристаллизации из н-гептана получают 4,1 г (51%) соединения УI. Желтоватые кристаллы, т.пл. 121-122° (из н-гептана). Найдено: С 71,81; 71,80; Н 8,41; 8,48%. С₂₀Н₂₈NOCl. Вычислено: С 71,90; Н 8,45%.

5,7,7-Триметил-9-кетопилолидин (УII). Растворяют 3,7 г (0,009 моль) 1-хлорацетил-2,2,4-триметил-7-циклогексил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина в 20 мл сухого бензола и добавляют 2,36 г (0,018 моля) AlCl₃. Смесь кипятят 20 мин на водяной бане с обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, обрабатывают слабым раствором щелочи, промывают водой и сушат MgSO₄. Бензол отгоняют, а остаток три раза перекристаллизовывают из н-гептана. Получают 1,7 г (50%) соединения УII с т.пл. 79,5-80° (из н-гептана). ПМР спектр

(CCl_4): CH_3-C_7 - синглет 1,68, CH_3-C_5 - дублет 1,29 (J 5,75 Гц), CH_2-CO - синглет 3,25, ароматические протоны около 6,85 м.д. Найдено: С 78, 67; 78, 56; Н 7,90; 7,91%. $C_{14}H_{17}NO$.
Вычислено: С 78, 10; Н 7,96%.

2,5,7,7-Тетраметил-9-кетопилолидин (IУ). Растворяют 7 г (0,026 моль) 2,2,4,8-тетраметил-7-циклогексил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина в 10 мл сухого бензола, добавляют 3,164 г (0,04 моль) безводного пиридина и 4,52 г (0,04 моля) хлор-ацетилхлорида. Смесь кипятят 7 мин на водяной бане с обратным холодильником и отфильтровывают соль. Раствор несколько раз обрабатывают 15%-ной HCl , затем щелочью, промывают водой, сушат $CaCl_2$ и отгоняют бензол. Получают 3,4 г 1-хлорацетил-2,2,4,8-тетраметил-7-циклогексил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (II) с т.пл. 114-115° (из эталона). Это вещество растворяют в 10 мл абсолютного бензола, добавляют к раствору 2,6 г $AlCl_3$ и кипятят 20 мин с обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой. После необходимых операций выделяют 3,1 г соединения IУ с т.пл. 60-61° (из этанола). ПМР спектр (CCl_4): гемметилы - синглеты при 1,26 и 1,68, CH_3-C_5 - дублет 1,25 (J 6 Гц), CH_3-C_2 - синглет 2,11, CH_2-CO -синглет 3,11, $H-C_3-H-C_4$ - дублеты при 6,56 и 6,88 м.д. (J 8 Гц) соответственно. Найдено: С 79,69; 79,52; Н 7,13; 7,10%. $C_{15}H_{16}NO$. Вычислено: С 79,61; Н 7,12%.

Все обсуждаемые в работе спектры ПМР сняты на спектрометре РС-60 (60 МГц) в CCl_4 , стандарт - ГМДС. Индивидуальность веществ наряду с другими методами оценивалась с помощью ТСХ на Al_2O_3 в системе н-гексан-эфир 3:1.

В ы в о д ы

Внутримолекулярная конденсация 1-хлорацетил-2,2,4-триметил-7-циклогексил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина и 1-хлорацетил-2,2,4,8-тетраметил-7-циклогексил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина в присутствии безводного $AlCl_3$ приводит к образованию соответствующих кетопилолидинов с одновременным отщеплением циклогексильного радикала и миграцией 8-метильной группы в положение 7 (или 5).

1-Хлорацетил-8-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин под действием безводного $AlCl_3$ превращается в кетопилолидин с замыканием пятизвенного кольца и миграцией 8-метильной группы, но не образует кетопилолидин, что не согласуется с [1].

Л и т е р а т у р а

1. Buchman G., Bochnia G. Die Reaktivitat des 1.2.3.4 - Tetrahydro-8-methylchinolins bei Kondensationsreaktionen. - J.prakt.Chem., 17, 1962, N4, s.35.
2. Луговик Б.А. и др. Реакции 1,2-дигидрохинолинов. IY . Взаимодействие 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолинов с циклогексаном. - ХГС, 1971, №7, с.977.