УДК 547.831.3 + 547.314.2

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ 4-ЭТИНИЛ-4-ОКСИ-2-ФЕНИЛДЕКАГИДРОХИНОЛИНОВ

Жилкибаев О.Т., Шоинбекова С.А.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, e-mail: zhilkibaevoral@mail.ru

Изучена реакция каталитического гидрирования стереоизомерных 4-этинил-4-окси-2-фенилдекагидрохинолинов. Их селективным и исчерпывающим гидрированием получены соответствующие 4-винил- и 4-этил-4-окси-2-фенилдекагидрохинолины. Скорость гидрирования зависит от пространственной ориентации этинильного заместителя: ацетиленовый спирт с экваториальной группой гидрируется почти два раза быстрее, чем его эпимер с аксиально-ориентированным этинилом.

Ключевые слова: декагидрохинолины, гидрирование

CATALYTIC HYDRATION OF STEREOISOMERIC 4-ETHINYL-4-OXY-2-PHENYLDECAHYDROQUINOLINES

Zhilkibayev O.T., Shoinbekova S.A.

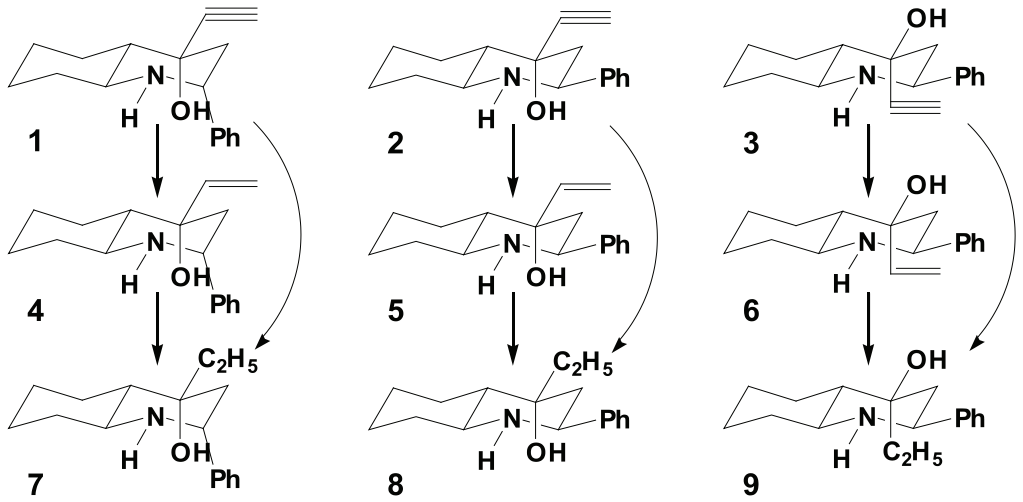
al-Farabi Kazakh National University, Almaty, e-mail: zhilkibaevoral@mail.ru

The reaction of catalytic hydration of stereoisomeric 4-ethinyl-4-oxy-2-phenyldeca-hydroquinolines has been studied. By their selective and complete hydration three have been obtained corresponding 4-vinyl- and 4-ethyl-4-oxy-2-phenyldecahydroquinolines. Hydration velocity depends upon spatial orientation of an ethynyl substituent: acetylene alcohol with an equatorial group is hydrated nearly twice as faster than its epimer with an axial substituent.

Keywords: decahydroquinolines, hydration

Среди производных декагидрохинолина известны лекарственные препараты как алмакаин, димедрохин и др. С целью поиска новых более эффективных препаратов на их основе, изучена реакция гидрирования индивидуальных стереоизомерных ацетиленовых спиртов **1–3**. Последние ранее получены этинилированием *транс*-изомеров 2-фенилдекагидрохинолин-4-она в условиях реакции Фаворского в среде жидкого аммиака [1, 2].

Селективным гидрированием ацетиленовых спиртов **1–3** на смешанном катализаторе (0,25% Pd нанесенном на карбонат кальция) получены соответствующие изомеры 4-винил-4-окси-2-фенилдекагидрохинолина (**4–6**). Исчерпывающее гидрирование тройной связи тех же стереоизомерных ацетиленовых спиртов (**1–3**) в присутствии скелетного никелевого катализатора приводит к соответствующим изомерам 4-этил-4-окси-2-фенилдекагидро-хинолина (**7–9**).



При этом скорость гидрирования зависит от пространственной ориентации этинильного заместителя: так селективное восстановлении стереоизомера **2** с экваториальной этинильной группой протекает почти два раза быстрее, чем его эпимер – **3**. При исчерпывающем гидрировании тех же ацетиленовых спиртов **2** и **3** на 5% палладиевом катализаторе сохраняется та же зависимость скорости реакции от пространственной ориентации этинила при C^5. В то же время, при исчерпываю-

щем гидрировании на скелетном никеле, быстрее гидрируется изомер **3** с аксиальной гидроксильной группой. Контроль над ходом сравниваемых реакций осуществлялся с помощью ГЖХ и ТСХ на окиси алюминия. Физико-химические характеристики и данные их элементного анализа приведены в таблице.

Данные элементного анализа и физико-химические характеристики производных 4-этинил-4-окси-2-фенилдекагидрохинолина (4-9)

Индекс соединения	Выход %	Т. пл. °С	R_f	Найдено/ Вычислено, %			Брутто-формула
				С	Н	N	
4	96,3	92–3	0,62	79,35/79,33	8,98/9,01	5,51/5,44	$C_{17}H_{23}ON$
5	92,7	масло	0,60	79,41/79,33	8,96/9,01	5,41/5,44	$C_{17}H_{23}NO$
6	97,6	98–9	0,43	79,27/79,33	8,87/9,01	5,34/5,44	$C_{17}H_{23}NO$
7	97,8	масло	0,52	78,68/78,71	9,69/9,72	5,39/5,40	$C_{17}H_{25}ON$
8	94,6	86–7	0,54	78,72/78,71	9,75/9,72	5,41/5,40	$C_{17}H_{25}ON$
9	98,3	111–12	0,37	78,68/78,71	9,69/9,72	5,43/5,40	$C_{17}H_{25}ON$

Пространственное строение синтезированных соединений (**5–12**) и их производных установлено нами на основании данных ИК-, ПМР-спектроскопии [2, 3].

Изучение ИК и ПМР спектров полученных спиртов показывает, что каталитическое восстановление соответствующих индивидуальных этинилазабициклодеканолов (**1–3**) осуществляется без изменения конфигурации исходного соединения. На отсутствие тройной связи в виниловых спиртах (**4–6**) указывают химические сдвиги протонов винильной группы в области 5,19–6,32 м.д. В спектрах ПМР этиловых спиртов (**7–9**) в области 0,84–0,92 м.д. наблюдаются сигналы протонов метильной группы, а в области 1,50–1,69 м.д. – сигналы характерные метиленовой группе.

Экспериментальная часть

Стереоизомерные 2-фенил-4-винил-4-оксидекагидрохинолины (**4–6**) были получены из соответствующих 4-этинил-4-оксидекагидрохинолинов (**1–3**) гидрированием на смешанном катализаторе (0,25 % Pd – 2 % $Zn(OH)_2$ – 0.025 $Pb(OH)_2$), нанесенном на карбонат кальция. Растворитель абсолютный этанол (30 мл). Температура опыта – 25 °С. Перед гидрированием катализатор насыщался водородом в течение 1 часа. После поглощения 1 моля водорода гидрирование прекращали, катализатор отфильтровали и многократно промывали этанолом. Фильтрат после удаления растворителя кристаллизовали до постоянной температуры плавления из эфира.

Стереоизомерные 2-фенил-4-этил-4-оксидекагидрохинолины (**7–9**) получали полным каталитическим гидрированием соответствующих ацетиленовых спиртов (**1–3**) в безводном спирте в присутствии 3 %-ного палладиевого катализатора (Pd/C) и скелетного никелевого катализатора. После окончания реакции целевые продукты выделяли, как описано выше.

Выходы и физико-химические характеристики синтезированных 4-винил – и 4-этилпроизводных аминоспиртов (**4–9**) приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жилкибаев О.Т., Пралиев К.Д., Соколов Д.В. Стереохимия азотистых гетероциклов. 71. Стереохимия этинилирования *транс*-изомеров 2-фенил-4-кетодекагидрохинолина // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1987. – № 1. – С. 68–73.

2. Клепикова С.Г., Красномолова Л.П., Агашкин О.В., Жилкибаев О.Т., Пралиев К.Д., Соколов Д.В. Пространственное строение стереоизомеров 2-фенил-4-этинилдекагидрохинолин-4-ола // ХГС – 1986. – № 8. – С. 1107–1110.

3. Demarco P.V., Parkas E., Doddrell D. et al. Pyridine induced solvent shifts in the nuclear magnetic resonance spectra of hydroxylic compounds // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – Vol. 90. – P. 5480–5486.