

А. Н. Пырко

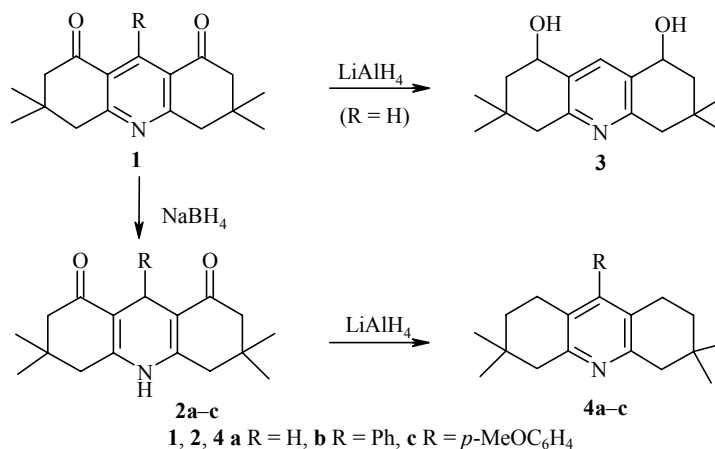
**РЕАКЦИЯ
3,3,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-ДЕКАГИДРОАКРИДИН-1,8-ДИОНОВ С АЛЮМОГИДРИДОМ ЛИТИЯ**

Взаимодействием 3,3,6,6-тетраметил-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроакридин-1,8-диона, его 9-Ph- и 9-*p*-MeOC₆H₄-замещенных производных с алюмогидридом лития получены соответствующие 3,3,6,6-тетраметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридинны. Реакция протекает в кипящем диглиме, а также при комнатной температуре при длительном перемешивании реагирующих компонентов в эфире.

Ключевые слова: декагидроакридин, восстановление алюмогидридом лития.

Взаимодействие 3,5-диацилпиридинов с комплексными гидридами металлов (NaBH₄, LiAlH₄) протекает с восстановлением либо карбонильных функций до спиртовых, либо пиридинового цикла до 1,4-дигидропиридинового [1]. В частности, реакция октагидроакридиндиона **1** (R = H) с NaBH₄ протекает с восстановлением пиридинового цикла и приводит к декагидроакридиндиону **2a** [2], а его взаимодействие с LiAlH₄ приводит к октагидроакридиндиолу **3** [3].

В ряду этих соединений представлялось интересным осуществить восстановление карбонильных функций декагидроакридиндионов **2a–c** алюмогидридом лития. Оказалось, что реакция протекает в кипящем диглиме и приводит к октагидроакридинам **4a–c**. Кроме того, реакцию можно осуществить и при комнатной температуре, что показано нами на примере превращения декагидроакридиндиона **2b** в октагидроакридин **4b**. Восстановление протекает при длительном перемешивании компонентов в эфире.



Спектральные характеристики синтезированных соединений 4а–с

Соединение	ИК спектр, ν , см ⁻¹	УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ)	Спектры ЯМР ¹ H и ¹³ C, δ , м. д. (<i>J</i> , Гц)*
4а	1435, 1460, 1578, 1610, 2930, 2875	210 (3.63), 281 (3.64)	0.98 (12H, с, CH ₃); 1.54 (4H, т, <i>J</i> = 7.0, 2- и 7-CH ₂); 2.62 (4H, с, 4- и 5-CH ₂); 2.73 (4H, т, <i>J</i> = 7.0, 1- и 8-CH ₂); 7.10 (1H, с, 9-H) [25.78 (C ₍₂₎ , C ₍₇₎); 28.72 (CH ₃); 30.63 (C ₍₃₎ , C ₍₆₎); 36.01 (C ₍₁₎ , C ₍₈₎); 46.58 (C ₍₄₎ , C ₍₅₎); 128.20 (C _(8a) , C _(9a)); 137.48 (C ₍₉₎); 154.32 (C _(4a) , C _(10a))]
4б	1440, 1470, 1555, 1572, 2872, 2920	282 (3.71)	0.99 (12H, с, CH ₃); 1.44 (4H, т, <i>J</i> = 7.0, 2- и 7-CH ₂); 2.38 (4H, т, <i>J</i> = 7.0, 1-, 8-H ₂); 2.74 (4H, с, 4- и 5-CH ₂); 7.08 (2H, д, <i>J</i> = 7.0, 8'- и 5'-H); 7.41 (3H, м, 2'-, 4'- и 6'-H) [24.40 (C ₍₂₎ , C ₍₇₎); 28.07 (CH ₃); 29.87 (C ₍₃₎ , C ₍₆₎); 35.56 (C ₍₁₎ , C ₍₈₎); 46.68 (C ₍₅₎ , C ₍₄₎); 125.70 (C _(8a) , C _(9a)); 127.15 (C _(2') , C ₍₆₎); 127.85 (C _(4')); 128.71 (C _(3') , C _(5')); 138.71 (C _(1')); 149.16 (C ₍₉₎); 153.76 (C _(4a) , C _(10a))]
4с	1445, 1520, 1580, 1620, 2875, 2950	222 (4.08), 282 (3.77)	0.98 (12H, с, CH ₃); 1.46 (4H, т, <i>J</i> = 7.0, 2- и 7-CH ₂); 2.35 (4H, т, <i>J</i> = 7.0, 1- и 8-CH ₂); 2.72 (4H, с, 4- и 5-CH ₂); 3.88 (3H, с, OCH ₃); 6.78 (2H, д, <i>J</i> = 8.0, 2'- и 6'-H); 6.90 (2H, д, <i>J</i> = 8.0, 3'- и 5'-H) [24.46 (C ₍₂₎ , C ₍₇₎); 28.02 (CH ₃); 29.62 (C ₍₃₎ , C ₍₆₎); 35.56 (C ₍₁₎ , C ₍₈₎); 46.08 (C ₍₄₎ , C ₍₅₎); 55.20 (OCH ₃); 114.16 (C _(3') , C _(5')); 126.58 (C _(8a) , C _(9a)); 128.95 (C _(2') , C ₍₆₎); 130.62 (C _(1')); 149.47 (C ₍₉₎); 153.56 (C _(4a) , C _(10a)); 158.71 (C _(4'))]

* Спектры ЯМР ¹³C приведены в квадратных скобках.

Структура соединений **4а–с** подтверждена спектральными данными и результатами элементного анализа (таблица). Так, в спектрах ЯМР ¹H имеются синглетный сигнал протонов четырех метильных групп при 0.98, 0.99 и 0.98 м. д., триплетный сигнал метиленовых протонов в положениях 2 и 7 (1.54, 1.44 и 1.46 м. д.) и взаимодействующих с ними метиленовых протонов в положениях 1 и 8 (2.73, 2.38 и 2.36 м. д.), а также синглетный сигнал метиленовых протонов в положениях 4 и 5 (2.62, 2.74 и 2.72 м. д.). В спектрах ЯМР ¹³C возможно однозначное отнесение всех сигналов (таблица).

Следует отметить, что описанное превращение является эффективным способом перехода от продуктов синтеза Ганча к пиридиновым производным, не содержащим кислородных функций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за синтезом и индивидуальностью получаемых соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент эфир–гексан, 1:2, проявление в УФ свете или парами иода. Температуры плавления определены на столике Voetius. ИК спектры записаны на приборе UR-20 в таблетках КВг. УФ спектры сняты на спектрометре Specord M-400 для растворов в этаноле. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны в CDCl_3 на приборе Bruker AC-200 (200 и 50 МГц соответственно). Спектры ЯМР ^{13}C получены с развязкой от протонов.

Декагидроакридиндионы 2a–c получали по методикам работ [2, 4, 5].

3,3,6,6-Тетраметил-9-фенил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин (4b). А. Кипятят 698 мг (2 ммоль) декагидроакридиндиона **2b** в 10 мл безводного диглима с 300 мг (7.9 ммоль) алюмогидрида лития в течение 1.5 ч. После охлаждения в реакционную смесь осторожно добавляют 2 мл воды и 50 мл этанола. Осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают, остаток обрабатывают 20 мл воды, 200 мл эфира и сушат MgSO_4 . После упаривания эфира и кристаллизации остатка из смеси эфир–гексан, 1:1, получают 510 мг (80%) гидроакридина **4b**. Т. пл. 178–180 °С (эфир–гексан). Найдено, %: С 86.61; Н 9.18; N 4.50. $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}$. Вычислено, %: С 86.52; Н 9.09; N 4.39.

3,3,6,6-Тетраметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин (4a) получают аналогично с выходом 330 мг (68%) из 546 мг (2 ммоль) декагидроакридиндиона **2a**. Т. пл. 96–98 °С (эфир–гексан). Найдено, %: С 83.76; Н 10.17; N 5.88. $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}$. Вычислено, %: С 83.95; Н 10.29; N 5.76.

3,3,6,6-Тетраметил-9-(4-метоксифенил)-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин (4c) получают с выходом 565 мг (81%) из 758 мг (2 ммоль) декагидроакридиндиона **2c**. Т. разл. 230–235 °С (этилацетат–гексан). Найдено, %: С 82.36; Н 8.94; N 4.12. $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}$. Вычислено, %: С 82.52; Н 8.88; N 4.01.

Б. Перемешивают 698 мг (2 ммоль) декагидроакридиндиона **2b** в 200 мл сухого эфира с 300 мг (7.9 ммоль) алюмогидрида лития при комнатной температуре в течение 15 ч. Затем осторожно добавляют 0.5 мл воды и перемешивают еще 5 ч. Осторожно добавляют 5 мл воды и реакционную смесь фильтруют через 2 см слой сухого Na_2SO_4 . После упаривания и кристаллизации остатка из смеси эфир–гексан, 1:1, получают 490 мг (77%) гидроакридина **4b**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pyridine and its Derivatives*, Ed. E. Klingsberg, Intersci. Publ., New York, 1962, **3**, 200.
2. Э. И. Станкевич, Г. Я. Ванаг, *Изв. АН ЛатвССР*, 223 (1961).
3. А. Н. Пырко, *ХТС*, 774 (1999).
4. А. А. Бакибаев, В. Д. Филимонов, *ЖОрХ*, **25**, 1579 (1989).
5. Г. Я. Ванаг, Э. И. Станкевич, *ЖОХ*, **30**, 3287 (1960).

Институт биоорганической химии
НАН Беларуси, Минск 220141
e-mail: labst@iboch.bas-net.by

Поступило в редакцию 07.08.2000