

2,3,4,5,5a,6,7,11b-ОКТАГИДРО-1Н-НАФТ (1,2-d) АЗЕПИН

А. П. БОЯХЧЯН, Л. В. ХАЖАКЯН, К. С. ЛУСАРАРЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

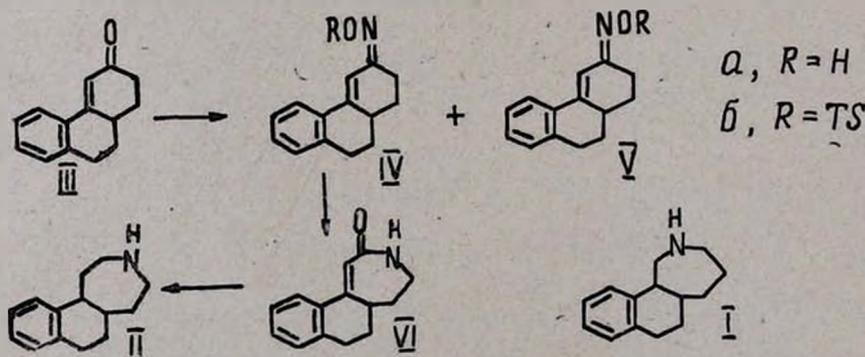
Поступило 30 XI 1972

С целью подтверждения строения описанных ранее стереомерных октагидро-1Н-нафт(1,2-с)азепинов синтезированы изомерные им 2,3,4,5,5a,6,7,11b-октагидро-1Н-нафт(1,2-d)азепины. Структура полученных соединений установлена на основании спектров ПМР исходных оксимов син- и анти-строения.

Библ. ссылок 7.

В предыдущих сообщениях [1,2] были описаны стереомерные октагидро-1Н-нафт(1,2-с)азепины (I), полученные восстановлением продуктов бекмановской перегруппировки оксимов стереомерных 3-кето-1,2,3,4,4a,9,10,10a-октагидрофенантронов. Строение продуктов перегруппировки и полученных из них оснований было установлено путем сравнения ПМР спектров этих лактамов со спектрами их N-ацетильных производных. С целью подтверждения сделанных заключений о строении указанных веществ осуществлен описываемый в настоящем сообщении синтез октагидро-1Н-нафт(1,2-d)азепина (II). Это соединение могло бы образоваться при восстановлении одного из возможных продуктов бекмановской перегруппировки оксимов изомерных 3-кето-октагидрофенантронов.

Соединение II синтезировано по следующей схеме:



Оксим 3-кето-1,2,3,9,10,10a-гексагидрофенантрена (III) удалось разделить на 2 геометрических изомера (IVa и Va), отличающихся по растворимости в спирте. Было показано [3,4], что олефиновый протон син-оксимов α,β -ненасыщенных кетонов резонирует в более слабых полях, чем тот

же протон анти-изомеров. Сравнение спектров ПМР полученных нами изомерных оксимов показало, что менее растворимый в спирте высокоплавкий изомер, образовавшийся с выходом 21,5%, является син-оксимом (сигнал олефинового протона при 7,28 м. д.); анти-изомер (сигнал олефинового протона при 6,93 м. д.) получен с выходом 64,5%. Изомерные оксимы переведены в соответствующие тозилаты IVб и Vб взаимодействием с *n*-толуолсульфохлоридом в пиридиновом растворе.

Имеются многочисленные литературные указания на то, что анти-оксимы α,β -ненасыщенных кетонов не подвергаются бекмановской перегруппировке [5—7]. Действительно, при кипячении тозилата анти-изомера Vб в метаноле он не подвергся перегруппировке. Перегруппировкой же син-тозилата IVб с выходом 91% был получен лактам строения VI, дающий в ИК спектре полосу поглощения амидного карбонила (1660), сопряженной C=C связи (1630) и амидной иминогруппы (3220 см^{-1}). УФ спектр вещества с максимумом поглощения при 275 $m\mu$ также соответствует системе сопряженных связей в соединении VI. Сигнал олефинового протона в ПМР спектре находится при 6,33 м. д.

Лактам VI восстановлен алюмогидридом лития. Поскольку восстановление α,β -ненасыщенных карбонильных соединений гидридами металлов обычно не приводит к насыщению C=C связей, продукт восстановления без выделения в чистом виде был далее восстановлен натрием в кипящем бутиловом спирте, что привело к образованию 2,3,4,5,5а,6,7,11b-октагидро-1H-нафт(1,2-d)азепина II, выделенного в виде гидрохлорида. Тонкослойная хроматография основания, регенерированного из гидрохлорида, показала наличие 2 изомеров со значениями Rf 0,25 и 0,41, отличными от таковых стереомерных 2,3,4,5,5а,6,7,11b-октагидро-1H-нафт(1,2-c)азепинов.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометре «Varian-60» в CDCl_3 ; внутренний эталон—тетраметилсилан.

Оксимы 3-кето-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрена (IVа и Va). Смесь 10 г (0,05 моля) кетона III, 3,9 г (0,056 моля) солянокислого гидроксиламина, 2,5 г (0,062 моля) едкого натра, 100 мл метанола и 50 мл воды оставлялась при комнатной температуре на 2 дня. Спирт частично удалялся, осадок отфильтровывался перекристаллизовывался из этилового спирта. Получено 2,3 г (21,5%) син-оксима, плавящегося при 179—180° (из горячего раствора) и 6,9 г (64,5%) анти-оксима с т. пл. 137° (после выпаривания фильтрата).

син-Оксим (IVа). Найдено %: С 78,75; Н 7,18; N 6,70. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$. Вычислено %: С 78,87; Н 7,04; N 6,55. ИК спектр: ν 3250—3300 см^{-1} (ОН-группа). ПМР спектр: δ 7,8 м. д. (4H, мультиплет), 7,28 м. д. (1H, синглет), 3—2,1 м. д. (9H, мультиплет).

анти-Оксим (Va). Найдено %: С 78,69; Н 7,14; N 6,54. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$. Вычислено %: С 78,87; Н 7,04; N 6,57. ИК спектр: ν 3100—3300 см^{-1} . ПМР

спектр: δ 7,8 м. д. (4Н, мультиплет); 6,9 м. д. (1Н, синглет), 3,2—2,3 м. д. (9Н, мультиплет).

n-Толуолсульфонаты син- и анти-оксимов (IVб и Vб). К охлажденному раствору 2,13 г (0,01 моля) оксима (IVа и Va) в 10 мл пиридина постепенно прибавлялся раствор 1,9 г (0,01 моля) *n*-толуолсульфохлаорида в 5 мл пиридина так, чтобы температура смеси не поднималась выше 0°. Смесь при перемешивании оставлялась на 2 часа при 0°, затем вливалась в ледяную воду, содержащую 2 мл серной кислоты. Осадок отфильтровывался, промывался на фильтре несколько раз водой, затем небольшим количеством спирта.

син-Тозилат (IVб). Выход 3,4 г (92,7%), т. пл. 104—5°. Найдено %: N 4,02; S 8,90. C₂₁H₂₁O₃NS. Вычислено %: N 3,81; S 8,71.

анти-Тозилат (Vб). Выход 3,1 г (84,5%), т. пл. 123—124°. Найдено %: N 4,14; S 8,55. C₂₁H₂₁O₃NS. Вычислено %: N 3,81; S 8,71.

Лактам (VI). Смесь 3,4 г (0,009 моля) тозилата IVб в 70 мл метанола и 7 мл воды кипятилась на водяной бане 2 часа. Тозилат почти полностью растворился. Раствор отфильтровывался, метанол частично отгонялся, остаток сливался в холодную воду, содержащую 2 г едкого натра. Выделившееся масло было принято в эфир, эфирный раствор промывался водой и высушивался. Масло, оставшееся после отгонки растворителя, закристаллизовалось при растирании с гексаном. Перекристаллизацией из смеси хлороформ-петролейный эфир получено 1,8 г (91%) кристаллов кремового цвета с т. пл. 155—156°. ТС хроматография (окись алюминия III степени активности, гептан—ацетон—спирт, 3:1:0,1): R_f 0,73. Найдено %: C 78,57; H 7,47; N 6,85. C₁₄H₁₅NO. Вычислено %: C 78,87; H 7,04; N 6,57. ИК спектр: ν 1630 (C=C сопряж.) 1660 (СО амидн.), 1605 и 3050 (бенз. ядро), 3220 см⁻¹ (NH амидн.). УФ спектр (спирт): λ_{\max} 275 (lg ϵ 4,16), λ_{\min} 237 м μ (lg ϵ 3,63). ПМР спектр: δ 7,63 м. д. (4Н, мультиплет); 6,33 м. д. (1Н, синглет), 3,2—2 м. д. (9Н, мультиплет).

Тозилат Vб при кипячении в метаноле не растворился. При обработке, описанной выше, получено 1,7 г вещества, плавящегося при 135—137° и не дающего депрессии с оксимом Va.

2,3,4,5,5а,6,7,11b-Октагидро-1Н-нафт(1,2-d)азепин (II). К раствору 1,5 г (0,04 моля) алюмогидрида лития в 50 мл эфира при перемешивании постепенно прибавлялся раствор 1,5 г (0,007 моля) лактама VI в 10 мл диоксана, 5 мл анизолла и 15 мл эфира. Смесь кипятилась 18 час., затем обрабатывалась обычным способом. Выделено 1,2 г сырого продукта. К кипящему раствору 1,2 г вещества в 60 мл бутилового спирта прибавлялось 4,6 г (0,2 г-ат) натрия. Смесь кипятилась 2 часа, затем бутиловый спирт отгонялся с паром, остаток обрабатывался эфиром, эфирный раствор промывался водой и высушивался. После отгонки растворителя осталось масло (0,7 г), дающее 2 пятна при ТС хроматографировании: R_f 0,25 и R_f 0,41 (гептен—ацетон—спирт, 3:1:0,1). Найдено %: C 82,87; H 9,56; N 6,50. C₁₄H₁₉N. Вычислено %: C 83,58; H 9,45; N 6,96.

Гидрохлорид (из эфира), т. пл. 73—5°. Найдено %: Cl 14,57.
 $C_{14}H_{20}NCl$. Вычислено %: Cl 14,84.

2,3,4,5,5a,6,7,11b-04SUԱՀԻԴՐՈ-1H-ՆԱՎԹ(1,2-d)-ԱԶԵՊԻՆ

Ա. Փ. ԲՈՅԱԿԽՉՅԱՆ, Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ, Կ. Ս. ԼՈՒՍԱՐԱՐՅԱՆ և **Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ**

Նախկինում ստացված ստերեոմեր օկտահիդրո-1H-նավթ(1,2-d)-ազեպինների կառուցվածքը հաստատելու նպատակով սինթեզված են նրանց իզոմեր 2,3,4,5,5a,6,7,11b-օկտահիդրո-1H-նավթ(1,2-d)-ազեպինները:

Ստացված միացությունների կառուցվածքները հաստատված են սին- և անտի-կառուցվածքով ելային օքսիմների ՊՄՌ սպեկտրների հիման վրա:

2,3,4,5,5a,6,7,11b-OCTAHYDRO-1H-NAPHTH(1,2-d)-AZEPINE

A. P. BOYAKHCHIAN, L. V. KHAZHAKIAN,
 K. S. LUSSARARIAN and **G. T. TATEVOSSIAN**

The synthesis of 2,3,4,5,5a,6,7,11b-octahydro-1H-naphth(1,2-d)azepine has been described. The structure of this compound has been established by comparison of NMR spectra of starting oximes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Бояхчян, Л. Л. Оганесян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 24, 1000 (1971).
2. А. П. Бояхчян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 26, 44 (1973).
3. G. Slomp, W. J. Wechter, Chem. and Ind. 1962, 41.
4. C. W. Shoppe, M. J. Akhiter, R. E. Lack, J. Chem. Soc., 1964, 3392.
5. C. W. Shoppe, R. E. Lack, R. N., Mirrington, L. R. Smith, J. Chem. Soc., 1965, 5868.
6. F. Kohen, Chem. and Ind., 1966, 1378.
7. T. Sato, H. Wavatsuka, K. Amino, Tetrah., 27, 5381 (1971).