

УДК 542.91+547.833

ОБ АКТИВНОСТИ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ 1-МЕТИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНА

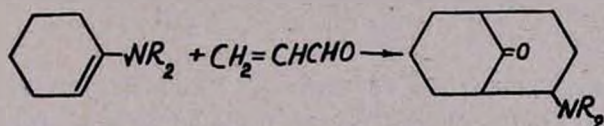
III. ПРИСОЕДИНЕНИЕ АКРОЛЕИНА К ЕНАМИНАМ 3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВОГО РЯДА

С. Г. АГБАЛЯН и Л. А. НЕРСЕСЯН

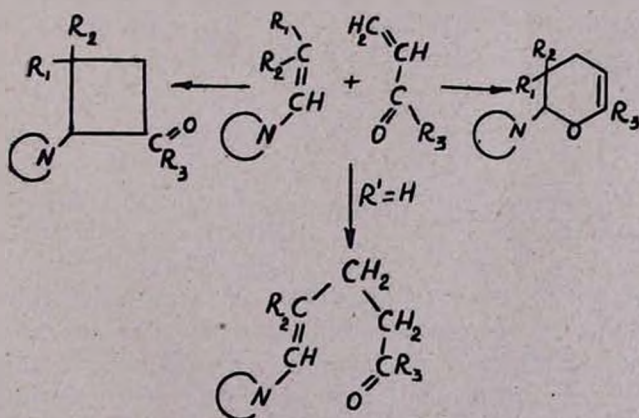
Показано, что 1-метил-3,4-дигидроизохинолин и некоторые его производные в таутомерной енаминной форме присоединяют акролеин по β -углероду.

Ранее нами были изучены реакции алкилирования енаминов 3,4-дигидроизохинолинового ряда различными электрофильными олефинами (акрилонитрилом, эфирами акриловой и метакриловой кислот, метилвинилкетонем, винилацетатом) [1]. Было показано, что эти енамины алкилируются по β -углероду. Продолжением этих работ является изучение реакции тех же енаминов с акролеином.

Шторк и Лендесман нашли, что циклические енамины с акролеином образуют, в результате ряда сложных превращений, начинающихся присоединением акролеина по β -углероду енамина, бициклические β -аминокетоны [2]:



Для енаминов полученных из альдегидов, возможно представить реакции трех типов:



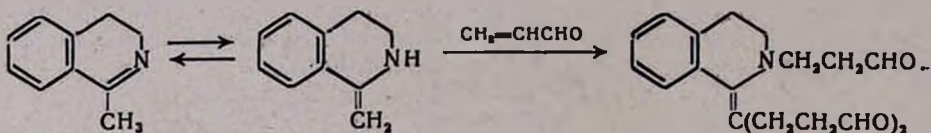
Однако, согласно наблюдениям Опитца и Хольтмана, продукты реакции Михаэля не образуются. Доминирующей реакцией является присоединение по Дильсу-Альдеру [3].

Строение изучаемых нами изохинолиновых енаминов, содержащих азот в гетероциклическом кольце и экзометиленовую связь, не давало основания предполагать образования продуктов циклического характера. Наиболее вероятным течением реакции представлялось присоединение акролеина по β -углероду енамина.

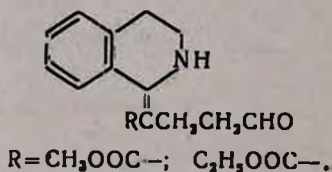
Реакция проводилась смешением 3,4-дигидроизохинолинов с трехкратным избытком свежеперегнанного акролеина, стабилизированного гидрохиноном, при охлаждении холодной водой.

Из 1-метил-3,4-дигидроизохинолина образовалась хрупкая стекловидная масса, растворяющаяся в соляной кислоте. При нейтрализации солянокислых растворов едким натром образовался осадок, который после высушивания на воздухе превратился в аморфный порошок, образующий хлоргидрат и пикрат. В ИК спектре найдены частоты, характеризующие карбонильную группу. Наличие карбонильной группы подтверждается образованием кристаллического производного с димедоном, а также гидразона. Элементарный состав основания, пикрата, хлоргидрата, а также хлоргидрата гидразона соответствуют продукту присоединения трех молекул акролеина к 1-метил-3,4-дигидроизохинолину.

Уксуснокислый раствор триальдегида обесцвечивает бромную воду; следовательно, можно предполагать енаминную форму:



При рассмотрении ИК спектров продуктов взаимодействия замещенных в 1-метильной группе 3,4-дигидроизохинолинов с акролеином обнаружены частоты, характеризующие функциональные группы исходных 3,4-дигидроизохинолинов, а также альдегидную группу. Согласно данным элементарного анализа, к эфирам 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты присоединяется одна молекула акролеина. Конечные продукты обесцвечивают бромную воду:



В литературе не имеется никаких сведений относительно реакционной способности активной метильной группы по отношению к акролеину. Следовательно, описанная нами реакция, по всей вероятности, осуществляется благодаря возможности таутомеризации монозамещенных в 1-метильной группе 3,4-дигидроизохинолинов в енаминную форму.

Экспериментальная часть

Взаимодействие 1-метил-3,4-дигидроизохинолина с акролеином. К 7,25 г (0,05 моля) 1-метил-3,4-дигидроизохинолина [4] при охлаждении ледяной водой и перемешивании прикапали 9,24 г (0,165 моля) акролеина. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре на 3 часа. Образовалась хрупкая прозрачная стекловидная масса золотистого цвета. Ее растворили в 5%-ной соляной кислоте при слабом нагревании, затем отфильтровали. Фильтрат нейтрализовали 5%-ным раствором едкого натра. Осели кремовые хлопья, которые после высушивания плавятся при 130—135°. Выход триальдегида 12,6 г (81,6%). Найдено %: C 72,69, H 7,21, N 4,60. $C_{15}H_{23}NO_3$. Вычислено %: C 72,83, H 7,34, N 4,47; $\nu_{C=O}$ 1710—1715 cm^{-1} , ν_{CH} (альд.) 2710—2720 cm^{-1} , $\nu_{C=C}$ 1645 cm^{-1} .

Пикрат—желтые кристаллы с т. пл. 154—156°. Найдено %: N 10,20. $C_{23}H_{28}N_4O_{10}$. Вычислено %: N 10,33.

Хлоргидрат—белый аморфный порошок с т. пл. 150—160°. Найдено %: Cl 10,14. $C_{15}H_{24}NO_3Cl$. Вычислено %: Cl 10,15.

Хлоргидрат гидразона. Кипятили 6 часов триальдегид, растворенный в спирте, с трехкратным избытком гидразина. С образовавшегося тяжелого масла слили жидкость, и остаток растерли несколько раз со спиртом для удаления следов гидразина. Масло растворили в теплом спирте и перевели в хлоргидрат спиртовым раствором хлористого водорода. Хлоргидрат—бурые кристаллы, не растворяющиеся даже в горячем спирте, плавится при 130—132° (со вспениванием). Найдено %: Cl 29,67, N 19,27. $C_{15}H_{33}N_7Cl_4$. Вычислено %: Cl 28,34, N 19,56.

γ -Карбметокси- γ -(3,4-дигидроизохинолил-1)масляный альдегид. Из 1,015 г (0,005 моля) метилового эфира 3,4-дигидроизохинолил-1-уксусной кислоты [5] и 1,12 г (0,02 моля) акролеина получили по методике, описанной в первом опыте, 1,23 г (90,4%) белого порошка, с т. пл. 104—107°. Найдено %: C 69,61, H 6,80, N 5,39. $C_{15}H_{17}NO_3$. Вычислено %: C 69,50, H 6,57, N 5,40. ν_{NH} 3225 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1715—1735 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1} , ν_{CH} 2720 cm^{-1} .

Хлоргидрат—белые кристаллы с т. пл. 126—127°. Найдено %: Cl 12,12. $C_{15}H_{18}NO_3Cl$. Вычислено %: Cl 12,00.

Пикрат—тяжелое масло.

γ -Карбэтокси- γ -(3,4-дигидроизохинолил-1)масляный альдегид. Из 2,17 г (0,01 моля) этилового эфира 3,4-дигидроизохинолил-1-уксусной кислоты [5] и 1,12 г (0,02 моля) акролеина по вышеописанной методике получили 2,63 г (95,9%) белых кристаллов, легко растворимых в спирте, с т. пл. 117—118°. Найдено %: C 69,90, H 7,19, N 4,71. $C_{16}H_{19}NO_3$. Вычислено %: C 70,33, H 7,01, N 5,12. ν_{NH} 3325 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1715—1725 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1} , ν_{CH} 2710—2720 cm^{-1} . Пикрат и хлоргидрат маслообразны.

1-ՄԵԹԻԼ-3,4-ԴԻՀԻԴՐՈՒԶՈՒՆՈՒՄԻՆԻ ՄԵԹԻԼԱՑԻՆ ԽՄԲԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

III. ԱԿՐՈՒԵԻՆԻ ՄԻԱՑՈՒՄ 3,4-ԴԻՀԻԴՐՈՒԶՈՒՆՈՒՄԻՆԱՑԻՆ ՇԱՐՔԻ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻՆ

Ս. Գ. ԱՂԲԱԼԻՅԱՆ ԵՎ Լ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ

Ա մ փ ո ի ու մ

Գրականության մեջ չկա որևէ տեղեկություն ալրոլեինի նկատմամբ ազոտ պարունակող հետերոցիկլիկ միացություններում մեթիլային խմբի ակտիվության մասին: Մյուս կողմից հայտնի է, որ ենամինները ռեակցիայի մեջ են մտնում ալրոլեինի հետ, առաջացնելով տարբեր տիպի միացություններ՝ կախված ենամինի բնույթից:

Ցույց է տրված, որ ալրոլեինը միանում է 1-մեթիլ-3,4-դիհիդրոդիզոլինին՝ լինի և նրա ածանցյալների β -ածխածինին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Азбалаян, Л. А. Нерсисян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 204 (1965); С. Г. Азбалаян, Л. А. Нерсисян, Ж. А. Ханамирян, Арм. хим. ж., 20, 45 (1967).
2. Y. Stork, H. K. Landesman, J. Am. Chem. Soc., 78, 5129 (1956).
3. Y. Optiz, H. Holtmann, Lieb. Ann., 684, 79 (1965).
4. M. Lora-Tamayo, R. Madronero, Y. Y. Munoz, Ber., 93, 289 (1960).
5. С. Г. Азбалаян, А. О. Ншанян, Л. А. Нерсисян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 77 (1963).