

В. И. Теренин, А. С. Иванов

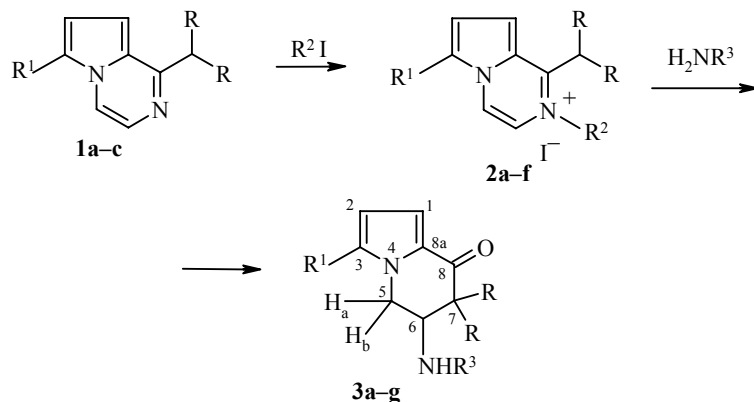
ЦИКЛОТРАНСФОРМАЦИЯ АЗИНИЕВЫХ СОЛЕЙ
В ГИДРИРОВАННЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЛКИЛАМИНОКЕТОНЫ

Изучена нуклеофильная циклотрансформация пирроло[1,2-*a*]пиазалиновых и изохинолиновых солей, содержащих в α -положении метиновую группу. Предложен метод получения ряда алкиламинотетрагидроиндолизинов и тетралонов.

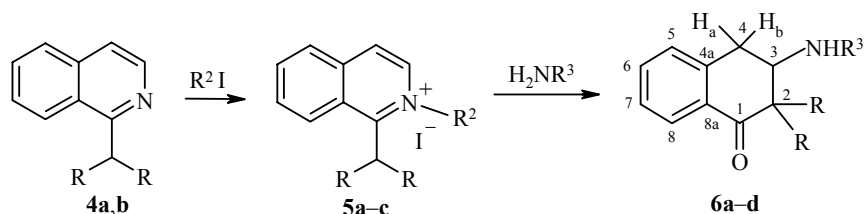
Ключевые слова: изохинолин, пирроло[1,2-*a*]пиазин, 5,6,7,8-тетрагидроиндолизин, α -тетралон, нуклеофильная перегруппировка.

Изомеризационная рециклизация азиниевых солей под действием нуклеофилов, известная под названием перегруппировки Коста–Сагитуллина, предполагает обмен экзоциклического α -атома углерода на атом азота, находящийся в цикле [1]. Известно, что гетероциклы, претерпевающие циклотрансформацию по ANRORC-механизму, образуют продукты либо ароматической, либо сопряженной циклической структуры [2]. Экзоциклический атом углерода должен содержать не менее двух атомов водорода, необходимых для последовательного восстановления ароматичности продуктов трансформации – карбо- и гетероциклов. Ранее было показано, что алкилиодиды пирроло[1,2-*a*]пиазиния, содержащие в положении 1 метиленовую группу, под действием спиртовых растворов алкиламинов превращаются в 8-алкиламиноиндолизины [3], а алкилиодиды изохинолина – в 1-алкиламинонафталины [4]. Нуклеофильная трансформация азациклов, содержащих в α -положении метиновый заместитель, по указанным выше причинам, не рассматривалась. Мы впервые обнаружили способность ароматических гетероциклических соединений **2a–f** и **5a–c**, содержащих в α -положении по отношению к циклическому атому азота метиновый заместитель, к неизвестной ранее циклотрансформации в гидрированные циклические алкиламинокетоны **3a–g** и **6a–d**, включая спироциклические соединения.

Сравнительный анализ спектров ЯМР ^1H азотистых оснований **1a–c**, **4a,b** и продуктов циклотрансформации **3a–g**, **6a–d** выявил определенные структурные особенности полученных соединений. Исчезновение сигналов протонов пиазинового (в случае исходных **1a–c**) и пиридинового (в случае соединений **3a,b**) ядер, а также атома водорода метиновой группы, и появление сигналов диастереотопных протонов в области резонанса протонов алифатических групп говорит о рециклизации исходных азациклов. На примере продуктов рециклизации **3b** и **6b** структуры были также подтверждены данными спектров ЯМР ^{13}C . В ИК спектрах полученных соединений обнаружены валентные колебания групп C=O и NH.



Соединение	R	R ¹	R ²	Соединение	R	R ¹	R ³
1a	Me	H		3a	Me	H	Me
1b	Me	Me		3b	Me	H	Et
1c	R+R = (CH ₂) ₄	H		3c	Me	H	<i>i</i> -Pr
2a	Me	H	Me	3d	Me	Me	Me
2b	Me	H	Et	3e	Me	Me	Et
2c	Me	Me	Me	3f	R+R = (CH ₂) ₄	H	Me
2d	Me	Me	Et	3g	R+R = (CH ₂) ₄	H	Et
2e	R+R = (CH ₂) ₄	H	Me				
2f	R+R = (CH ₂) ₄	H	Et				



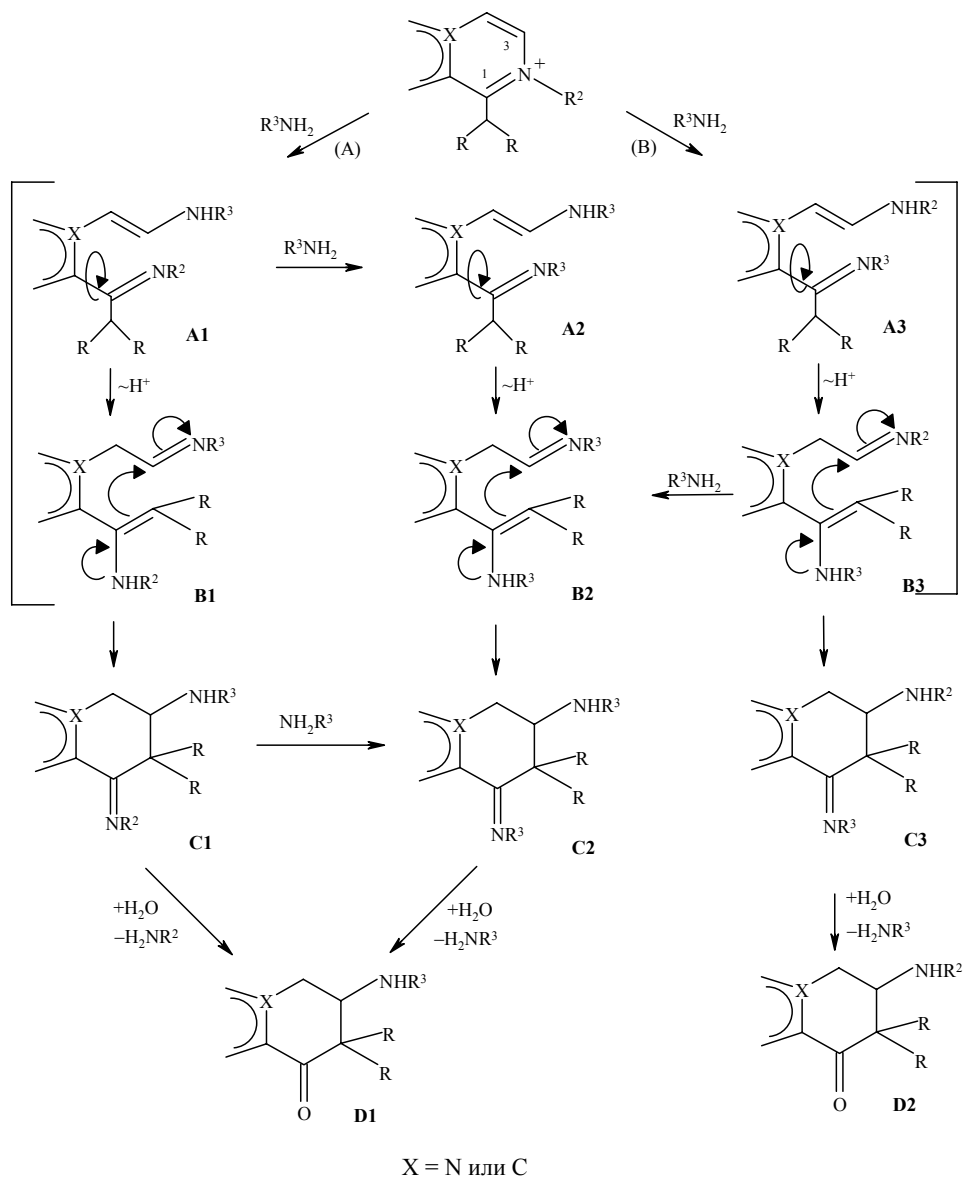
Соединение	R	R ²	Соединение	R	R ³
4a	Me		6a	Me	Me
4b	R+R = (CH ₂) ₅		6b	Me	Et
5a	Me	Me	6c	Me	<i>i</i> -Pr
5b	Me	Et	6d	R+R = (CH ₂) ₅	Me
5c	R+R = (CH ₂) ₅	Me			

Варьирование температуры реакции и времени нагревания при взаимодействии спиртовых растворов алкиламинов с пирроло[1,2-*a*]пиазиниевыми солями **2** незначительно влияет на выходы продуктов рециклизации. Несколько иначе протекают реакции с изохинолиниевыми солями **5**. Соотношение продуктов дезалкилирования **4a** и рециклизации **6a** в случае реакции 2-метилиодида 1-изопропилизохинолина (**5a**) со спиртовым раствором метиламина при температурах 140 и 160 °C составляет 1:2 и 5:1 соответственно. Вероятно, при более низкой температуре скорости

циклотрансформации и дезалкилирования близки. При повышении температуры скорость реакции, приводящей к 1-изопропилизохинолину (**4a**), становится больше скорости конкурирующего процесса рециклизации. При взаимодействии 2-метилиодида 1-циклогексизохинолина (**5c**) со спиртовым раствором метиламина приемлемым оказалось проведение реакции при более низкой температуре (120 °C), что, видимо, связано с дополнительными стерическими затруднениями (по сравнению с изопропильной группой), создаваемыми циклогексильным кольцом. Тем не менее, выход спироциклического соединения **5c** остается низким.

Исследование реакций переаминирования исходных алкилиодидов пирроло[1,2-*a*]пиразиния **2** и изохинолина **5** показало возможность полного обмена алкиламинового фрагмента в положении 6 полученных производных тетрагидроиндолизинов **3** и в положении 3 производных тетралонов **6**. В случае, когда в исходной азиниевой соли при атоме азота $R^2 \neq Me$ и в алкилаmine $R^3 \neq Me$, выходы соответствующих продуктов рециклизации заметно снижаются, а продуктов дезалкилирования исходных солей до азотистых оснований возрастают. Вероятно, это связано со стерическими затруднениями, создаваемыми объемными алкильными заместителями в исходных солях и в реагенте при атаке нуклеофила по положению 1 исходного гетероцикла.

Обнаруженная реакция протекает по следующей схеме. Атака нуклеофила по α -атому $C_{(3)}$ (путь А) или $C_{(1)}$ (путь В) при четвертичном атоме азота приводит к раскрытию гетероциклического ядра и образованию интермедиатов **A1,3**. В результате атаки енаминового фрагмента на иминный атом углерода интермедиатов **B1,2,3**, образуются циклические имины **C1,2,3**, которые затем гидролизуются с образованием гидрированных циклических алкиламинокетонов **D1,2**. В силу того, что α -метиновая группа содержит только один атом водорода, ароматизация невозможна и рециклизация завершается образованием гидрированного соединения. Следует отметить, что в случае реакции 1-изопропилпирроло[1,2-*a*]пиразиниевой соли и спиртового раствора изопропиламина, помимо 6-изопропиламиноиндолизинона (**3c**), обнаружено образование в следовых количествах кетона строения **D2**, как следствие прохождения реакции по пути В. В подтверждение предложенной ниже схемы необходимо добавить, что при взаимодействии метилиодида 1-изопропилпирроло[1,2-*a*]пиразиния (**2a**) со спиртовым раствором этиламина удалось выделить в небольшом количестве и зарегистрировать спектр ЯМР 1H смеси иминов строения **C2** и **C1** (минорный продукт). Помимо сигналов протонов пиррольного кольца наблюдаются сигналы протонов двух этильных групп иминов строения **C2**, для минорного продукта – метилиминной и этиламинной групп (см. экспериментальную часть). По всей вероятности, начальная атака нуклеофила осуществляется в положение 3, наряду с атакой по α -атому $C_{(1)}$. Но по соотношению интегральных интенсивностей сигналов протонов в упомянутом выше спектре иминов строения **C1** и **C2** нельзя судить о предпочтительности нуклеофильной атаки по положению 1 или 3 азинового кольца, поскольку образующиеся интермедиаты **A1, B3** и имин **C1** при большом избытке алкиламина должны подвергаться переаминированию.



Подобная трансформация цикла, несомненно, имеет общий характер, поскольку была продемонстрирована нами на примере пирроло[1,2-*a*]-пиразинового и изохинолинового ядер и является новым методом получения ряда тетрагидроиндолизиновых и тетралонов (включая спироциклические соединения **3f,e**, **6c**), содержащих алкиламинную группу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Varian VXR-400 и Bruker Ultra Shield (400 МГц) в CDCl_3 при температуре 28 °С, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Kratos MS-90 при энергии ионизации электронным ударом 70 эВ. ИК спектры получены на спектрометре UR-20, пленка в CCl_4 . Контроль за прохождением реакций и чистотой синтезированных соединений осуществлялся ТСХ на пластинках Alufol в системах бензол, бензол–этилацетат, 1:1, проявление в парах иода, спиртовым раствором нингидрина.

Исходные пирроло[1,2-*a*]пиазины **1a–c** были получены по известной методике [5], а изохинолины **4a,b** по классическому методу Бишлера–Напиральского [6] с последующей ароматизацией над палладиевой чернью.

Получение солей 2a–f, 5a–c (общая методика). Смесь 3 ммоль азотистого основания **1a–c** или **4a,b** и 3.5–4 мл иодистого метила или иодистого этила нагревают 2–3 ч в запаянной ампуле при 70–80 °С до расслоения реакционной смеси. Верхний маслообразный слой отделяют и закристаллизовывают при охлаждении на льду. Кристаллы несколько раз промывают охлажденным ацетоном. Приведены: соль, выход, %, т. пл. °С: **2a**, 76, 160–161; **2b**, 65, 82–84; **2c**, 72, 163–165; **2d**, 62, 84–86; **2e**, 68, 160–162; **2f**, 52, 123–124; **5a**, 80, 240–241; **5b**, 75, 80–82; **5c**, 45, 171–172.

Получение продуктов рецикликации 3a–f, 6a–c (общая методика). Смесь 1 ммоль четвертичной соли **2a–f** или **5a–c** и 4–5 мл 40% спиртового раствора алкиламина нагревают в запаянной стеклянной ампуле 6–8 ч при 140 °С, растворитель отгоняют в вакууме, продукт рецикликации выделяют колоночной хроматографией на нейтральном Al_2O_3 П ст. акт. по Брокману, элюируя бензолом с последующим увеличением полярности до системы бензол–этилацетат, 1 : 1.

Спектр ЯМР 1H смеси иминов. А. Строения **C2** (7,7-диметил-6-этиламино-8-этил-имино-5,6,7,8-тетрагидроиндолизин), δ , м. д. (J , Гц): 1.08 (3H, т, $J = 7.6$, 6-NHCH $_2$ CH $_3$); 1.21, 1.23 (по 3H, оба с, 7-(CH $_3$) $_a$, 7-(CH $_3$) $_b$); 1.35 (3H, т, $J = 7.4$, 8-NCH $_2$ CH $_3$); 2.62, 2.79 (по 1H, оба д. к, $J = 7.4$, $J = 11.5$, 6-NHCH $_a$ CH $_b$ CH $_3$); 2.88 (1H, д. д, $J_{65b} = 4.2$, $J_{65a} = 5.7$, H-6); 3.61 (2H, м, 8-NCH $_a$ CH $_b$ CH $_3$); 3.97 (1H, д. д, $J_{5a5b} = 12.0$, $J_{5a6} = 5.7$, H $_a$ -5); 4.20 (1H, д. д, $J_{5b5a} = 12.0$, $J_{5b6} = 4.2$, H $_b$ -5); 6.27 (1H, д. д, $J = 3.7$, $J_{21} = 2.4$, H-2); 6.60 (1H, д. д, $J_{12} = 2.4$, $J = 1.1$, H-1); 6.69 (1H, м, H-3).

Б. Строения **C1** (минорная компонента) (7,7-диметил-6-этиламино-8-метилимино-5,6,7,8-тетрагидроиндолизин), δ , м. д. (J , Гц): 1.09 (3H, т, $J = 7.4$, 6-NHCH $_2$ CH $_3$); 1.21, 1.23 (по 3H, оба с, 7-(CH $_3$) $_a$, 7-(CH $_3$) $_b$); 2.63, 2.79 (по 1H, оба д. к, $J = 7.4$, $J = 11.4$, 6-NHCH $_a$ CH $_b$ CH $_3$); 2.87 (1H, д. д, $J_{65b} = 4.2$, $J_{65a} = 5.7$, H-6); 3.45 (3H, с, 8-NCH $_3$); 4.03 (1H, д. д, $J_{5a5b} = 12.0$, $J_{5a6} = 5.7$, H $_a$ -5); 4.22 (1H, д. д, $J_{5b5a} = 12.0$, $J_{5b6} = 4.2$, H $_b$ -5); 6.30 (1H, д. д, $J = 3.7$, $J = 2.4$, H-2); 6.72 (2H, м, H-1,3).

7,7-Диметил-6-метиламино-5,6,7,8-тетрагидроиндолизинон (3a). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3340 (NH), 1653 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.21, 1.31 (по 3H, оба с, 7-(CH $_3$) $_a$, 7-(CH $_3$) $_b$); 2.51 (3H, с, 6-NHCH $_3$); 2.96 (1H, д. д, $J_{65a} = 6.9$, $J_{65b} = 3.8$, H-6); 4.05 (1H, д. д, $J_{5a5b} = 12.9$, $J_{5a6} = 6.9$, H $_a$ -5); 4.32 (1H, д. д, $J_{5a5b} = 12.9$, $J_{5b6} = 3.8$, H $_b$ -5); 6.26 (1H, д. д, $J_{21} = 4.1$, $J_{23} = 2.2$, H-2); 6.81 (1H, д. д, $J_{32} = 2.2$, $J_{31} = 1.5$, H-3); 6.98 (1H, д. д, $J_{12} = 4.1$, $J_{13} = 1.5$, H-1). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 192 [M] $^+$ (18), 149 [M–CH(CH $_3$) $_2$] $^+$ (27), 107 [M–C(CH $_3$) $_2$ CHNHCH $_3$] $^+$ (53), 98 [M–C $_5$ H $_3$ NO] $^+$ (100). Найдено, %: C 68.68; H 8.11; N 14.40. C $_{11}$ H $_{16}$ N $_2$ O. Вычислено, %: C 68.72; H 8.3; N 14.57.

7,7-Диметил-6-этиламино-5,6,7,8-тетрагидроиндолизинон (3b). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3340 (NH), 1660 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.08 (3H, т, $J = 7.1$, 6-NHCH $_2$ CH $_3$); 1.17, 1.28 (по 3H, оба с, 7-(CH $_3$) $_a$, 7-(CH $_3$) $_b$); 2.62, 2.81 (по 1H, оба д. к, $J = 7.1$, $J = 11.2$, 6-NHCH $_a$ CH $_b$ CH $_3$); 3.03 (1H, д. д, $J_{65b} = 4.1$, $J_{65a} = 7.5$, H-6); 3.96 (1H, д. д, $J_{5a6} = 7.5$, $J_{5a5b} = 12.7$, H $_a$ -5); 4.27 (1H, д. д, $J_{5b6} = 4.1$, $J_{5b5a} = 12.7$, H $_b$ -5); 6.24 (1H, д. д, $J = 2.2$, $J_{21} = 4.0$, H-2); 6.79 (1H, т, $J = 2.2$, H-3); 6.96 (1H, д. д, $J = 2.2$, $J_{12} = 4.0$, H-1). Спектр ЯМР ^{13}C без развязки от протонов, δ , м. д. (J , Гц): 15.5 (к, $J = 125.8$, 6-NHCH $_2$ CH $_3$); 19.1 (к, $J = 130.2$, 7-(CH $_3$) $_a$); 22.5 (к, $J = 111.2$, 7-(CH $_3$) $_b$); 42.9 (т, $J = 130.2$, 6-CH $_2$ CH $_3$); 45.6 (т, $J = 142.0$, C $_{(5)}$); 45.7 (с, C $_{(7)}$); 61.9 (д, $J = 133.2$, C $_{(6)}$); 110.8 (д. д. д, $J = 172.7$, $J = 7.3$, $J = 3.6$, C $_{(1)}$); 114.4 (д. д. д, $J = 174.2$, $J = 7.3$, $J = 4.4$, C $_{(2)}$); 125.4 (д. м, $J = 184.4$, C $_{(3)}$); 128.7 (м, C $_{(8a)}$); 191.6 (с, C $_{(8)}$). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 206 [M] $^+$ (12), 163 [M–CH(CH $_3$) $_2$] $^+$ (11), 112 [M–C $_5$ H $_3$ NO] $^+$ (100). Найдено, %: C 68.68; H 8.81; N 13.53. C $_{12}$ H $_{18}$ N $_2$ O. Вычислено, %: C 68.87; H 8.79; N 13.56.

7,7-Диметил-6-изопропиламино-5,6,7,8-тетрагидроиндолизинон (3c). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3330 (NH), 1640 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.03, 1.05 (по 3H, оба д, $J = 6.2$, 6-NHCH(CH $_3$) $_2$); 1.18, 1.31 (по 3H, оба с, 7-(CH $_3$) $_a$, 7-(CH $_3$) $_b$); 2.92 (1H, м, 6-NHCH(CH $_3$) $_2$); 3.08 (1H, д. д, $J_{65b} = 4.2$, $J_{65a} = 8.2$, H-6); 3.92, (1H, д. д, $J_{5a6} = 8.2$, $J_{5a5b} = 12.6$, H $_a$ -5); 4.28 (1H, д. д, $J_{5b6} = 4.2$, $J_{5b5a} = 12.6$, H $_b$ -5); 6.28 (1H, д. д, $J = 2.3$, $J_{21} = 4.1$, H-2); 6.84 (1H, т, $J = 2.3$, H-3); 7.03 (1H, д. д, $J = 2.3$, $J_{12} = 4.1$, H-1). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 220 [M] $^+$ (21), 177 [M–CH(CH $_3$) $_2$] $^+$ (12), 126 [M–C $_5$ H $_3$ NO] $^+$ (100). Найдено, %: C 70.80; H 9.07; N 12.69. C $_{13}$ H $_{20}$ N $_2$ O. Вычислено, %: C 70.90; H 9.09; N 12.72. Выход соединений в реакции соли **2a** с изопропиламином, %: **3c** – 20, **1a** – 12, **3a** – 3.

3,7,7-Триметил-6-метиламино-5,6,7,8-тетрагидроиндолизинон (3d). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3350 (NH), 1675 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.18, 1.29 (по 3H, оба с, 7-(CH₃)_a, 7-(CH₃)_b); 2.28 (3H, с, 3-CH₃); 2.51 (3H, с, 6-NHCH₃); 2.93 (1H, д. д., $J_{65a} = 6.8$, $J_{65b} = 3.8$, H-6); 3.80 (1H, д. д., $J_{5a5b} = 13.1$, $J_{5a6} = 6.8$, H_a-5); 4.12 (1H, д. д., $J_{5b5a} = 13.1$, $J_{5b6} = 3.8$, H_b-5); 6.04 (1H, д., $J_{21} = 3.7$, H-2); 6.95 (1H, д., $J_{12} = 3.7$, H-1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 206 [M]⁺ (42), 121 [M-C(CH₃)₂CHNHCH₃]⁺ (33), 98 [M-C₆H₅NO]⁺ (100). Найдено, %: C 69.77; H 8.89; N 13.35. C₁₂H₁₈N₂O. Вычислено, %: C 69.87; H 8.79; N 13.58.

3,7,7-Триметил-6-этиламино-5,6,7,8-тетрагидроиндолизинон (3e). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3340 (NH), 1650 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.12 (3H, т., $J = 7.1$, 6-NHCH₂CH₃); 1.19, 1.29 (по 3H, оба с, 7-(CH₃)_a, 7-(CH₃)_b); 2.27 (3H, с, 3-CH₃); 2.65, 2.82 (по 1H, оба д. к., $J = 7.1$, $J = 10.4$, 6-NHCH₂CH₃); 3.03 (1H, д. д., $J_{65a} = 7.3$, $J_{65b} = 4.5$, H-6); 3.74 (1H, д. д., $J_{5a6} = 7.3$, $J_{5a5b} = 12.5$, H_a-5); 4.11 (1H, д. д., $J_{5b6} = 4.5$, $J_{5b5a} = 12.5$, H_b-5); 6.05 (1H, д., $J_{21} = 3.9$, H-2); 6.95 (1H, д., $J_{12} = 3.9$, H-1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 220 [M]⁺ (11), 177 [M-CH(CH₃)₂]⁺ (26), 112 [M-C₆H₅NO]⁺ (100). Найдено, %: C 70.80; H 9.25; N 12.79. C₁₃H₂₀N₂O. Вычислено, %: C 70.87; H 9.15; N 12.72.

6-Метиламино-5,6,7,8-тетрагидроспиро[циклопентан-1,7'-индолизинон] (3f). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3350 (NH), 1660 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.59 (1H, м, из 7'-(CH₂)₄); 1.72 (4H, м, из 7'-(CH₂)₄); 1.94 (2H, м, из 7'-(CH₂)₄); 2.33 (1H, м, из 7'-(CH₂)₄); 2.44 (3H, с, 6-NHCH₃); 2.95 (1H, т., $J = 3.4$, H-6); 4.21 (2H, д., $J = 3.4$, 5-CH₂); 6.26 (1H, д. д., $J = 2.2$, $J_{21} = 4.0$, H-2); 6.78 (1H, т., $J = 2.2$, H-3); 6.96 (1H, д. д., $J = 2.2$, $J_{12} = 4.0$, H-1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 218 [M]⁺ (36), 162 [M-C₄H₈]⁺ (20), 149 [M-C₅H₉]⁺ (16), 124 [M-C₅H₃NO]⁺ (100). Найдено, %: C 69.88; H 8.50; N 12.40. C₁₃H₁₈N₂O. Вычислено, %: C 71.52; H 8.31; N 12.83.

6-Этиламино-5,6,7,8-тетрагидроспиро[циклопентан-1,7'-индолизинон] (3g). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3360 (NH), 1660 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.06 (3H, т., $J = 7.2$, 6-NHCH₂CH₃); 1.70 (5H, м, из 7'-(CH₂)₄); 1.89, 1.98, 2.29 (по 1H, три м, из 7'-(CH₂)₄); 2.58, 2.78 (по 1H, оба д. к., $J = 7.2$, $J = 11.3$, 6-NHCH₂CH₃); 3.16 (1H, т., $J = 4.1$, H-6); 4.12, 4.20 (по 1H, оба д. д., $J = 4.1$, $J = 12.9$, H_a-5, H_b-5); 6.26 (1H, д. д., $J = 2.2$, $J_{21} = 4.1$, H-2); 6.78 (1H, т., $J = 2.2$, H-3); 6.96 (1H, д. д., $J = 2.2$, $J_{12} = 4.1$, H-1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 232 [M]⁺ (20), 138 [M-C₅H₃NO]⁺ (100). Найдено, %: C 72.39; H 8.70; N 11.89. C₁₄H₂₀N₂O. Вычислено, %: C 72.37; H 8.67; N 12.05.

2,2-Диметил-3-метиламино- α -тетралон (6a). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3370 (NH), 1680 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.17, 1.28 (по 3H, оба с, 2-(CH₃)_a, 2-(CH₃)_b); 2.47 (3H, с, 3-NHCH₃); 2.85 (1H, д. д., $J_{34b} = 3.7$, $J_{34a} = 7.2$, H-3); 2.90 (1H, д. д., $J_{4a3} = 7.2$, $J_{4a4b} = 16.8$, H_a-4); 3.24 (1H, д. д., $J_{4b3} = 3.7$, $J_{4b4a} = 16.8$, H_b-4); 7.23 (1H, д., $J = 7.8$, H-6); 7.30 (1H, т., $J = 7.8$, H-8); 7.46 (1H, д. т., $J = 7.8$, $J_{79} = 1.2$, H-7); 8.02 (1H, д. д., $J = 7.8$, $J_{97} = 1.2$, H-9). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 203 [M]⁺ (55), 160 [M-CH(CH₃)₂]⁺ (100), 118 [M-C(CH₃)₂CHNHCH₃]⁺ (33). Найдено, %: C 76.64; H 8.53; N 6.83. C₁₃H₁₇NO. Вычислено, %: C 76.81; H 8.43; N 6.89.

2,2-Диметил-3-этиламино- α -тетралон (6b). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3360 (NH), 1670 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.08 (3H, т., $J = 7.1$, 3-NHCH₂CH₃); 1.16, 1.28 (по 3H, оба с, 2-(CH₃)_a, 2-(CH₃)_b); 2.59, 2.83 (по 1H, оба д. к., $J = 7.1$, $J = 11.4$, 3-NHCH₂CH₃); 2.90 (1H, д. д., $J_{4a3} = 7.9$, $J_{4a4b} = 15.5$, H_a-4); 2.95 (1H, д. д., $J_{34b} = 2.9$, $J_{34a} = 7.9$, H-3); 3.22 (1H, д. д., $J_{4b3} = 2.9$, $J_{4b4a} = 15.5$, H_b-4); 7.22 (1H, д., $J = 7.6$, H-5); 7.30 (1H, т., $J = 7.6$, H-7); 7.47 (1H, д. т., $J = 7.6$, $J_{68} = 1.5$, H-6); 8.02 (1H, д. д., $J = 7.6$, $J_{86} = 1.5$, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C без развязки от протонов, δ , м. д. (J , Гц): 15.4 (к., $J = 125.2$, 3-NHCH₂CH₃); 19.0 (к., $J = 123.1$, 2-(CH₃)_a); 22.5 (к., $J = 127.4$, 2-(CH₃)_b); 31.6 (т., $J = 127.8$, 3-NHCH₂CH₃); 42.6 (т., $J = 129.5$, C₍₄₎); 47.0 (с, C₍₂₎); 62.0 (д., $J = 131.3$, C₍₃₎); 126.7 (д. д., $J = 163.2$, $J = 8.0$, C₍₅₎); 127.8 (д. д., $J = 161.0$, $J = 7.6$, C₍₆₎); 129.1 (д. м., $J = 157.0$, C₍₇₎); 131.2 (м., C_(4a)); 133.3 (д. д., $J = 159.6$, $J = 8.8$, C₍₈₎); 140.3 (м., C_(8a)); 202.4 (с, C₍₁₎). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 217 [M]⁺ (100), 174 [M-CH₂]⁺ (41). Найдено, %: C 77.45; H 8.42; N 6.52. C₁₄H₁₉NO. Вычислено, %: C 77.38; H 8.75; N 6.44.

3-Метиламиноспиро[циклогексан-1,2'- α -тетралон] (6d). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3380 (NH), 1680 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.55 (7H, м, из 2'-(CH₂)₅); 1.75, 1.84, 2.17 (по 1H, три м, из 2'-(CH₂)₅); 2.42 (3H, с, 3-NHCH₃); 3.10 (1H, д. д., $J_{4a3} = 2.9$, $J_{4a4b} = 17.3$, H_a-4); 3.18 (1H, т., $J = 2.9$, H-3); 3.25 (1H, д. д., $J = 2.9$, $J_{4b4a} = 17.3$, H_b-4); 7.23 (1H, д., $J = 7.7$, H-5); 7.31 (1H, т., $J = 7.7$, H-7); 7.47 (1H, д. т., $J_{68} = 1.4$, $J = 7.7$, H-6); 8.00 (1H, д. д., $J_{86} = 1.4$, $J = 7.7$, H-8). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 243 [M]⁺ (34), 160 [M-C₆H₁₁]⁺ (55), 124 [M-C₈H₇O]⁺ (100). Найдено, %: C 78.82; H 8.75; N 5.67. C₁₆H₂₁NO. Вычислено, %: C 78.97; H 8.69; N 5.75.

2,2-Диметил-3-изопропиламино- α -тетралон (6c). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3380 (NH), 1680 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.04, 1.06 (по 3H, два д., $J = 6.2$,

3-NHCH(CH₃)_a(CH₃)_b); 1.17, 1.31 (по 3H, оба с, 2-(CH₃)_a, 2-(CH₃)_b); 2.93 (3H, м, 3-NHCH_aH_bCH₃); 3.12 (1H, д. д, J_{4a3} = 3.0, J_{4a4b} = 16.1, H_a-4); 3.18 (1H, д. д, J_{34b} = 3.7, J_{34a} = 3.0, H-3); 3.22 (1H, д. д, J_{4b3} = 3.7, J_{4b4a} = 16.1, H_b-4); 7.24 (1H, д, J = 7.7, H-5); 7.32 (1H, т, J = 7.7, H-7); 7.48 (1H, д. т, J = 7.7, J₆₈ = 1.5, H-6); 8.02 (1H, д. д, J = 7.7, J₈₆ = 1.5, H-8). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 231 [M]⁺ (68), 188 [M-CH(CH₃)₂]⁺ (25). Найдено, %: С 77.89; Н 9.07; N 6.04. С₁₅H₂₁NO. Вычислено, %: С 77.92; Н 9.09; N 6.06. Выход продуктов рециклизации **6с** 25%, дезалкилирования **4а** 30%.

Выходы продуктов рециклизации и дезалкилирования

Исходная соль	Выход продуктов, %			
	Метиламин		Этиламин	
	рециклизации	дезалкилирования	рециклизации	дезалкилирования
2a	34	15	23	17
	35*	19*		
2b	30	15	25	18
2c	43	10	30	14
	44*	12*		
	43**	10**		
2d	40	15	26	24
2e	29	33	20	43
2f	27	37	24	37
5a	40	20	25	33
	35*	35*		
	8**	51**		
5b	18	50	20	25
5c	7*	62*	–	–

* Реакция проведена при 120 °С.

** Реакция проведена при 160 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. N. Kost, S. P. Gromov, R. S. Sagitullin, *Tetrahedron*, **37**, 3423 (1981).
2. C. H. van der Plas, *Tetrahedron*, **41**, 237 (1985).
3. В. И. Теренин, Е. В. Кабанова, Е. С. Феоктистова, Ю. Г. Бундель, *XTC*, 424 (1989).
4. А. Н. Кост, В. И. Теренин, Л. Г. Юдин, Р. С. Сагитуллин, А. А. Ивкина, *XTC*, 1386 (1979).
5. В. И. Теренин, Е. В. Кабанова, Ю. Г. Бундель, *XTC*, 763 (1991).
6. В. М. Уэли, Т. Р. Гвиндачари, *Органические реакции*, под ред. Р. Адамса, Г. Адкинса, А. Блэйта, А. Копа, Ф. Мак-Грюна, К. Нимана, Г. Снайдера, Изд-во иностр. лит., Москва, 1953, **6**, с. 86.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова,
Москва 119899, Россия
e-mail: vter@org.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 16.03.2005