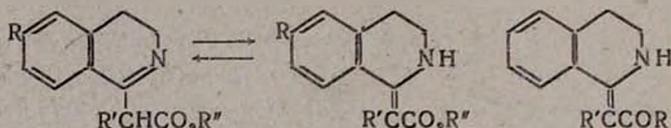


УДК 543.422.4 + 547.833.3

С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсесян и А. В. Мушегян

## Об ИК-спектрах 3,4-дигидроизохинолинов, замещенных в положении 1

Согласно спектральным данным [1], этиловый эфир 6-метокси-3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты (Ia) содержит экзоциклическую двойную связь. Нами показано, что эфиры 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной (Iб) и 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-алкил)-уксусных кислот (Iв) также находятся в таутомерной форме с экзоциклической двойной связью [2]. Аналогичное строение имеют некоторые кетоны 3,4-дигидроизохинолинового ряда [3]:



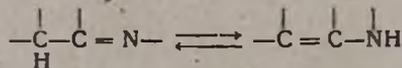
Ia. R = OCH<sub>3</sub>, R' = H, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

б. R = H, R' = H, R'' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

в. R = H, R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R'' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Нельсон и сотрудники [1] пытались объяснить эту таутомеризацию тенденцией к переходу β-иминокарбонильных соединений в таутомерную β-амино-α,β-ненасыщенную форму. Однако спектральное излучение синтезированных нами эфиров 3,4-дигидроизохинолин-1-валериановой и -энантовой кислот показало, что они также содержат экзоциклическую двойную связь [4].

Согласно данным Опеншоу и Уиттакера, 1-цианметил-3,4-дигидроизохинолин также находится в таутомерной форме [5]. Следовательно, склонность к таутомеризации 1-замещенных-3,4-дигидроизохинолинов объясняется какими-то другими причинами, вероятнее всего свойствами азометивовой связи. При восстановлении изохинолинового ядра до 3,4-дигидроизохинолинового теряется ароматический характер гетероцикла и группа —C=N— в положении 1,2 приобретает свойства внутреннего кетимина [6]. Можно полагать, что этот кетимин может подвергнуться прототропной таутомеризации с образованием соответствующего енамина (кетимин-енаминная таутомеризация):



Ряд авторов ранее предполагал для некоторых алкалоидов и родственных соединений, ацилирующихся по азоту, наличие вторичной енаминной группировки [7]. Позже для психотрина Опеншоу предложил кетиминную структуру [8]. Билс и Ноллер на основании изучения УФ-спектров показали, что 1-бензил- и 1-метил-3,4-дигидроизохинолины, замещенные в 6 и 7 положениях, содержат эндоциклическую двойную связь [9].

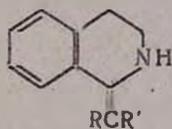
Чтобы установить, в какой мере таутомеризация характерна для производных 3,4-дигидроизохинолина и как она зависит от природы

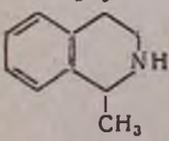
заместителя в положении 1, мы изучили ИК-спектры 1-алкил-3,4-дигидроизохинолинов. Установлено, что при переходе от  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных аминов (енаминов) к их солям, сопровождаемом структурными преобразованиями:  $\text{>C=C-N<} \longrightarrow \text{>CH-C=N}^{\oplus}\text{<}$  происходит

смещение поглощения в сторону высших частот приблизительно на  $20\text{--}50\text{ см}^{-1}$  [10]. Леонард с сотрудниками на ряде примеров показали, что эта закономерность сохраняется у енаминов сложной структуры (бидциклических и трициклических) [11].

Рассмотрение ИК-спектров синтезированных нами 1-метил-, 1-этил- и бензил-3,4-дигидроизохинолинов и их хлоргидратов показало, что они в виде оснований содержат полосы поглощения, характерные для двойной связи енаминов ( $1628\text{--}1633\text{ см}^{-1}$ ). При переходе к хлоргидратам происходит смещение в сторону высших частот приблизительно на  $30\text{--}40\text{ см}^{-1}$  (табл.). Для сравнения приводятся также спектры 1-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина и его хлоргидрата, в

Таблица

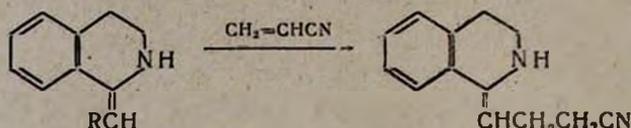


R	R'	Валентные колебания в $\text{см}^{-1}$			
		$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-N}}$ (в хлоргидрате)
H	H	3226 сл.	1628 сильн.		1660 сильн.
$\text{CH}_3$	H	3188—3243 сильн.	1633 сильн.		1659 сильн.
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	3204 сл.	1630 средн.		1664 средн.
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	H	3236 сл.	1622 сильн.		1654 средн.
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	$\text{CH}_3$	3295 сл.	1630 сильн.		1660 средн.
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	3295 средн.	1627 сильн.		—
$(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5^*$	H	3121—3361	1632 сильн.	1661 сл.	
$(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5^*$	H	3235—3308 средн.	1632 сильн.	1663 средн.	
$\text{COOC}_2\text{H}_5^*$	$\text{CH}_3$	3250 средн.	1629 сильн.	1651 сильн.	
$\text{COOCH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	3240—3254 средн.	1628 сильн.		
$\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	3326 средн.	1635 средн.		
$\text{COOC}_2\text{H}_5^*$	$\text{C}_6\text{H}_5$	3279 средн.	1630 средн.	1649 сильн.	
		3243 средн.			

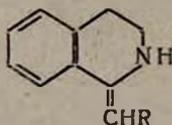
\* В этих веществах наряду с частотами, характеризующими углерод—углеродную связь, наблюдаются также валентные колебания в интервале  $1649\text{--}1664\text{ см}^{-1}$ , наличие которых, по-видимому, свидетельствует о таутомерном равновесии.

которых совершенно отсутствуют частоты, характеризующие енаминную двойную связь. Подтверждением наличия енаминной структуры 1-алкил-3,4-дигидроизохинолинов являются реакции их алкилирования различными электрофильными олефинами.

Подробные данные об алкилировании 1-алкил-3,4-дигидроизохинолинов будут опубликованы в отдельном сообщении. В данной статье описывается алкилирование 1-метил-, 1-этил- и 1-бензил-3,4-дигидроизохинолинов акрилонитрилом. Эти соединения цианэтилируются по  $\beta$ -углероду, что характерно для енаминов [12]. Образовавшиеся продукты моноцианэтилирования имеют в ИК-спектрах полосы поглощения, характерные для двойной связи енаминов. В хлоргидратах происходит смещение в сторону высших частот:



Все эти факты со всей несомненностью доказывают присутствие в 1-алкил-3,4-дигидроизохинолинах енаминной структуры:



Наши опыты показали, что 1-метил-3,4-дигидроизохинолин ацилируется уксусным ангидридом по азоту с образованием N-ацил-1-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина; этот факт, по нашему мнению, свидетельствует о том, что N-ацилирование исходного енамина (1-метил-3,4-дигидроизохинолина) идет легче, чем C-ацилирование в  $\beta$ -положение. Аналогично при алкилировании енаминов галоидными алкилами в отдельных случаях происходит преимущественно N-алкилирование с образованием четвертичных солей [13].

### Экспериментальная часть

*1-Метил- и 1-бензил-3,4-дигидроизохинолины* получены циклизацией соответствующих нитрильных солей, а 1-этил-3,4-дигидроизохинолин—алкилированием литиевого производного 1-метил-3,4-дигидроизохинолина нодистым метилом [14].

*Цианэтилирование.* К 0,1 моля соответствующего 1-алкил-3,4-дигидроизохинолина добавляли 0,1 моля акрилонитрила, смесь оставляли при комнатной температуре на 48 часов. Затем абсолютным эфиром осаждали кристаллические продукты, эфирные экстракты упаривали в вакууме водоструйного насоса, а остаток перегоняли в вакууме.

*Нитрил 3,4-дигидроизохинолин-1-масляной кислоты*, т. кип.  $175^\circ/1$  мм; выход 10,1 г (48,5%);  $n_D^{20}$  1,5650;  $d_4^{20}$  1,0069.  $M_{RD}$  найдено 58,37; вычислено 59,65. Найдено %: С 78,10; Н 7,40; N 13,71.  $C_{13}H_{14}N_2$ . Вычислено %: С 78,20; Н 7,11; N 14,12.

*Хлоргидрат*, белое гигроскопическое вещество с т. пл. 125—127°.

*Пикрат*, кристаллы желтого цвета с т. пл. 128—129°. Найдено %: N 15,90.  $C_{19}H_{17}N_5O_7$ . Вычислено %: N 16,38.

*Нитрил 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-метил)-масляной кислоты* перегонялся при 162—165°/3—4 мм. Выход 14,6 г (68,9%);  $n_D^{20}$  1,5550;  $d_4^{20}$  1,0802.  $M_{RD}$  найдено 63,06; вычислено 64,26. Найдено %: C 79,31; H 7,40; N 13,15.  $C_{14}H_{16}N_2$ . Вычислено %: C 79,20; H 7,59; N 13,20.

*Пикрат*, желтые кристаллы с т. пл. 110—112°. Найдено %: N 15,62.  $C_{20}H_{19}N_5O_7$ . Вычислено %: N 15,86.

*Нитрил 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-фенил)-масляной кислоты* — белые кристаллы, которые после перекристаллизации из этилового спирта плавятся при 99—100°. Выход 11,2 г (82%). Найдено %: C 82,95; H 6,63; N 10,30.  $C_{19}H_{19}N_2$ . Вычислено %: C 83,18; H 6,62; N 10,21.

*Хлоргидрат* гигроскопичен.

*N-Ацетил-1-метилен-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин*. Смесь 14,5 г (0,1 моля) 1-метил-3,4-дигидроизохинолина и 5,1 г (0,05 моля) уксусного ангидрида в 30 мл абсолютного диоксана оставили при комнатной температуре на 2 дня. Диоксан отогнали в вакууме водоструйного насоса, а остаток разогнали в вакууме. N-Ацетильное производное перегналось при 150—160°/2—3 мм. При стоянии образовались кристаллы с т. пл. 74° (из петролейного эфира). Выход 7,8 г. Найдено %: C 76,81; H 6,20; N 7,41.  $C_{13}H_{13}NO$ . Вычислено %: C 76,98; H 7,00; N 7,48.

## Выводы

Изучением ИК-спектров 1-метил-, 1-этил- и 1-бензил-3,4-дигидроизохинолинов и их хлоргидратов показано наличие в них енаминной группировки.

Данные спектрального анализа подтверждены цианэтированием этих соединений, идущим по  $\beta$ -углероду енаминов.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 24 III 1964

Ս. Գ. Շղթալյան, Լ. Ս. Ներսիսյան և Ս. Վ. Մուսեղյան

## 1-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 3,4-ԴԻԶԻԴՐՈՒԶՈՒԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻՐ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ փ ը փ ը ը ը

Տեղակալիչի բնույթից 1-տեղակալված 3,4-դիհիդրոիզոխինոլինի տառամբերացման կախումը հալոնաբրեյու համար մենք ուսումնասիրեցինք 1-ալկիլ-3,4-դիհիդրոիզոխինոլինների ինֆ-սպեկտրները:

1-Մեթիլ-, 1-էթիլ- և 1-բենզիլ-3,4-դիհիդրոիզոլսինոլինների ԻՎ-սպեկտրների ուսումնասիրությունը ցույց է տրված, որ նրանք պարունակում են ամինների կրկնակի կապի համար բնորոշ կլանման շերտերը (1623—1633 սմ<sup>-1</sup>): Ենամինային լամբավորման առկալությունը հաստատված է նրանց քլորհիդրատների ԻՎ-սպեկտրների ուսումնասիրությամբ, որտեղ նկատվել է բնորոշ շերտում դեպի բարձր հաճախականությունը մոտավորապես (30—40 սմ<sup>-1</sup>): Սպեկտրալ անալիզի տվյալները հաստատված են այդ միացությունների ցիանէթիլման ռեակցիայով, որն ընթանում է Զ-ածխածնի հաշվին:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. A. Nelson, R. S. P. Hsi, J. Org. Chem. 28, 3086 (1961); N. A. Nelson, K. O. J. Tanura, K. O. Gellofe, J. Org. Chem. 28, 2592 (1961).
2. С. Г. Агбальян, А. О. Ншанян, Л. А. Нерсисян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 75 (1963); С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян, А. О. Ншанян, там же 18, 33 (1965).
3. С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 562 (1964).
4. С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 441 (1964).
5. H. T. Openshaw, N. Whittaker, J. Chem. Soc. 1961, 4939.
6. I. Gardent, Bull. Soc. Chim. 1957, 1260.
7. M. M. Janot, R. H. F. Manske, H. L. Holmes, The Alkaloids 3, N.-Y., 1953, 363.
8. H. T. Openshaw, H. C. S. Wood, J. Chem. Soc. 1952, 391.
9. J. L. Bills, C. R. Noller, J. Am. Chem. Soc. 70, 957 (1948).
10. N. J. Leonard, V. W. Gash, J. Am. Chem. Soc. 76, 2781 (1954).
11. N. J. Leonard, C. K. Steinhardt, C. Lee, J. Org. Chem. 27, 4027 (1962); N. J. Leonard, D. Thomas, V. W. Gash, J. Am. Chem. Soc. 77, 1552 (1955).
12. G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkoviez, J. Terrell, J. Am. Chem. Soc. 85, 277 (1963).
13. G. Opitz, H. Mildenerger, H. Suhr, Lieb. Ann. 649, 47 (1960); 650, 115 (1961).
14. M. Lora-Tamayo, R. Madronero, G. G. Munoz, Ber. 93, 289 (1961).