

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.833+547.745

РЕАКЦИЯ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ 3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ С
 ИМИДОМ И N-АРИЛИМИДАМИ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

С. Г. АГБАЛЯН, Р. Д. ХАЧИКЯН и К. К. ЛУЛУКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VII 1975

Показано, что при взаимодействии 1-замещенных 3,4-дигидроизохинолинов с ими-
 дом и N-арилимидами малеиновой кислоты образуются амиды 1-замещенных 5,6-дигид-
 робенз(г)пирроколин-3(2H)-он-2-уксумных кислот.

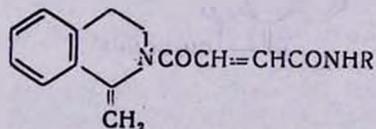
Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

В продолжение работы по изучению реакции 1-метил-3,4-дигидро-
 изохинолина и его производных с ангидридами непредельных дикарбоно-
 вых кислот [1] исследовано их взаимодействие с ими́дом и N-арилими-
 дами малеиновой кислоты.

Квантово-химические расчеты, осуществленные Гамбарян и Чурки-
 ной, показали, что порядки π -связей в малеиновом ангидриде и малеи-
 миде мало отличаются. Ввиду p - π сопряжения карбонильных групп с
 атомами кислорода и азота электрофильная активность карбонильных
 групп несколько снижена по сравнению с l -хиноном, на углеродных ато-
 мах этиленовой связи сосредоточен значительный по величине положи-
 тельный заряд.

Согласно литературным данным, некоторые гетероциклические
 имины, содержащие α -метильную группу реагируют по двойной
 связи N-фенилимида малеиновой кислоты с образованием продуктов ми-
 хаэлевской конденсации [2].

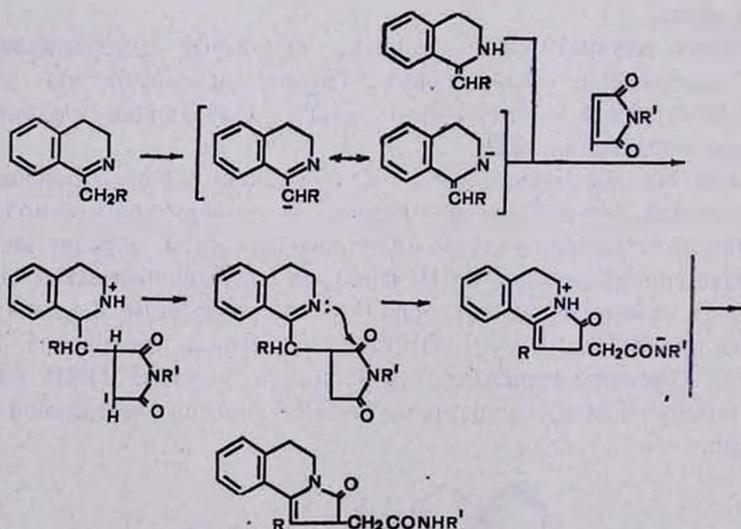
Опыты, поставленные нами с 1-замещенными 3,4-дигидроизохиноли-
 нами, показали, что они уже при комнатной температуре взаимодейству-
 ют с ими́дом и N-арилимидами малеиновой кислоты, образуя вещества,
 не дающие гидрохлоридов. В ИК спектрах синтезированных соединений
 отсутствует экзометиленовая группа N-ацилированного 3,4-дигидроизо-
 хинолина при 900 см^{-1} [3]. Отсутствие сигнала метильной группы
 исходного 1-метил-3,4-дигидроизохинолина в спектрах ПМР конечных
 соединений при 2,24 м. д. свидетельствует об участии 1-метильной группы
 в реакции.



Данные масс-спектрального анализа показали образование аддуктов 1:1. В ИК спектрах синтезированных соединений отсутствуют полосы поглощения, характерные для имидов янтарной кислоты, имеются полосы поглощения при $1670-1690 \text{ см}^{-1}$. Образование амидов 1-замещенных 5,6-дигидробенз(г)пирроколин-3(2H)-он-2-уксусных кислот можно представить по схеме, включающей нуклеофильное присоединение 1-замещенных 3,4-дигидроизохинолинов по двойной связи имида малеиновой кислоты с промежуточным образованием соответствующих имидов янтарной кислоты, которые далее подвергаются внутримолекулярной циклизации.

Ранее мы предполагали, что 1-замещенные 3,4-дигидроизохинолины реагируют с ангидридами неопределенных дикарбоновых кислот исключительно в енаминной форме [1]. Однако изучение спектров ПМР 1-метил- и 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина, снятых при $+34^\circ$ и -20° в CCl_4 , показало, что вторичного енамина в таутомерной смеси нет, либо он присутствует в незначительных количествах [4]. Поскольку, согласно литературным данным [5], при растворении нециклических аминов в полярных растворителях через некоторое время можно наблюдать изомеризацию их в енамины, 1-метил-3,4-дигидроизохинолин был растворен в ДМСО (d_6) и сразу же был снят ПМР спектр, в котором, как и в растворе CCl_4 , енамин не был обнаружен. Далее в течение 10 дней не было обнаружено изменений в спектрах, снятых при $-20, 34, 80, 100$ и 130° .

Исходя из этих данных можно думать, что реакции 1-замещенных 3,4-дигидроизохинолинов с электрофильными олефинами могут идти по схеме, включающей образование мезомерно-стабилизированного аниона под действием основного катализатора, роль которого выполняет сам имин [6].



Экспериментальная часть

Молекулярный вес определен на масс-спектрометре МХ-1303. ИК спектры получены на спектрометре UR-10 (вазелин. масло). Спектр ПМР соединения ($R=H$, $R'=H$) снят на приборе «Varian-60» (пиридин, ТМС).

Амиды 1-замещенных-5,6-дигидробенз(г)пирроколин-3(2H)-он-2-уксусных кислот. К 0,01 моля 1-замещенного 3,4-дигидроизохинолина, растворенного в 10 мл сухого эфира, добавлено 0,01 моля имида или N-арилимида малеиновой кислоты; с образовавшегося при 3-дневном стоянии маслообразного слоя слит эфирный раствор. К остатку добавлено 10 мл сухого этилового спирта. При растирании образовались белые кристаллы, очищенные кипячением с метанолом или этанолом, либо перекристаллизацией из растворителей, указанных в таблице. ИК спектры, cm^{-1} : C=O (амидн.) 1670—1690.

Таблица

Амиды 1-замещенных-5,6-дигидробенз(г)пирроколин-3(2H)-он-2-уксусных кислот

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
H	C ₆ H ₅	31	198—200 (метанол)	75,6	4,8	8,5	75,5	5,7	8,8
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	25	183 (спирт)	79,1	5,8	7,2	79,2	5,6	7,1
COOCH ₃	C ₆ H ₅	34	161 (спирт)	70,2	5,2	7,1	70,2	5,3	7,4
CH ₂ CH ₂ CN	C ₆ H ₅	38	153 (спирт—эфир)	74,5	5,9	11,2	74,4	5,7	11,3
H*	H	39	88 (спирт)	69,8	5,0	11,6	70,0	5,0	11,7
C ₆ H ₅	H	41	112—115 (водн. спирт)	75,2	5,7	8,8	75,4	5,7	8,9
CH ₂ CH ₂ CN	C ₆ H ₄ OCH ₃	29	112 (метанол)	71,5	5,6	10,6	71,8	5,8	10,5
CH ₂ CH ₂ CN**	H	30	142 (спирт)	69,2	5,5	14,0	69,1	5,8	14,2

* Найдено M⁺ 242, m/e 198, 184. Вычислено M 242.

** Найдено M⁺ 295, m/e 279, 251, 237, 183. Вычислено M 295.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Азбалаян, Л. А. Нерсисян, А. О. Нишанян, Арм. хим. ж., 20, 447 (1967).
2. C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman, J. Chem. Soc., 1962, 3037.
3. A. Bossi, J. Warsch, O. Schnieder, Chimia, 12, 114 (1958).
4. Л. А. Нерсисян, Автореферат канд. дисс., Ереван, 1970
5. H. Ahlbrecht, Tetrah. Lett., 1968, 4421, H. Ahlbrecht, J. Blecher, F. Krohnke, Tetrah. Lett., 1969, 439.
6. Д. Крам, Основы химии карбапенонов, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 72.
А. И. Шатенштейн, Е. Н. Звягинцева, ДАН СССР, 117, 852 (1957).