

УДК 543.233.322

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ОРТО-АЛКЕНИЛАРИЛАМИНОВ С СОХРАНЕНИЕМ АЛЛИЛЬНОЙ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ ЗАМЕЩЕНИЕМ ПО АМИНОГРУППЕ**© И. Б. Абдрахманов¹, В. М. Шарафутдинов²,
Г. Г. Кутлугильдина^{3*}, А. А. Максютлова³**¹Уфимский институт химии УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

²Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Стерлитамакский филиал

Россия, Республика Башкортостан, 453118 г. Стерлитамак, пр. Октября, 2.

³Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

Тел.: +7 (987) 474 20 54.

*Email: moy_mayl@mail.ru

В настоящей работе показано, что циклизация орто-алкениланилинов, катализируемая кислотами, приводит к образованию азотсодержащих гетероциклических соединений с сохранением аллильной двойной связи. Установлено, что нагревание и обработка избытком полифосфорной кислоты полученных 2-метил-8-(1-метил-2-бутенил)хинолинов способствует их превращению в трициклические соединения. Выявлено, что замещенность ароматического кольца практически не влияет на выходы продуктов, которые составляют 60–67%. Нагреванием 2-(1-метил-2-бутенил)анилина с ацетилацетоном и последующим действием полифосфорной кислоты на реакционную смесь получен 2,4,7,7-тетраметилпергидроциклопент[*f*]хинолин. Отмечается, что в этом случае последовательно протекают две реакции замыкания по бензольному ядру, причем одна из них с изомеризацией алкенильного радикала.

Ключевые слова: орто-алкениланилины, хинолины, трициклические азотсодержащие соединения.

Введение

Ароматические амины, содержащие в орто-положении заместители аллильного типа, являются удобными исходными веществами для получения азотсодержащих гетероциклических соединений [1]. Их циклизацию можно осуществить под действием кислот Льюиса и Бренстеда [2–4], металлокомплексных катализаторов [5–6], при УФ-облучении [3; 7–8] или по реакции с галогенами, преимущественно с йодом [9–10]. Во всех случаях реакция протекает с участием аллильной двойной связи, замыкание цикла происходит или по атому азота, или по атому углерода бензольного ядра.

В настоящей работе нами предпринята попытка осуществить циклизацию орто-алкениланилинов с сохранением двойной связи, что позволило бы получить гетероциклические системы, содержащие реакционноспособное аллильное звено.

Экспериментальная часть

Исходные орто-алкенилариламины синтезировали по известным методикам, физико-химические характеристики соответствуют литературным [13–14].

Спектры ПМР регистрировали на приборе АМ-300 с рабочей частотой 300 и 75 МГц, внутренний стандарт ГМДС. ИК-спектры записаны на приборе UR-20. Элементный анализ выполнен на приборе С-Н-N-Analyzer M-185 В. Контроль за ходом реакции и чистотой продуктов осуществляли на хроматографе Chrom-5 (детектор пламенно-

ионизационный, колонка 1.2 м, SE-30 на хроматоне, газ-носитель – гелий).

Синтез алкенилхинальдинов (2, 7–10).

Смесь, состоящую из 80 ммоль алкениланилина, 7 г (52 ммоль) паральдегида, 4.5 мл концентрированной соляной кислоты, 0.05 г хлорида цинка, нагревали в течение 5 ч при 180 °С. После охлаждения реакционную смесь обработали 10 г 40%-го раствора гидроксида калия, продукты экстрагировали бензолом и высушили над КОН. Алкенилхинальдины выделяли перегонкой при пониженном давлении.

Циклизация хинальдинов 7–10 в ПФК. К 20 г ПФК, приготовленной из 12.5 г P₂O₅ и 7.5 г H₃PO₄, добавили 17 ммоль 8-алкенилхинальдина и нагревали 6 ч при 140 °С и высушивали над КОН. После отгонки растворителя продукт выделяли хроматографированием на колонке с Al₂O₃. Элюент – гексан : бензол в соотношении 5:1.

2,4,7,7-тетраметилпергидроциклопент[*f*]хинолин (16). Смесь 20 г (124 ммоль) соединения (3) и 17 г (125 ммоль) ацетилацетона нагревали 3 ч 105 °С. Продукт (15) выделяли перегонкой в вакууме. К 7.4 г полученного соединения 15 добавляли 74 г ПФК (20 г P₂O₅ + 54 г H₃PO₄) и нагревали 12 ч при 140 °С. Реакционную смесь обрабатывали 40%-ным раствором гидроксида калия и экстрагировали бензолом. Продукт 16 выделяли перегонкой при пониженном давлении.

Обсуждение результатов

Установлено, что нагревание *орто*-алкениланилинов с паральдегидом в присутствии соляной кислоты и хлорида цинка по Дебнеру-Миллеру [11] приводит к алкенилхинальдинам с высокими выходами (схемы 1 и 2).

Полученные 2-метил-8-(1-метил-2-бутенил)хинолины **7-10** нагреванием в избытке полифосфорной кислоты (ПФК) превращены в трициклические соединения (**11-14**) (схема 3). Следует отметить, что наблюдаемая при этом их C-C-циклизация про-

текает с 1,3-метильным сдвигом в алкенильном звене.

Выходы трициклических продуктов **11-14** почти не зависят от замещенности ароматического ядра и составляют 60–67% (табл. 1).

При нагревании соединения **3** с ацетилацетоном с последующей обработкой в ПФК по методу Комбе [12] получено трициклическое производное 2,4-диметилхинолина (схема 4). В этом случае последовательно протекают две реакции замыкания по бензольному кольцу, причем одна из них с изомеризацией алкенильного радикала.

Схема 1

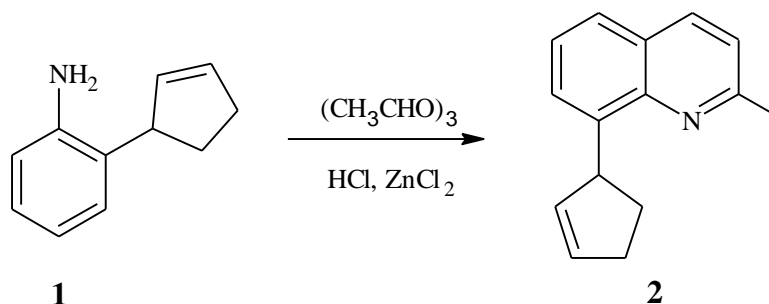
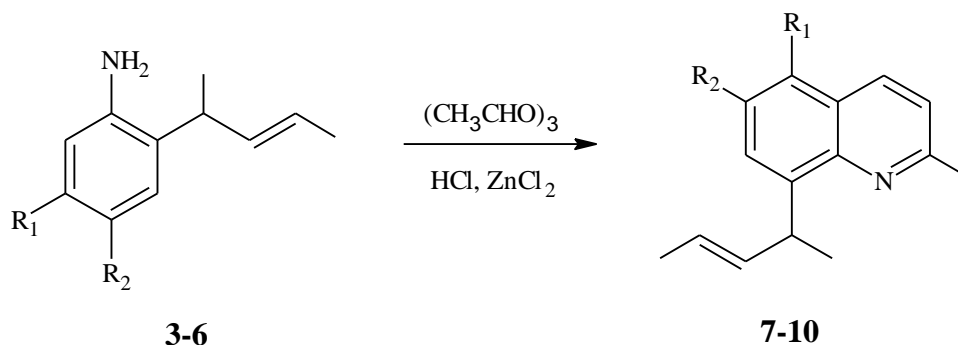
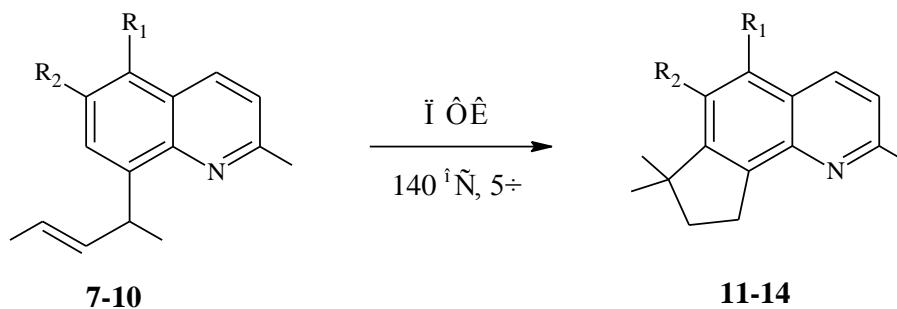


Схема 2



$\text{R} = \text{H}$ (**3**, **7**); $\text{R}_1 = \text{Me}$ (**4**, **8**); $\text{R}_2 = \text{Me}$ (**5**, **9**); $\text{R}_2 = \text{OMe}$ (**6**, **10**)

Схема 3



$\text{R} = \text{H}$ (**11**); $\text{R}_1 = \text{Me}$ (**12**); $\text{R}_2 = \text{Me}$ (**13**); $\text{R}_2 = \text{OMe}$ (**14**)

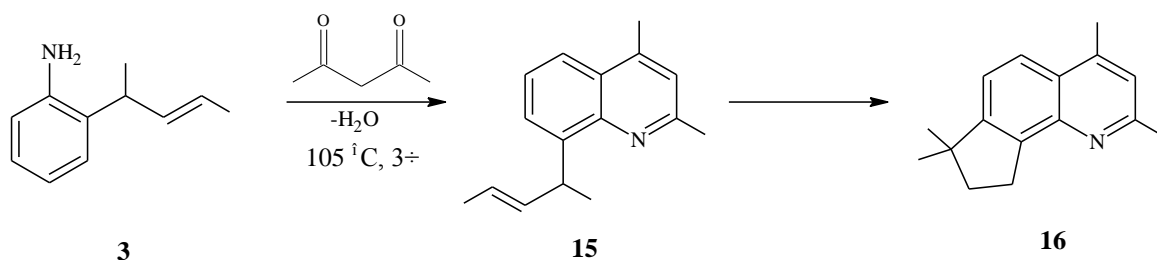


Таблица 1

Выходы, температуры кипения и данные элементного анализа полученных соединений

Соединение	Выход, %	Т _{кип.} , °C (мм. рт. ст)	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
2	79	134(1)	86.03	7.09	6.59	C ₁₅ H ₁₅ N	86.12	7.18	6.70
7	87	135(1)	85.33	8.02	6.58	C ₁₅ H ₁₇ N	85.31	8.06	6.64
8	84	138(1)	85.37	8.48	6.17	C ₁₆ H ₁₉ N	85.33	8.44	6.22
9	85	140(1)	85.42	8.40	6.15	C ₁₆ H ₁₉ N	85.33	8.44	6.22
10	82	134(1)	85.40	8.37	6.19	C ₁₆ H ₁₉ N	85.33	8.44	6.22
11	67	–	85.29	8.10	6.58	C ₁₅ H ₁₇ N	85.31	8.06	6.64
12	60	–	85.38	8.45	6.30	C ₁₆ H ₁₉ N	85.33	8.44	6.22
13	65	–	85.43	8.61	6.17	C ₁₆ H ₁₉ N	85.33	8.44	6.22
14	62	–	79.58	7.71	5.86	C ₁₆ H ₁₉ NO	79.67	7.88	5.81
15	96	132(1)	85.21	8.30	6.15	C ₁₆ H ₁₉ N	85.33	8.44	6.22
16	36	153(2)	85.24	8.38	6.18	C ₁₆ H ₁₉ N	85.33	8.44	6.22

Таблица 2

Спектральные характеристики полученных соединений

Соединение	ИК спектр (ν, см ⁻¹)	Спектр ПМР (δ, м.д.; J, Гц)
2	750, 1500, 1600, 2920, 3040	0.83–2.22 м (4H, 2CH ₂); 2.68 с (3H, CH ₃); 5.10–5.48 м (1H, CH); 5.75–6.00 м (2H, CH=CH); 7.02–7.96 м (5H, Ar)
7	760, 970, 1600, 2970	1.41 д (3H, CH ₃ , J = 7); 1.65 д (3H, CH ₃ , J = 4); 2.70 с (3H, CH ₃); 4.88 м (1H, CH); 5.46–5.85 м (2H, CH=CH); 7.06–7.96 м (5H, Ar)
8	800, 970, 1600, 2970	1.32 д (3H, CH ₃ , J = 7); 1.58 д (3H, CH ₃ , J = 4); 2.33 с (3H, CH ₃); 3.36 с (3H, CH ₃); 4.73–5.02 м (1H, CH); 5.27–5.70 м (2H, CH=CH); 6.76–7.86 м (4H, Ar)
9	970, 1450, 1600, 2950	1.41 д (3H, CH ₃ , J = 7); 1.66 д (3H, CH ₃ , J = 4); 2.46 с (3H, CH ₃); 3.60 с (3H, CH ₃); 4.76–5.05 м (1H, CH); 5.50–5.80 м (2H, CH=CH); 6.70–7.85 м (4H, Ar)
10	980, 1460, 1600, 2930, 2970	1.40 д (3H, CH ₃ , J = 7); 1.63 д (3H, CH ₃ , J = 4); 2.62 с (3H, CH ₃); 4.76–5.06 м (1H, CH); 5.40–5.78 м (2H, CH=CH); 6.66–7.82 м (4H, Ar)
11	840, 1450, 1600, 2850	1.27 с (6H, 2CH ₃); 1.83–2.16 м (4H, 2CH ₂); 2.53 с (3H, CH ₃); 6.90–7.90 м (4H, Ar)
12	800, 1400, 1600, 2950	1.23 с (6H, 2CH ₃); 1.80–2.12 м (4H, 2CH ₂); 2.53 с (3H, CH ₃); 2.60 с (3H, CH ₃); 6.90–7.15 м (2H, Ar); 7.88 с (1H, Ar)
13	750, 970, 1450, 1600, 1920, 2970	1.24 с (6H, 2CH ₃); 1.82–2.13 м (4H, 2CH ₂); 2.55 с (3H, CH ₃); 2.60 с (3H, CH ₃); 6.80–7.16 м (3H, Ar)
14	815, 1120, 1600, 2930, 2970	1.16 с (6H, 2CH ₃); 1.50–1.75 м (4H, 2CH ₂); 2.56 с (3H, CH ₃); 3.73 с (3H, OCH ₃); 6.90–7.33 м (3H, Ar)
15	750, 1280, 1580, 1610, 2960	1.26 д (3H, CH ₃ , J = 7); 1.60 д (3H, CH ₃ , J = 4); 1.73 с (3H, CH ₃); 2.06 с (3H, CH ₃); 3.40–3.83 м (1H, CH); 5.36–5.53 м (2H, CH=CH); 6.90–7.33 м (3H, Ar); 7.80 с (1H, Ar)
16	750, 970, 1450, 1590, 2930, 2970	1.25 с (6H, 2CH ₃); 1.81–2.10 м (4H, 2CH ₂); 2.46 с (3H, CH ₃); 2.52 с (3H, CH ₃); 7.42–7.51 м (2H, Ar); 7.80 с (1H, Ar)

Строение полученных соединений установлено спектральными методами и элементным анализом. В ИК спектрах соединений **2**, **7–10**, **15**, **16** наблюдается исчезновение двух широких полос в области 3300–3500 см⁻¹, присутствующих у исходных аминов (**1**, **3–6**), что свидетельствует о превращении первичной аминогруппы в третичную. Температуры кипения и данные элементного анализа приведены в *табл. 1*, спектральные характеристики представлены в *табл. 2*.

Таким образом, взаимодействие *орто*-алкениланилинов с паральдегидом в присутствии кислот Бренстеда и Льюиса приводит к производным хинолина, которые с ПФК образуют трициклические соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдрахманов И. Б., Мустафин А. Г., Шарафутдинов В. М. Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов. Уфа: Гилем, Башк. энцикл., 2014. С. 168.
2. Schmid M., Hansen H. J., Schmid H. Zinkchloridkatalysierte, thermische Umlagerungen von N-Allyl in C-Allyl-aniline; ladungsinduzierte, aromatische Amino-Claisen-Umlagerungen // *Helv. chim. acta*. 1973. Vol. 56. Issue 1. P. 105–124.
3. Krowicki K., Paillous N., Riviere M., Lattes A. Synthesis of indolines from N-allylarylamines // *J. Heterocycl. Chem.* 1976. Vol. 13. Issue 3. P. 555–560.
4. Абдрахманов И. Б., Шарафутдинов В. М., Мустафин А. Г., Тайчинова А. С., Толстикова Г. А. Взаимодействие 2-(1-метил-2-бутенил)анилинов с полифосфорной кислотой // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1985. №4. С. 839–842.
5. Hegedus L. S., Winton P. M., Varaprath S. Palladium-assisted N-alkylation of indoles : attempted application to polycyclization // *J. Org. Chem.* 1981. Vol. 46. P. 2215–2221.
6. Абдрахманов И. Б., Мустафин А. Г., Толстикова Г. А., Джемилев У. М. Внутримолекулярная каталитическая циклизация замещенных 2-алке-ниланилинов // *Химия гетероцикл. соединений*. 1987. №4. С. 505–507.
7. Koch-Pomeranz U., Hansen H. J., Schmid H. Photochemical cyclization of allylated anisole and N-alkylaniline derivatives // *Helv. chim. acta*. 1975. Vol. 58. №1. P. 178–182.
8. Jolidon S., Hansen H. J. Mechanismus of the photochemical addition of methanol to 2-allylated anilines. // *Helv. Chim. Acta*. 1979. Vol. 62. №8. P. 2581–2612.
9. Гатауллин Р. Р., Миннигулов Ф. Ф., Хакимова Т. А., Кожаква Т. В., Фатыхов А. А., Спирихин Л. В., Абдрахманов И. Б. Циклизация орто-(алкенил)анилинов под действием иода // *Изв. АН-СССР. Сер. хим.* 2001. №3. С. 437–440.
10. Гатауллин Р. Р., Миннигулов Ф. Ф., Фатыхов А. А., Спирихин Л. В., Абдрахманов И. Б. Реакции N- и C-алкениланилинов. II. Галогенциклизация 2-(2-циклоалкен-1-ил)анилинов // *Журн. орг. химии*. 2001. Т. 37. Вып. 9. С. 1357–1363.
11. *Общая органическая химия* / под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. М.: Химия, 1985. Т. 8. С. 201.
12. Халилов И. Н. Синтез и гетероциклизация орто-алкенилариламинов: дис. ... канд. хим. наук. Уфа., 1998. 115 с.
13. Abdrakhmanov I. B., Sharafutdinov V. M., Nigmatullin N. G., Sagitdinov I. A., Tolstikov G. A. Amino-Claisen Rearrangement as a Method of Synthesis of C-substituted Amines. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 1982. Vol. 18. №7. С. 1466–1471.
14. Абдрахманов И. Б., Шарафутдинов В. М., Толстикова Г. А. Амино-кляйзеновская перегруппировка как метод синтеза C-циклоалкениланилинов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1982. №3. С. 2160–2162.

Поступила в редакцию 15.05.2018 г.

**HETEROCYCLIZATION OF ORTO-ALKENYLARYLAMINES
WITH CONSERVATION OF ALLYL DOUBLE BOND
BY AMINO GROUP SUBSTITUTION**

© I. B. Abdrakhmanov¹, V. M. Sharafutdinov², G. G. Kutlugildina^{3*},
A. A. Maksyutova³

¹*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Ufa State Petroleum Technological University, Sterlitamak branch
2 Oktyabrya Avenue, 453118 Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia.*

³*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (987) 474 20 54.

*Email: moy_mayl@mail.ru

Aromatic amines containing substituents of the allylic type in the ortho-position are suitable raw materials for the preparation of nitrogen-containing heterocyclic compounds. Their cyclization can be carried out under the action of Lewis and Brønsted acids, metal complex catalysts, with UV-irradiation, or by reaction with halogens, preferably with iodine. In all cases, the reaction proceeds with the participation of an allylic double bond, the ring closure occurs either at the nitrogen atom or at the carbon atom of the benzene nucleus. The authors of this work attempted to carry out cyclization of ortho-alkenylanilines with preservation of the double bond, which would enable obtaining heterocyclic systems containing the reactive allyl unit. It was found that heating of ortho-alkenylanilines with paraldehyde in the presence of hydrochloric acid and zinc chloride according to Debner-Miller led to production of alkenylquinolines with high yields. The resulting 2-methyl-8-(1-methyl-2-butenyl)quinolines were converted by heating in conditions of excess of polyphosphoric acid to tricyclic compounds. It should be noted that the observed C-C-cyclization proceeds with the 1,3-methyl shift in the alkenyl unit. The yields of tricyclic products were 60–67% and they were almost independent on the substitution of the aromatic nucleus. By heating 2-(1-methyl-2-butenyl) aniline with acetylacetone followed by treatment with polyphosphoric acid, 2,4,7,7-tetramethylperhydrocyclopent[f]quinoline was obtained. In this case, two reactions of closure on the benzene ring proceed sequentially, one of them occurred with the isomerization of the alkenyl radical.

Keywords: ortho-alkenylanilines, quinolines, tricyclic nitrogen-containing compounds.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Abdrakhmanov I. B., Mustafin A. G., Sharafutdinov V. M. Peregrupirovka Klyazena v ryadu aromaticheskikh aminov [Claisen rearrangement in a series of aromatic amines]. Ufa: Gilem, Bashk. entsikl., 2014. Pp. 168.
2. Schmid M., Hansen H. J., Schmid H. *Helv. chim. acta.* 1973. Vol. 56. Issue 1. Pp. 105–124.
3. Krowicki K., Paillous N., Riviere M., Lattes A. J. *Heterocycl. Chem.* 1976. Vol. 13. Issue 3. Pp. 555–560.
4. Abdrakhmanov I. B., Sharafutdinov V. M., Mustafin A. G., Taichinova A. S., Tolstikov G. A. *Izv. AN SSSR. Ser. khim.* 1985. No. 4. Pp. 839–842.
5. Hegedus L. S., Winton P. M., Varaprath S. J. *Org. Chem.* 1981. Vol. 46. Pp. 2215–2221.
6. Abdrakhmanov I. B., Mustafin A. G., Tolstikov G. A., Dzhemilev U. M. *Khimiya geterotsikl. soedinenii.* 1987. No. 4. Pp. 505–507.
7. Koch-Pomeranz U., Hansen H. J., Schmid H. *Helv. chim. acta.* 1975. Vol. 58. No. 1. Pp. 178–182.
8. Jolidon S., Hansen H. J. *Helv. Chim. Acta.* 1979. Vol. 62. No. 8. Pp. 2581–2612.
9. Gataullin R. R., Minnigulov F. F., Khakimova T. A., Kozhakova T. V., Fatykhov A. A., Spirikhin L. V., Abdrakhmanov I. B. *Izv. AN SSSR. Ser. khim.* 2001. No. 3. Pp. 437–440.
10. Gataullin R. R., Minnigulov F. F., Fatykhov A. A., Spirikhin L. V., Abdrakhmanov I. B. *Zhum. org. khimii.* 2001. Vol. 37. No. 9. Pp. 1357–1363.
11. *Obshchaya organicheskaya khimiya* [General organic chemistry]. Ed. D. Barton, W. D. Ollis. Moscow: Khimiya, 1985. Vol. 8. Pp. 201.
12. Khalilov I. N. *Sintez i geterotsiklizatsiya orto-alkenilarilaminov: dis. ... kand. khim. nauk.* Ufa., 1998.
13. Abdrakhmanov I. B., Sharafutdinov V. M., Nigmatullin N. G., Sagitdinov I. A., Tolstikov G. A. Amino-Claisen Rearrangement as a Method of Synthesis of C-substituted Amines. *Russian Journal of Organic Chemistry.* 1982. Vol. 18. No. 7. Pp. 1466–1471.
14. Abdrakhmanov I. B., Sharafutdinov V. M., Tolstikov G. A. *Izv. AN SSSR. Ser. khim.* 1982. No. 3. Pp. 2160–2162.

Received 15.05.2018.