

УДК 547.831.3

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛОПРОПИЛ-АЛЛИЛЬНОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В N-ФОРМИЛ-2,2,5-ТРИМЕТИЛ-4,4-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАН[С]ХИНОЛИНАХ

© 2004 г. Х.С. Шихалиев, Ж.В. Шмырева

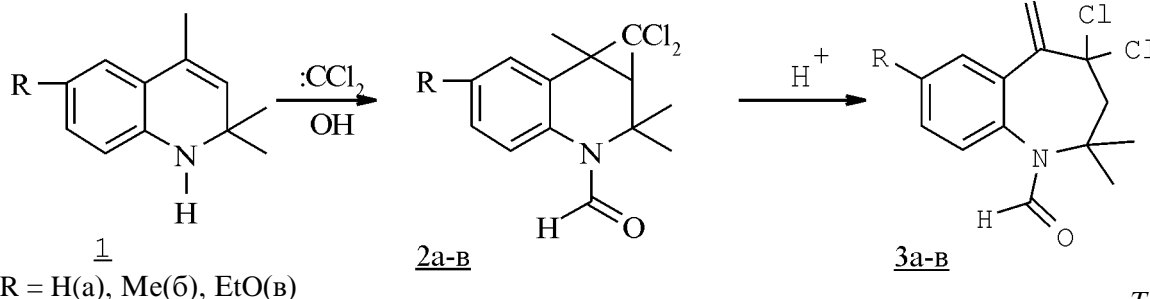
Воронежский государственный университет

Масс-спектрометрически изучена возможность циклопропил-аллильной перегруппировки в N-формил-2,2,5-триметил-4,4-дихлорциклопропан[с]хинолинах.

Циклопропил-аллильная перегруппировка конденсированных дихлорциклопропанов является удобным способом расширения циклов [1]. Нами масс-спектрометрически изучена возможность протекания этой реакции в ряду N-формил-2,2,5-триметил-4,4-дихлорциклопропан[с]хинолинов **2а-в**. Синтез последних осуществлен ранее по реакции циклоприсоединения дихлоркарбена по двойной связи 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина и его производных **1а-в** [2]. Генерирование дихлоркарбена проводили взаимодействием гидроксида натрия с хлороформом в условиях межфазного катализа по методу Макоши [3].

ющиеся со структурой этих соединений. В качестве примера на схемах 1 и 2 приведены пути наиболее вероятной фрагментации под действием электронного удара N-формил-2,2,5-триметил-4,4-дихлорциклопропан[с]хинолина **1а**.

Фрагментация молекулярного ион-радикала соединения **1а** протекает по трём направлениям, два из которых предстали на схеме 1. Обращает на себя внимание тот факт, что максимальная интенсивность (100%), в отличие от исходных 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолинов, наблюдается не для иона $[M-Me]^+$, а для иона с m/e 172. Последний, очевидно, образу-



В этих условиях для незамещенного 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина **1а** и его 6-замещенных **1б,в**, имеющих свободную N-H связь, наряду с гладким $[+2]$ циклоприсоединением дихлоркарбена по двойной связи одновременно происходит формилирование по N-H связи. Теоретически при возможности протекания циклопропил-аллильной перегруппировки N-формил-2,2,5-триметил-4,4-дихлорциклопропан[с]хинолины **2а-в** должны превращаться в 7-R-2,2-диметил-5-метилен-1-формил-2,3,4,5-тетрагидро-1H-1-бензазепины **3а-в**, синтез которых иными методами практически невозможен. Мониторинг такого процесса возможен масс-спектрометрически под действием электронного удара.

В масс-спектрах соединений **1а-в** (табл. 1) наблюдаются пики молекулярных ионов, согласо-

Таблица 1
Масс-спектры 2,2,5-триметил-4,4-дихлорциклопропан[с]хинолинов **1а-в**

Соединение	m/e ($I_{\text{отн}}$, %)
58а	283 ($[M]^+$, 28), 268 (14), 248 (42), 240 (11), 220 (18), 212 (12), 205 (14), 204 (12), 184 (53), 173 (65), 172 (100), 169 (40), 168 (36), 158 (38), 144 (62), 117 (42), 103 (8)
58б	297 ($[M]^+$, 30), 282 (17), 262 (40), 254 (11), 234 (15), 236 (16), 219 (18), 218 (10), 198 (50), 187 (60), 186 (100), 183 (42), 182 (26), 172 (34), 158 (67), 131 (40), 117 (13)
58г	297 ($[M]^+$, 25), 282 (28), 268 (18), 248 (46), 240 (14), 220 (15), 212 (10), 205 (13), 204 (16), 184 (55), 173 (100), 172 (20), 169 (36), 168 (32), 158 (35), 144 (65), 117 (44), 103 (15)

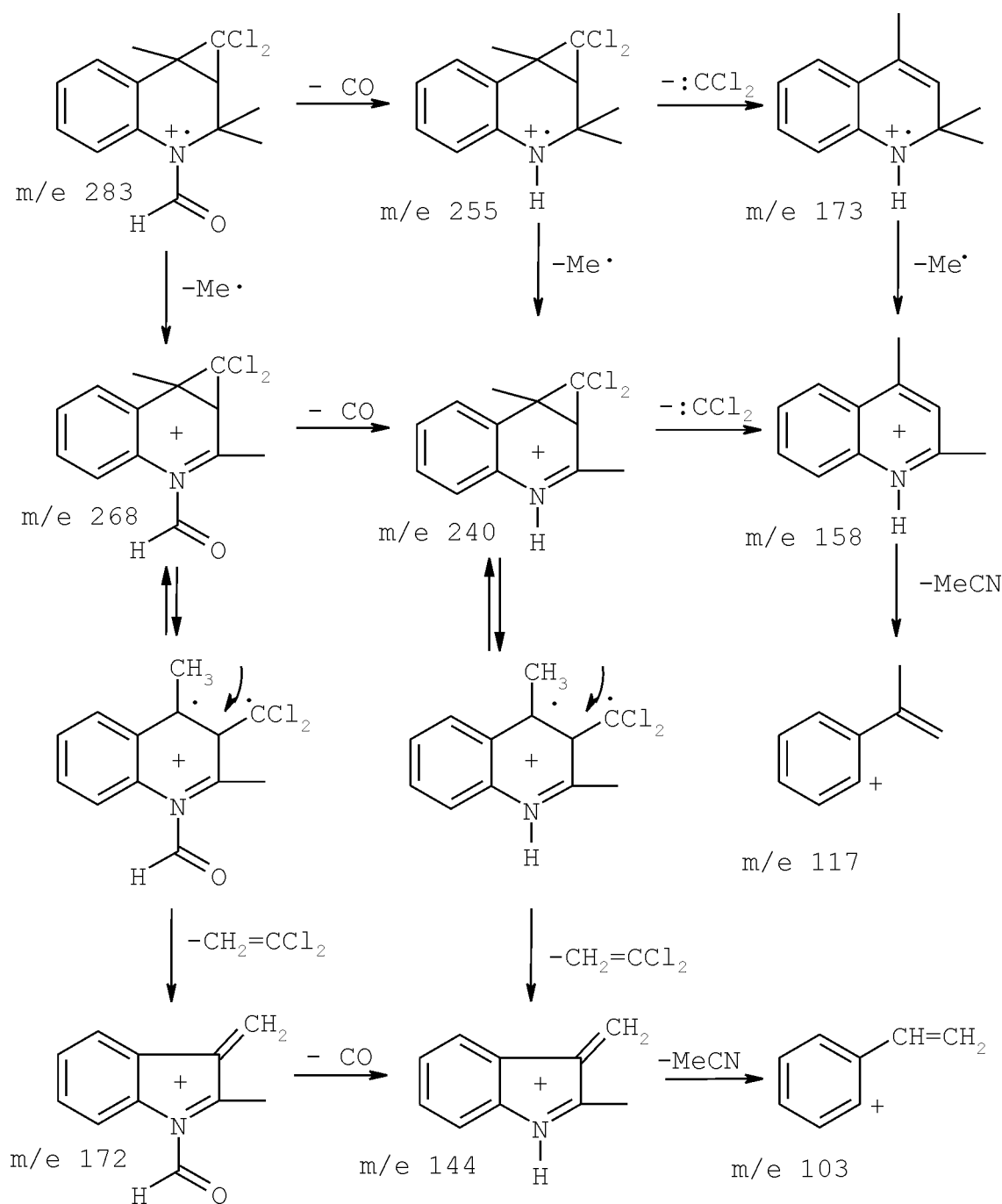


Схема 1

ется в результате последовательного элиминирования из молекулярного иона метильного радикала и нейтрального дихлорэтана с образованием очень стабильного катиона индола. Указанная структура этого катиона подтверждается наличием в масс-спектре пика иона с m/e 144, образующегося в результате выброса молекулы CO из него. Катион индола с m/e 144 может образовываться также путём последовательного элиминирования из молекулярного иона молекулы CO, метила и дихлорэтана.

Альтернативным путём фрагментации высоконапряженного ион-радикала с m/e 255 является выброс дихлоркарбена с образованием ион-радикала исходного 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина с m/e 173. Образование последнего подтверждается наличием в масс-спектре характерного для всех 2,2,4-триметилгидрохинолинов [4] иона $[M-Me]^+$ с m/e 158, соответствующего стабильному катиону 2,4-диметилхинолина. Фрагментация последнего, как и катиона 3-метилен-2-метилиндола с m/e 144, протекает по обычной для азотсо-

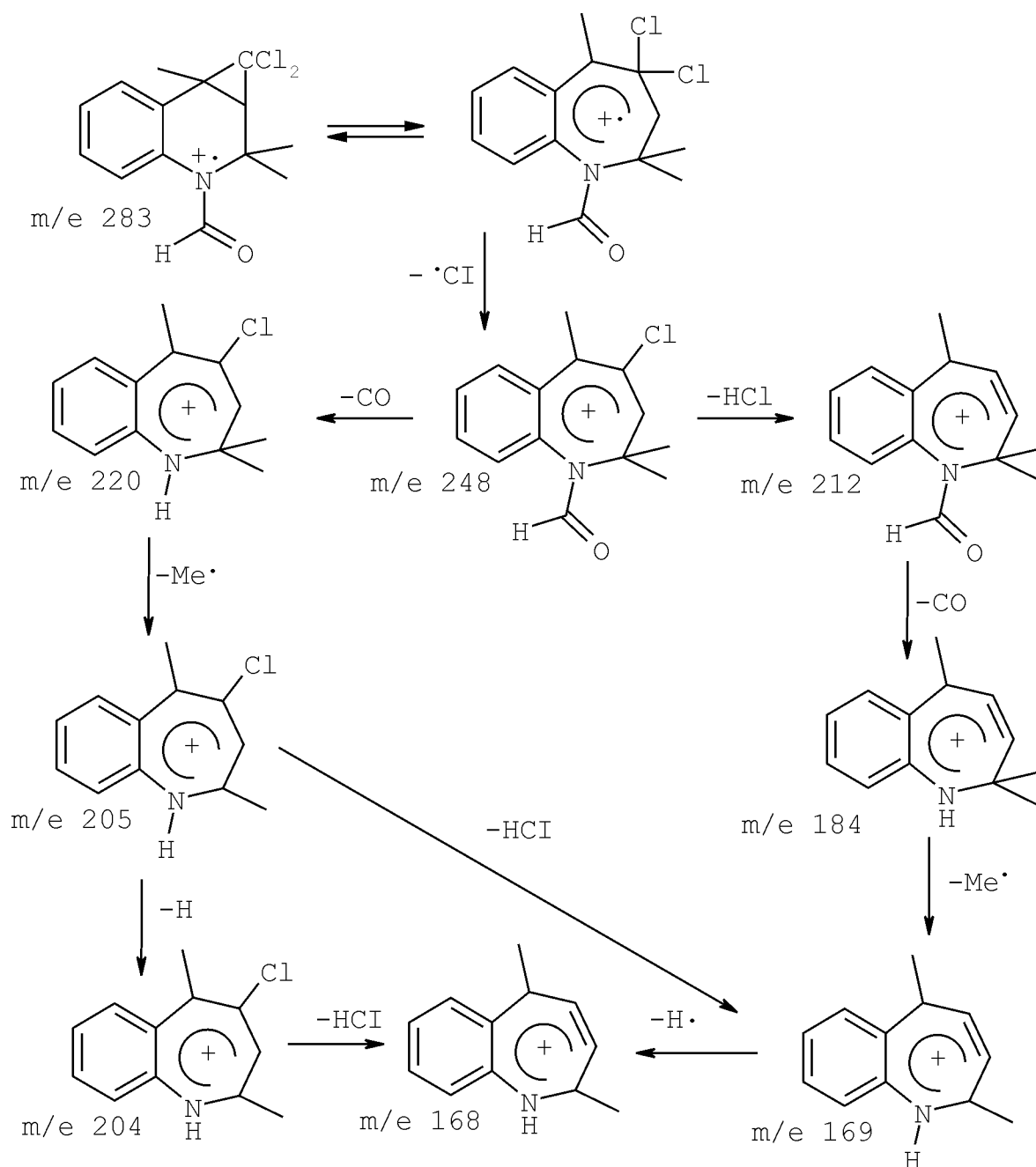


Схема 2

державших гетероциклических соединений схеме [5] с выбросом нейтральной молекулы ацетонитрила.

На схеме 2 показан третий путь фрагментации молекулярного иона соединения **1a**. Этот путь может быть связан только с циклопропил-аллильной перегруппировкой молекулярного иона с элиминированием атома хлора из переходного состояния. В результате расширения гидропиридинового цикла образуется стабильный катион 1-формил-2,2,5-триметил-4-хлор-1,2-дигидробензоазепина с m/e 248 (42%). Структура этого катиона подтверждается наличием в масс-спектре большой группы пиков осколочных ионов m/e 220,

212, 205, 204, 184, 168, 163, 128 и 127, предшественником которых может быть только ион с бензоазепиновой структурой. Наибольшей интенсивностью из этой группы обладает ион с m/e 184 (48%), который образуется путём последовательного элиминирования из базового иона с m/e 248 молекул HCl и CO.

Таким образом, установлено, что в 1-формил-2,2,5-триметил-4,4-дихлор-циклопропан[с]хинолинах **1a-в** под электронным ударом реализуется три основных направления фрагментации. Два из них связаны с поочередным выбросом метильного радикала и нейтральных молекул CO и дих-

лорэтана с образованием стабильных ионов 2-метил-3-метилениндола. Третий путь фрагментации – циклопропил-аллильная перегруппировка и элиминирование атома хлора с образованием иона 2,2,5-триметил-4-хлор-1,2-дигидробензоазепина, который в свою очередь образует серию осколочных ионов по обычной схеме.

Протекание циклопропил-аллильной перегруппировки в 1-ацил-2,2,5-триметил-4,4-дихлорциклопропан[с]хинолинах **1а-в** под действием электронного удара, позволило нам предположить о возможности протекания этой перегруппировки и химическим путем. Однако, все наши попытки осуществить эту перегруппировку при действии различных кислот (соляной, серной, хлорной и др.) не увенчались успехом из-за сильного осмоления реакционной смеси. Это, очевидно, связано с протекающей в первую очередь реакцией гидролиза 1-ацил-2,2,5-триметил-4,4-дихлорциклопропан[с]хинолинов **1а-в**, предваряющей ряд побочных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью полученных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах Merck UV-254. Масс-спектры

сняты на приборе LKB 9000, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

1-Формил-2,2,5-триметил-4,4-дихлорциклопропан[с]хинолины **1а-в** получались по ранее описанной методике [2].

Циклопропил-аллильную перегруппировку осуществляли взаимодействием 1-формил-2,2,5-триметил-4,4-дихлорциклопропан[с]-хинолинов **1а-в** с соляной, серной или хлорной кислотами различной концентрации при температурах 20-100°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зефирова Н.С., Казимирчик И.Б., Лукин К.А.* Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М.: Наука.- 1985.- С. 152.
2. *Шмырева Ж.В., Шихалиев Х.С., Шапиро А.Б., Залукаев Л.П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим.- 1988.- № 5.- С. 1413-1415.
3. *Макоша М., Федорыньски М.* // ЖВХО. – 1979.-Т. 24.-№ 5. С. 466-474.
4. *Иванов Ю.А., Чернышева Т.Н., Покровская И.Е., Зайченко Н.Л.* // Изв. АН СССР. Сер. хим.- 1981.- № 3.- С. 628-633.
5. *Тахистов В.В.* Органическая масс-спектрометрия. Л.: Наука.- 1990.- С. 222.