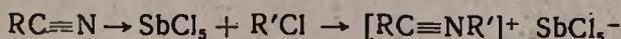


С. Г. Агбальян, А. О. Ншанян и Л. А. Нерсисян

Применение солей нитрилия в синтезе ненасыщенных соединений ряда 3,4-дигидроизохинолина

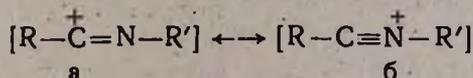
Меервейном [1] описаны различные методы получения N-замещенных нитрилиевых солей, отличающихся большой реакционной способностью.

Наряду с другими более сложными методами получения [2,3] N-замещенные нитрилиевые соли легко образуются при действии алкилгаллоидов на молекулярные соединения нитрилов с хлоридами электрофильных металлов (SnCl_4 , SbCl_5 , AlCl_3 и т. д.):



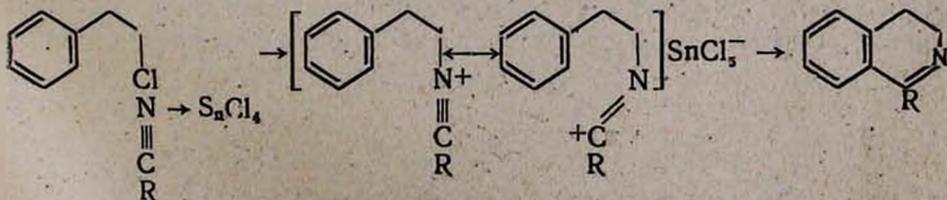
Реакция образования нитрилиевой соли не зависит от стерических факторов, происходит типичная $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакция, в которой лимитирующей стадией является ионизация галоидного алкила. Третичные галоидалкилы присоединяются особенно быстро, а первичные—очень медленно. Скорость присоединения зависит также и от природы комплексообразователей, которые в той или иной мере облегчают ионизацию галоидных алкилов.

Нитрилиевые соли могут реагировать в двух предельных структурах:



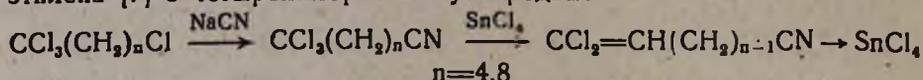
При этом преобладает структура с электронным секстетом у атома углерода (а). Несмотря на то, что β -хлорэтилбензол и некоторые его замещенные в ядре аналоги являются первичными галоидными алкилами, они вследствие легкой ионизации (наличие фенольной группы) легко присоединяются к комплексу нитрил—хлорид металла с образованием нитрилиевых солей.

Лора-Тамayo и сотрудники [4—6] показали, что эти нитрилиевые соли при нагревании с β -хлорэтилбензолом переходят в производные 3,4-дигидроизохинолина. Авторы объясняют циклизацию электрофильной атакой мезомерного иона карбония на o-положение бензольного ядра:

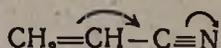


Рассмотрение литературных данных показало, что 3,4-дигидроизохинолины, содержащие ненасыщенные заместители в положении 1 изохинолинового ядра, до сих пор не синтезированы. Нам казалось возможным использовать синтетические возможности N-замещенных нитрильных солей с целью получения непредельных соединений ряда 3,4-дигидроизохинолина.

В связи с этим было необходимо проверить способность к комплексообразованию некоторых ненасыщенных нитрилов. С этой целью мы получили комплексы из акрилонитрила, аллилцианида, а также из ненасыщенных нитрилов, полученных из продуктов теломеризации этилена [7] с четыреххлористым углеродом:



В случае акрилонитрила можно было ожидать, что образование комплекса с хлорным оловом будет идти даже легче, чем с пропионитрилом, поскольку сопряжение кратной связи с более электроотрицательной $\text{C}\equiv\text{N}$ -связью приводит к направленному смещению, увеличивающему основность нитрила



а следовательно, облегчающему комплексообразование. И действительно, комплекс акрилонитрил—хлорное олово образуется мгновенно и с сильным разогреванием.

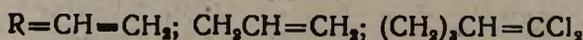
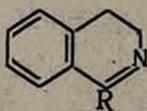
При рассмотрении формулы аллилцианида становится ясным, что вследствие отсутствия сопряжения и отрицательного индуктивного эффекта винильной группы комплексообразование будет сравнительно затруднено:



Это предположение подтвердилось: комплекс с аллилцианидом образовался при стоянии в течение нескольких дней.

Известно, что реакция с слабоосновными нитрилами, дихлор- и трихлорацетонитрилом, почти не идет. Наши опыты показали, что 1-циан-5,5-дихлорпентен-4 образует при нагревании комплекс с хлорным оловом, а 1-циан-9,9-дихлорнонен-8 не образует его, хотя можно было бы ожидать обратного, так как отрицательный индуктивный эффект дихлорвинильной группы в последнем случае должен сказываться меньше. Это противоречие можно объяснить лишь общим увеличением алкильного радикала, связанного с циан-группой.

Взаимодействием комплексов, полученных из ненасыщенных нитрилов и хлорного олова с β -хлорэтилбензолом, нами были получены 1-винил-, 1-аллил- и 1-(5',5'-дихлорпентен-4')-3,4-дигидроизохинолины:



Выходы полученных соединений не превышают 30%. Это результат, которого можно было ожидать, зная, что и при циклизации β -фенилэтиламинов, не имеющих электронодонорных заместителей в ядре, 3,4-дигидроизохинолины образуются с очень низкими выходами, либо не образуются вовсе.

1-Винил- и 1-аллил-3,4-дигидроизохинолины при перегонке в вакууме полимеризуются, вследствие чего их пришлось перегонять в присутствии ингибиторов полимеризации.

1-(5',5'-Дихлорпентен-4')-3,4-дигидроизохинолин легко перегоняется в вакууме, не проявляя склонности к полимеризации.

Попытка выделения 1-винил- и 1-аллил-3,4-дигидроизохинолинов из пикратов не дала положительных результатов, так как их пикраты весьма трудно очистить и перекристаллизовать по причине гигроскопичности.

Спектральное изучение полученных продуктов, проведенное А. Мушегяном, показало наличие винильной и аллильной незамещенных групп, что свидетельствует о том, что в условиях опыта изомеризации не произошло.

Экспериментальная часть

1-Винил-3,4-дигидроизохинолин. К 10,3 г (0,2 моля) акрилонитрила добавили при охлаждении 52 г (0,2 моля) хлорного олова. Тотчас же образовалась белая кристаллическая соль $\text{CH}_2=\text{CHCN} \rightarrow \text{SnCl}_4$, не растворимая в эфире. Комплекс весьма гигроскопичен, разлагается даже при хранении в эксикаторе над окисью фосфора.

К образовавшемуся комплексу прилили 28 г β -хлорэтилбензола и нагревали на металлической бане 2 часа при 110° . Нагревание в течение 1 часа ведет к резкому снижению выходов, а повышение температуры до $120\text{--}130^\circ$ к значительному осмолению, снижающему выходы. Теплую реакционную смесь слили на 500 мл 20%-ного едкого натра и экстрагировали выделившееся масло эфиром. Эфирный слой экстрагировали 10%-ной соляной кислотой для отделения 1-винил-3,4-дигидроизохинолина от реагентов, не вошедших в реакцию. Кислый водный экстракт обработали 50%-ным водным раствором едкого натра. Выделившееся масло экстрагировали эфиром, экстракт высушили над сульфатом магния. Эфир удалили, прибавив немного пирогаллола в качестве ингибитора, а остаток перегнали в вакууме. Получили 4 г вещества с т. кип. $107\text{--}110^\circ/1\text{--}2\text{ мм}$. Значительное количество образовавшегося 1-винил-3,4-дигидроизохинолина полимеризовалось при перегонке в вакууме; n_D^{20} 1,5410; d_4^{20} 1,0354. M_{RD} найдено 49,16, вычислено 51,81.

Найдено %: С 82,56; Н 7,22; N 9,09
 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$. Вычислено %: С 82,95; Н 7,53; N 9,59.

Пикрат. В другом опыте, поставленном с теми же количествами реагентов, 1-винил-3,4-дигидроизохинолин был выделен в виде пикрата. Выход 18 г (24%), т. пл. 178—182° (из спирта).

Найдено %: N 14,13

$C_{17}H_{14}O_7N_4$. Вычислено %: N 14,87.

Хлоргидрат—белое кристаллическое вещество, очень гигроскопичное.

Йодметилат—желтое маслообразное вещество.

1-Аллил-3,4-дигидроизохинолин. К 6,7 г (0,1 моля) цианистого аллила прибавили 26 г (0,1 моля) хлорного олова. Смесь сильно разогрелась, однако кристаллизация произошла лишь через 2 дня. После добавления 14 г β -хлорэтилбензола реакционную смесь нагревали при 110° два часа. После обработки реакционной смеси способом, указанным в предыдущем опыте, продукт был перегнан в присутствии следов β -фенилнафтамина. Получили 2,1 г вещества с т. кип. 110—113°/2 мм; n_D^{20} 1,5460; d_4^{20} 1,0789. MR_D найдено 54,75, вычислено 56,34.

Найдено %: C 83,79; H 7,79; N 8,25

$C_{12}H_{13}N$. Вычислено %: C 84,18; H 7,65; N 8,18.

Хлоргидрат. В другом опыте, поставленном с теми же количествами, продукт извлекли в виде хлоргидрата, гигроскопичного, но становящегося стойким при длительной сушке над окисью фосфора.

Выход 6,2 г (30%), т. пл. 117° (из смеси спирт—эфир).

Найдено %: Cl 16,41

$C_{12}H_{14}NCl$. Вычислено %: Cl 17,09.

Йодметилат—бледно-желтое масло.

Пикрат—желтые кристаллы с т. пл. 182° (диоксан—эфир).

1-(5',5'-Дихлорпентен-4')-3,4-дигидроизохинолин. Из 14 г (0,065 моля) 5-циан-1,1-трихлорпентена с т. кип. 135—140°/6 мм [7] и 15,6 г (0,065 моля) хлористого олова нагреванием в течение 8 часов получили комплекс $CCl_2=CH(CH_2)_2CN \rightarrow SnCl_4$. Затем к реакционной смеси прилили 10 г β -хлорэтилбензола. Смесь нагревали 3 часа при 130°. После обычной обработки получили 1,2 г вещества с т. кип. 165—170°/2 мм; n_D^{20} 1,6095; d_4^{20} 1,2311. MR_D найдено 78,54, вычислено 76,20.

Найдено %: Cl 26,13; N 5,55

$C_{13}H_{15}Cl_2N$. Вычислено %: Cl 26,48; N 5,22.

Пикрат—желтые кристаллы с т. пл. 122° (из спирта).

Найдено %: N 11,07

$C_{15}H_{18}Cl_2N_4O_7$. Вычислено %: N 11,02.

Выводы

1. Установлено, что непредельные нитрилы—акрилонитрил, аллилцианид и 1-циан-5,5-дихлорпентен-4 образуют комплексы с хлорным оловом.

2. Полученные комплексы циклизуются при нагревании с β -хлорэтилбензолом в соответствующие 1-винил-, 1-аллил- и 1-(5',5'-дихлорпентен-4')-3,4-дигидроизохинолины.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 20 III 1962

Օ. Գ. Աղբալյան, Ս. Հ. Նեանյան և Լ. Ս. Ներսիսյան

ՆԻՏՐԻԼՆՈՒՄԻ ԱՂԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ 3,4-ԴԻԶԻԴՐՈՒՋՈՒՆՈՒԼԻՆՆԵՐԻ ՇԱՐՔԻ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հալտնի է, որ N-փոխարինված նիտրիլիումի աղերը β -քլորէթիլբենզոլի հետ տաքացնելիս ենթարկվում են ցիկլիզացիայի, գոյացնելով 3,4-դիհիդրոիզոխոլինոլիններ:

Այս ցիկլիզացիան բացատրում են բենզոլի օ-դիրքի վրա կարգոնիումի մեզոմեր իոնի էլեկտրոֆիլ ազդեցությամբ:

Մեզ հնարավոր էր թվում օգտագործել N-տեղակալված նիտրիլիումի աղերը 3,4-դիհիդրոիզոխոլինոլինի շարքի չհագեցած միացութուններ ստանալու համար: N-Փոխարինված նիտրիլիումի աղերը հեշտ ստացվում են ալիլհալոգենիդների և նիտրիլների ու էլեկտրոֆիլ մետաղների քլորիդների մոլեկուլար միացութունների փոխազդեցությամբ:

Անհրաժեշտ էր ստուգել մի քանի չհագեցած նիտրիլային միացութունների կոմպլեքսազոլացման ընդունակությունը: Հաստատված է, որ ալիլա-նիտրիլը, ալիլցիանիդը և 1-ցիան-5,5-դիքլորպենտեն-4-ը անագի քլորիդի հետ գոյացնում են կոմպլեքսներ: Ստացված կոմպլեքսները β -քլորէթիլբենզոլի հետ տաքացնելիս ենթարկվում են ցիկլիզացիայի, գոյացնելով համապատասխան 1-վինիլ-, 1-ալիլ- և 1-(5',5'-դիքլորպենտեն-4')-3,4-դիհիդրոիզոխոլինոլիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch, J. Spille, Ber. **89**, 209 (1956).
2. H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch, J. Nentwig, Ber. **89**, 224 (1956).
3. F. Klages, W. Grill, Lieb. Ann. **594**, 21 (1955).
4. M. Lora-Tamayo, R. Madronero, G. G. Munoz, Chem. and Ind. **1959**, 657.
5. M. Lora-Tamayo, R. Madronero, G. G. Munoz, I. M. Marzal, M. Stud. Ber. **94**, 199 (1961).
6. M. Lora-Tamayo, R. Madronero, G. G. Munoz, Ber. **93**, 289 (1960).
7. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлиц, П. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 38.