

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.9+547.759.4

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОИНДОЛИНА

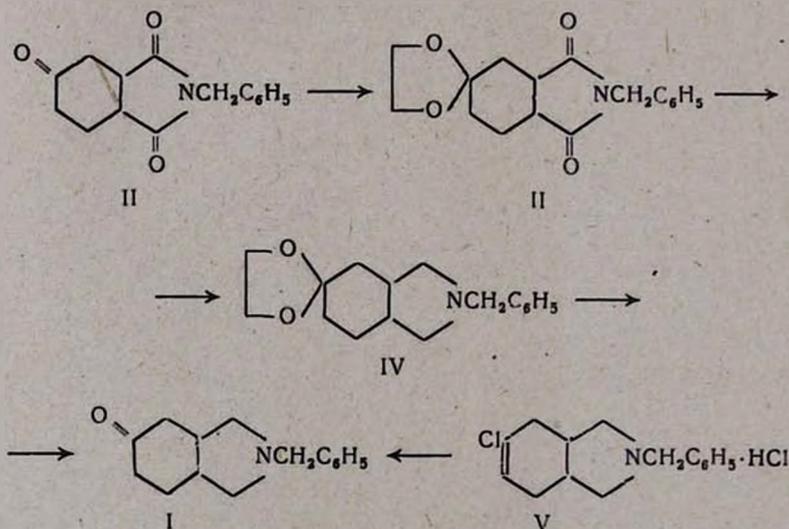
V. 2-БЕНЗИЛ-5-КЕТО-ЦИС-ГЕКСАГИДРОИЗОИНДОЛИН

Л. Г. РАШИДЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 19 XI 1969

Аминокетон пергидроизоиндольного строения—2-бензил-5-кето-*цис*-гексагидроизоиндолин [1], который необходимо было иметь для некоторых целей, получен нами двумя путями. В первом из них исходным веществом служил описанный ранее [1] бензилиimid циклогексанон-*цис*-3,4-дикарбоновой кислоты (II). Карбонильная группа кетоимида II была защищена кеталированием, имидокеталь III восстановлен алюмогидридом лития и продукт восстановления IV гидролизован соляной кислотой. Выходы во всех стадиях были высокие.



Второй путь синтеза заключался в непосредственном сернокислотном гидролизе описанного ранее [1] гидрохлорида 2-бензил-5-хлор-*цис*-3а,4,7,7а-тетрагидроизоиндолина (V). В этом случае выход аминокетона I был ниже; наряду с ним образовалось некоторое количество неидентифициро-

ванного маслообразного продукта, возможно, являющегося продуктом конденсации аминокетона.

Экспериментальная часть

Этиленкеталь N-бензилимида циклогексанон-цис-3,4-дикарбоновой кислоты (III). Смесь 64,2 г (0,25 моля) имида II, 490 мл сухого бензола, 43 мл этиленгликоля и 0,35 г *n*-толуолсульфокислоты в течение 48 часов кипятилась в колбе, соединенной с обратным холодильником через водоотделитель Дина-Старка. После охлаждения раствор слит в 850 мл воды, содержащей 1,6 г едкого кали. Бензольный слой отделен от водного, последний трижды экстрагирован эфиром. Эфиробензольный раствор промыт водой и высушен над сернистым натрием. После отгонки бензола остаток при растирании с петролейным эфиром закристаллизовался. Получено 66,9 г (88,9%) перекристаллизованных из разбавленного спирта (кипячение с углем) светло-желтых кристаллов с т. пл. 90—92°; R_f 0,75 (хлороформ-этанол, 11:1). Найдено %: С 68,33; Н 6,50; N 4,70. $C_{17}H_{19}O_4N$. Вычислено %: С 67,77; Н 6,31; N 4,65.

Этиленкеталь 2-бензил-5-кето-цис-гексагидроизоиндолина (IV). К перемешиваемому раствору 7,6 г (0,2 моля) алюмогидрида лития в 230 мл эфира прибавлено 30,1 г (0,1 моля) хорошо измельченного кетальимида III с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел. Смесь кипятилась с обратным холодильником 18 часов, затем была охлаждена и при перемешивании разложена водой. Эфирный раствор слит с осадка и последний хорошо промыт эфиром, присоединенным к основному раствору. После отгонки эфира закристаллизовавшийся осадок растворен в хлороформе и раствор пропущен через колонку окиси алюминия. После отгонки растворителя получено 22,6 г (82,9%) светло-желтых, темнеющих на воздухе кристаллов с т. пл. 103—106°; R_f 0,66 (хлороформ-этанол, 11:1). Найдено %: С 75,30; Н 8,33; N 5,72. $C_{17}H_{23}O_2N$. Вычислено %: С 74,72; Н 8,42; N 5,12.

Гидрохлорид осажден из эфирного раствора и перекристаллизован из смеси этанола с эфиром; т. пл. 68—69°. Найдено %: Cl 11,27. $C_{17}H_{23}O_2N \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 11,47.

2-Бензил-5-кето-цис-гексагидроизоиндолин (I). а) Смесь 12,8 г (0,04 моля) гидрохлорида кетала IV, 60 мл метанола и 15 мл 3*n* соляной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 1 часа. Часть спирта отогнана, охлажденный раствор отфильтрован, фильтрат разбавлен 80 мл воды и подщелочен содой. Выделившийся продукт экстрагирован эфиром и эфирный раствор высушен над сернистым натрием. Вещество, оставшееся после отгонки растворителя, перекристаллизовано из эфира. Получено 9 г (95%) светло-кремовых кристаллов, плавящихся при 142° с предварительным размягчением при 123—124°. Найдено С 78,19; Н 8,00; N 6,36. $C_{15}H_{19}ON$. Вычислено %: С 78,60; Н 8,29; N 6,11.

Гидрохлорид осажден из эфирного раствора; т.пл. 137—139°. Найдено %: Cl 12,84; $C_{15}H_{19}ON \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 13,37.

Подметилат осажден из эфирного раствора; т.пл. 206—207°. Бумажная хроматография, R_f 0,70 (*n*-бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5, проявитель—реактив Драгендорфа). Найдено %: J 33,77; $C_{15}H_{19}ON \cdot ON_3$. Вычислено %: J 34,24.

Пикрат осажден из спиртового раствора; т.пл. 144—145°. Найдено %: N 11,90; $C_{15}H_{19}ON \cdot C_8H_3O_7N_3$. Вычислено %: N 12,22.

Фенилгидразон получен в спиртовой среде; т.пл. 161—163°. Найдено %: C 79,23; H 7,50; N 13,70. $C_{12}H_{25}N_3$. Вычислено %: C 78,99; H 7,83; N 13,76.

б) К 20 г гидрохлорида V прилита серная кислота уд. веса 1,78 в количестве, достаточном для растворения. Слабо подогреваемая смесь ($\sim 30^\circ$) перемешивалась 24 часа, затем была разбавлена водой и подщелочена содой. Выделившиеся маслянистые желтоватые кристаллы экстрагированы эфиром и раствор высушен над серноокислым натрием. После удаления части эфира остаток раствора прокипячен с углем, отфильтрован и пропущен через колонку окиси алюминия. После удаления эфира получено 11,5 г (71,3% светло-кремовых кристаллов, идентичность которых с описанным выше 2-бензил-5-кето-*цис*-гексагидроизоиндолином установлена определением температур плавления свободного основания, гидрохлорида и пикрата.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Рашидян, С. Н. Асратян, К. С. Карагезян, А. Р. Мкртчян, Р. О. Седракян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 21, 793 (1968).