

УДК 542.953.2+547.759

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ 1-АЗАБИЦИКЛОВ

III\*. РЕАКЦИЯ МАННИХА В РЯДУ 1,2-ДИГИДРОПИРРОЛИЗИНОВ

А. А. Пономарев, Л. Н. Астахова, В. И. Симонцев

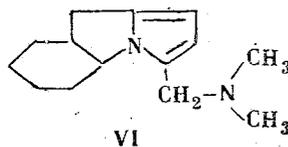
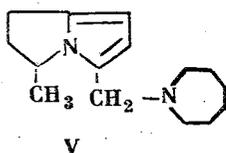
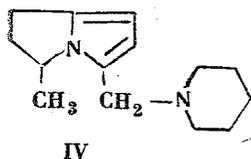
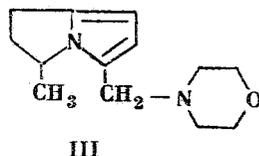
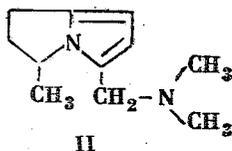
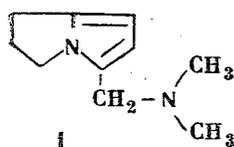
Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступило 9 XII 1963

1,2-Дигидропирролизины со свободным положением 5 образуют с алифатическими и циклическими вторичными аминами в мягких условиях основания Манниха. Получены пикраты и описаны некоторые физические свойства синтезированных оснований.

Настоящее сообщение посвящено реакции аминоталкирования 1,2-дигидропирролизинов. Известно, что пиррол и N-замещенные пирролы способны вступать в реакцию Манниха<sup>1-3</sup> с образованием моно- и бис- $\alpha$ -диалкиламинометилпирролов. Отмечается, что в случае 2,5-диалкилпиррола возможно замещение в  $\beta$ -положении<sup>3</sup>.

Поскольку 1,2-дигидропирролизины по структуре соответствуют N,  $\alpha$ -диалкилпирролам, можно было ожидать, что реакция Манниха будет с ними протекать с одним эквивалентом амина за счет имеющегося в молекуле одного свободного  $\alpha$ -положения<sup>1-5</sup>. Проведенные опыты подтвердили это предположение. В результате конденсации, протекающей при комнатной температуре с эквимолекулярными количествами реагентов, получены ранее неизвестные соответствующие основания Манниха с диметиламином, морфолином, пиперидином, гексаметиленимином: 5-диметиламинометил-1,2-дигидропирролизин (I), 3-метил-5-диметиламинометил-1,2-дигидропирролизин (II), 3-метил-5-(N-морфолинометил)-1,2-дигидропирролизин (III), 3-метил-5-(N-пиперидинометил)-1,2-дигидропирролизин (IV), 3-метил-5-(N-гексаметилениминометил)-1,2-дигидропирролизин (V) и 2,3-тетраметил-5-диметиламинометил-1,2-дигидропирролизин (VI).



\* Сообщение II см<sup>5</sup>.

## Свойства и анализы синтезированных

Соединение	Выход, %	Т. кип., (давление, мм)	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		Найдено, %		
					най- дено	вычис- лено	С	Н	N
I	68,6	98—99° (8)	0,9712	1,5150	51,00	50,93	73,35	9,91	16,96
							73,19	9,70	16,94
II	62,54	104—106 (10)	0,9526	1,5080	55,78	55,54	74,24	10,42	16,23
									15,76
III	61,2	156—158 (10)	1,0540	1,5285	64,42	64,22	70,52	9,06	12,67
							70,67	9,33	12,39
IV	75,5	112—113 (5)	0,9898	1,5260	67,71	67,20	76,87	10,15	12,81
							76,83	10,48	13,08
V	60,0	140—141 (2)	0,9972	1,5288	71,84	71,82	77,65	10,70	12,04
							77,06	10,45	11,92
VI	70,16	148—150 (10)	0,9933	1,5272	67,59	67,20	77,26	10,12	12,68
							76,84	10,24	12,46

Это жидкости с характерным запахом, образующие кристаллические пикраты с одним эквивалентом пикриновой кислоты, за исключением дигидропирролизина III (получено масло). Свойства и анализы веществ приведены в табл. 1.

Таблица 2

УФ-спектры оснований Манниха  
(в метиловом спирте)

Соединение	$\lambda_{max}$ , мкм	$\lg \epsilon_{max}$
I	222	3,94
	296	1,55
II	220	3,96
	296	1,75
III	223	4,02
	296	1,93
IV	221	3,87
	296	1,68
V	221	3,92
	296	1,70
VI	220	3,85
	298	2,12

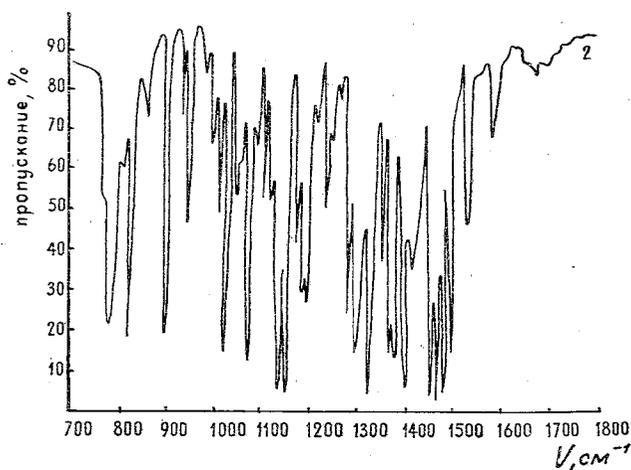
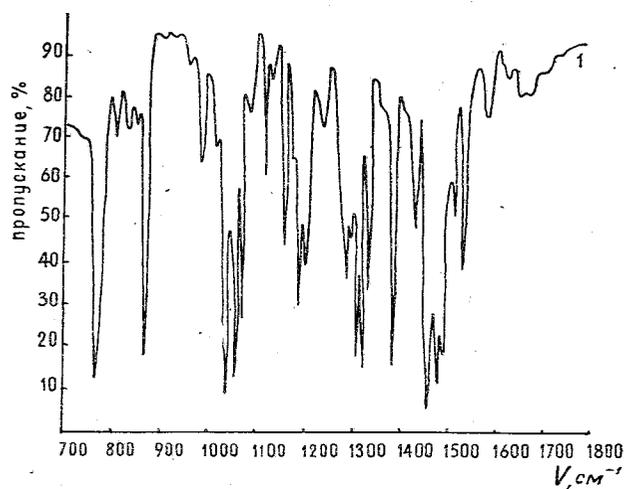
УФ спектры синтезированных оснований Манниха характеризуются наличием двух максимумов поглощения: интенсивным при 220—222 мкм и менее интенсивным при 296 мкм, причем заместители в 3- и 5-положениях дигидропирролизиновой системы не оказывают влияния на положение этих полос поглощения (табл. 2).

ИК спектры полученных оснований Манниха в области 700—1800  $cm^{-1}$  характеризуются многочисленными полосами поглощения высокой интенсивности. Среди них может быть отмечен ряд полос, положение и интенсивность которых не меняются в спектрах всех исследованных соединений: 1029, 1060, 1276, 1310  $cm^{-1}$ , связанных, вероятно, с колебаниями скелета дигидропирролизинового цикла. В области валентных колебаний связи  $C=C$  имеются две полосы при 1517 и 1574  $cm^{-1}$ , что соответствует данным для пиррола<sup>6</sup>. Для всех соединений характерна полоса деформационных колебаний  $C-N$  при 764  $cm^{-1}$ , а также интенсивные полосы деформационных колебаний  $C-H$  в группах  $-CH_2-$  и  $-CH_3$  в области 1370—1390  $cm^{-1}$  и 1450—1480  $cm^{-1}$ . На рисунке приведены ИК спектры дигидропирролизинов I и IV; спектры II, III, V, VI имеют подобный вид.

оснований Манниха и их пикратов

Таблица 1

Брутто-формула	Вычислено, %			Пикраты				
	С	Н	N	выход, %	т. пл., °С	брутто-формула	N, %	
							най- дено	вычис- лено
$C_{10}H_{16}N_2$	73,12	9,82	17,06	86	111—112 (из метанола)	$C_{16}H_{19}N_5O_7$	17,67 17,23	17,76
$C_{11}H_{18}N_2$	74,10	10,18	15,72	88	102—103 (из метанола)	$C_{17}H_{21}N_5O_7$	17,41 17,33	17,19
$C_{13}H_{20}N_2O$	70,87	9,15	12,72	—	—	—	—	—
$C_{14}H_{22}N_2$	77,01	10,16	12,83	83	117—118 (из метанола)	$C_{20}H_{25}N_5O_7$	15,56 15,38	15,65
$C_{15}H_{24}N_2$	77,53	10,41	12,06	92	112—113 (из метанола)	$C_{21}H_{27}N_5O_7$	15,01 15,21	15,07
$C_{14}H_{22}N_2$	77,01	10,16	12,83	83	156—157 (из метанола)	$C_{20}H_{25}N_5O_7$	15,32 15,38	15,65



ИК спектры:

1 — 5-диметиламинометил-1,2-дигидропирролизина (I);  
2 — 3-метил-5-(N-пиперидинометил)-1,2-дигидропирролизина (IV)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные 1,2-дигидропирролизин, 3-метил-1,2-дигидропирролизин, 2,3-тетраметил-1,2-дигидропирролизин получены, как описано ранее<sup>7</sup>.

Для синтеза оснований Манниха использовалась известная методика<sup>1</sup>.

**3-Метил-5-диметиламинометил-1,2-дигидропирролизин (II).** В трехгорлую колбу емкостью 100 мл помещают 10 г 3-метил-1,2-дигидропирролизина и при перемешивании добавляют по каплям в течение 30 минут раствор 7,1 г солянокислого диметиламина в 7,3 г 36% формалина. Смесь разогревается (надо следить за тем, чтобы ее температура не превышала 60°). По окончании прибавления смесь перемешивают 2 часа и оставляют на ночь. На следующий день ее обрабатывают 20 мл 25% раствора едкого натра. Выделившееся красноватое масло извлекают эфиром, эфирные вытяжки промывают водой (2×20 мл) и сушат сульфатом натрия. Выход 9,2 г (62,5%). Бесцветная подвижная жидкость.

Пикрат. Сливают горячие спиртовые растворы 0,65 г пикриновой кислоты и 0,5 г 3-метил-5-диметиламинометил-1,2-дигидропирролизина. Выделившийся осадок перекристаллизовывают из метилового спирта. Выход 1 г (88%). Желтые чешуйки.

Аналогично получены I, III, IV, V, VI и их пикраты. В случае IV и V реакционная смесь обрабатывалась в тот же день после 3-часового перемешивания.

УФ спектры оснований Манниха сняты на спектрофотометре СФ-4 в растворе безводного метилового спирта при концентрации  $10^{-4}$  —  $10^{-2}$  мол/л и толщине слоя 1 см.

ИК спектры сняты на двухлучевом спектрометре Н-800 (Хильгер) в интервале 700—1800  $\text{см}^{-1}$  с призмой из хлористого натрия в виде чистых жидкостей (капиллярно-тонкий слой между пластинками из NaCl).

УФ и ИК спектры сняты А. Д. Пешехоновой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Herz, K. Dittmer, S. Cristol, J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 1698.
2. W. Herz, J. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 4921.
3. G. Vachsan, L. Heisey, J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 2496.
4. А. А. Пономарев, И. М. Скворцов, А. А. Хоркин, ЖОХ, 1963, 33, 2686.
5. Л. Н. Астахова, И. М. Скворцов, А. А. Пономарев, ЖОХ, 1964, 34, 2410.
6. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, ИЛ, М., 1961, 100.
7. А. А. Пономарев, И. М. Скворцов, ЖОХ, 1962, 32, 97.

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF 1-AZABICYCLIC COMPOUNDS

## III. MANNICH'S REACTION IN THE SERIES OF 1,2-DIHYDROPYRROLIZINES

A. A. Ponomarev, L. N. Astakhova, V. I. Simontsev

N. G. Chernyshevski Saratov State University

Received December 9, 1963

1,2-Dihydropyrrolizines with free 5-position form under mild conditions Mannich bases with aliphatic and cyclic secondary amines. Picrates were prepared and some physical properties of the synthesized bases are described.