

Т. П. Глущенко, А. В. Аксенов*, В. И. Гончаров^а

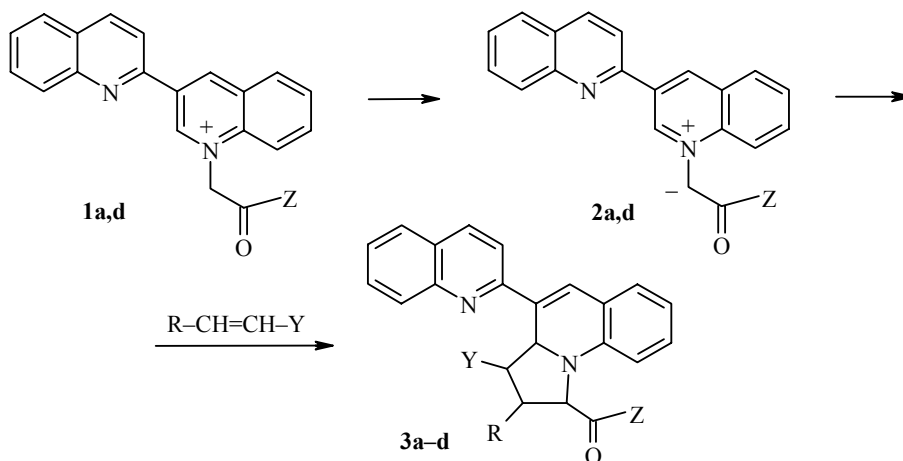
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ 2,3'-БИХИНОЛИНА

25*. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 4-(2-ХИНОЛИНИЛ)ПИРРОЛО[1,2-*a*]ХИНОЛИНОВ
И 4-(2-ХИНОЛИЛ)ИМИДАЗО[1,2-*a*]ХИНОЛИНОВ

Разработан метод синтеза 4-(2-хинолинил)-1,2,3,3*a*-тетрагидропирроло[1,2-*a*]-хинолинов, основанный на реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения α,β -непредельных карбонильных соединений к солям 2,3'-бихинолиния. Их окислением MnO_2 в бензоле получены 4-(2-хинолинил)пирроло[1,2-*a*]хинолины. Показано, что побочным продуктом 1,3-диполярного циклоприсоединения является 7,14-добензоил-6,13-ди(2-хинолил)-6*a*,7,13*a*,14-тетрагидро-7*a*,14*a*-диазадибензо[*a,h*]антрацен. Реакцией солей 1'-фенацил-2,3'-бихинолиния с гидросиламином в уксусной кислоте синтезированы 4-(2-хинолил)имидазо[1,2-*a*]хинолины.

Ключевые слова: 2,3'-бихинолин, бромиды 1'-R-3-(2-хинолил)хинолиния, 7,14-добензоил-6,13-ди(2-хинолил)-6*a*,7,13*a*,14-тетрагидро-7*a*,14*a*-диазадибензо[*a,h*]антрацен, α,β -непредельные карбонильные соединения, 4-(2-хинолил)имидазо[1,2-*a*]хинолины, 4-(2-хинолинил)пирроло[1,2-*a*]хинолины, 4-(2-хинолинил)-1,2,3,3*a*-тетрагидропирроло[1,2-*a*]хинолины, циклизация.

Ранее мы разработали метод синтеза солей 1'-R-2,3'-бихинолиния **1** [2]. Эти соединения использовались в качестве исходных для синтеза различных производных 2,3'-бихинолина: дигидропроизводных [2–6], бихинолонов [7], тионов [8, 9]. В настоящей статье сообщается о синтезе на их основе неизвестных ранее производных 4-(2-хинолинил)пирроло[1,2-*a*]хинолина и 4-(2-хинолил)имидазо[1,2-*a*]хинолина.

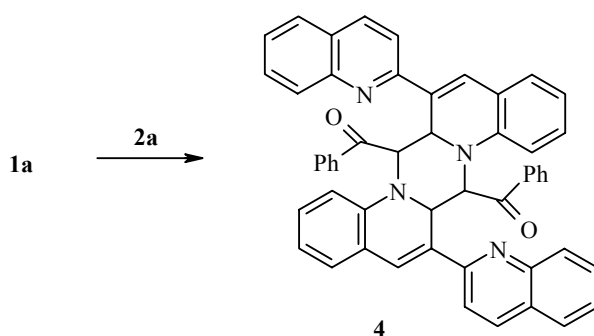


1, 2 a Z = Ph, **d** Z = OEt; **3 a** R = Z = Ph, Y = COPh, **b** R = H, Z = Ph, Y = CN, **c** R = H, Z = OEt, Y = COMe, **d** R = H, Z = OEt, Y = CN

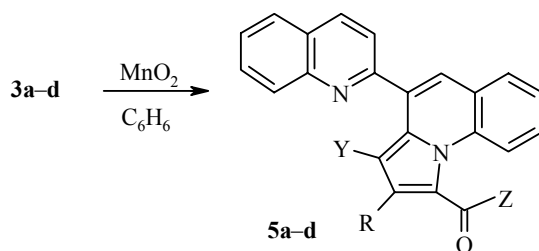
* Сообщение 24 см. [1].

Мы показали, что реакция сопряженных оснований солей **1a,b**, полученных реакцией соответствующих солей с Et_3N в CH_2Cl_2 или с AcONa в AcOH , с α,β -енонами и нитрилами α,β -непредельных карбоновых кислот приводит с выходом 44–82% к 4-(2-хинолинил)-1,2,3,3*a*-тетрагидропирроло[1,2-*a*]хинолинам **3**.

Реакция протекает диастереоспецифично. В спектрах ЯМР ^1H присутствуют сигналы только одного диастереомера, определить конфигурацию которого нам не удалось. В качестве побочного образуется соединение – продукт взаимодействия исходной соли с ее сопряженным основанием. В случае фенацильной соли **1a** его удалось выделить и охарактеризовать.

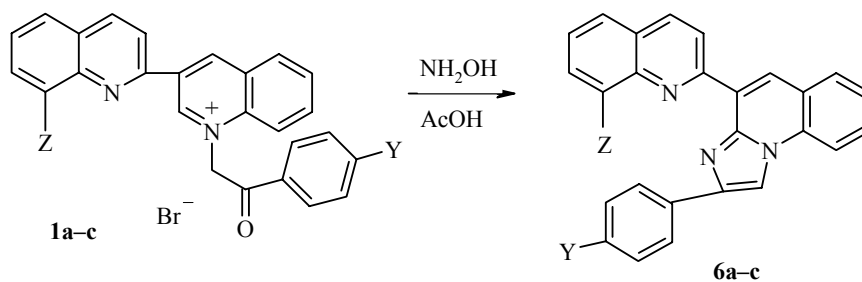


Окислением соединений **3a–d** были получены с количественным выходом неизвестные ранее 4-(2-хинолинил)пирроло[1,2-*a*]хинолины **5a–d**.



3, 5 a R = Z = Ph, Y = COPh, **b** R = H, Z = Ph, Y = CN, **c** R = H, Z = OEt, Y = COMe,
d R = H, Z = OEt, Y = CN

Следующая часть нашей работы была посвящена синтезу ранее неизвестных 4-(2-хинолил)имидазо[1,2-*a*]хинолинов **6a–c** из солей бихинолиния **1a–c**. Мы показали, что эти соединения могут быть получены с количественным выходом реакцией солей **1a–c** с гидроксиламином в AcOH .



1, 6 a Z = Y = H, **b** Z = NO₂, Y = H, **c** Z = NO₂, Y = Cl

Восстановлением нитропроизводных **6b,c** гидразином на никеле Ренея в спирте с количественным выходом были получены амины **7a,b** (см. эксперим. часть).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H записаны на приборе Bruker AM-300 (300 МГц), ЯМР ¹³C – Bruker DRX-500 (75 МГц), внутренний стандарт ТМС. Контроль за протеканием реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли на пластинках Silufol UV-254, система растворителей этилацетат–петролейный эфир, 1 : 1.

Синтез 4-(2-хинолинил)-1,2,3,3a-тетрагидропирроло[1,2-a]хинолинов реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения (общие методики). А. Смесь 2 ммоль соответствующего галогенида 1'-R-3'-(2-хинолил)хинолиния, 2.4 ммоль диполярофила и 0.5 мл триэтиламина в 10 мл хлористого метилена перемешивают 2 ч при ~20 °С, добавляют 30 мл хлороформа, промывают 3 × 20 мл воды, растворитель упаривают. Полученные красно-желтые кристаллы или масло кристаллизуют из бензола или бензола с гексаном. Нерастворимый в бензоле при перекристаллизации остаток представляет собой соединение **4**. Его можно очистить, промывая остаток 2 × 20 мл бензола.

Б. Смесь 2 ммоль соответствующего галогенида 1'-R-3'-(2-хинолил)хинолиния, 2.4 ммоль диполярофила и 0.9 г (5 ммоль) ацетата натрия в 10 мл ледяной уксусной кислоты перемешивают 1 ч при ~20 °С, выливают в 50 мл воды, нейтрализуют 25% раствором аммиака, экстрагируют 3 × 20 мл хлороформа, растворитель упаривают. Полученные красно-желтые кристаллы или масло кристаллизуют из бензола или бензола с гексаном.

1,3-Дибензоил-2-фенил-4-(2-хинолинил)-1,2,3,3a-тетрагидропирроло[1,2-a]-хинолин (3a) получают из бромида 1'-фенацил-3'-(2-хинолил)хинолиния и халкона. По методу А выход 0.95 г (82%), по методу Б – 1.02 г (88%). Т. пл. 187–188 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 4.24 (1H, д, д, J_{1,2} = 9.75, J_{2,3} = 2.2, H-2); 5.35 (1H, д, д, J_{2,3} = 2.2, J_{3,3a} = 5.55, H-3); 6.11 (1H, д, J_{1,2} = 9.75, H-1); 6.19 (1H, д, J_{8,9} = 8.0, H-9); 6.59 (1H, д, д, J_{6,7} = 7.4, J_{7,8} = 7.3, H-7); 6.72 (2H, м, H-8,4 (2-C₆H₅)); 6.88 (1H, д, J_{3,3a} = 5.5, H-3a); 6.95 (1H, д, J_{6,7} = 7.4, H-6); 7.06 (1H, с, H-5); 7.15 (4H, м, H-2,3,5,6 (2-C₆H₅)); 7.2–7.4 (8H, м, H-3,4,5 (1-COC₆H₅), H-2,3,4,5,6 (3-COC₆H₅)); 7.42 (1H, д, д, J_{5',6'} = 8.1, J_{6',7'} = 7.1, H-6'); 7.45 (1H, д, J_{3',4'} = 9.0, H-3'); 7.59 (1H, д, д, J_{6',7'} = 7.1, J_{7',8'} = 8.2, H-7'); 7.66 (1H, д, J_{5',6'} = 8.1, H-5'); 7.75 (1H, д, J_{7',8'} = 8.2, H-8'); 7.78 (2H, д, J = 7.8, H-2,6 (1-COC₆H₅)); 7.82 (1H, д, J_{3',4'} = 9.0, H-4'). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ, м. д.: 48.90 (1C); 56.90 (1C); 64.03 (1C); 68.04 (1C); 109.04 (1C); 116.40 (1C); 116.93 (1C); 117.53 (1C); 119.66

(1C); 126.26 (1C); 126.52 (1C); 126.74 (1C); 126.93 (1C); 127.05 (1C); 127.29 (2C); 127.63 (2C); 127.72 (2C); 127.90 (1C); 128.06 (2C); 128.12 (1C); 128.26 (1C); 128.39 (1C); 128.74 (2C); 129.08 (1C); 130.35 (1C); 131.75 (1C); 132.74 (1C); 135.24 (1C); 135.94 (1C); 136.74 (1C); 143.16 (1C); 146.24 (1C); 154.41 (1C); 198.79 (1C); 200.64 (1C). Найдено, %: С 84.65; Н 5.11; N 4.73. $C_{41}H_{30}N_2O_2$. Вычислено, %: С 84.51; Н 5.19; N 4.81.

3-Циано-1-бензоил-4-(2-хинолил)-1,2,3,3а-тетрагидропирроло[1,2-а]хинолин (3b) получают из бромида 1'-фенацил-3'-(2-хинолил)хинолиния и акрилонитрила. По методу А выход 0.62 г (72%), по методу Б – 0.78 г (91%). Т. пл. 252–253 °С (из бензола с гексаном). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.34 (1H, д. д. д, $J_{gem} = 13.3$, $J_{2Ha3} = 7.45$, $J_{2Ha1} = 9.0$, 2-СН a Н b); 2.87 (2H, д. д. д, $J_{gem} = 13.3$, $J_{2Hb3} = 6.8$, $J_{2Hb1} = 7.75$, 2-СН a Н b); 4.58 (1H, д. д. д, $J_{2Ha3} = 7.45$, $J_{2Hb3} = 6.8$, $J_{3,3a} = 4.3$, Н-3); 5.56 (1H, д, $J_{3,3a} = 4.3$, Н-3а); 5.74 (1H, д. д, $J_{2Ha1} = 9.0$, $J_{2Hb-1} = 7.75$, Н-1); 6.18 (1H, д, $J_{8,9} = 7.8$, Н-9); 6.65 (1H, д. д, $J_{7,8} = 7.4$, $J_{6,7} = 7.5$, Н-7); 7.05 (1H, д. д, $J_{7,8} = 7.4$, $J_{8,9} = 7.8$, Н-8); 7.21 (1H, д, $J_{6,7} = 7.5$, Н-6); 7.59 (1H, д. д, $J_{5,6} = 7.8$, $J_{6,7} = 7.7$, Н-6'); 7.63 (2H, т, $J = 7.8$, Н-3,5 (C $_6$ H $_5$)); 7.74 (2H, м, Н-7',4 (C $_6$ H $_5$)); 7.76 (1H, с, Н-5); 7.96 (1H, д, $J_{5,6} = 7.8$, Н-5'); 7.99 (3H, д, $J_{7,8} = 8.1$, Н-8'); 8.13 (1H, д, $J_{3,4} = 8.7$, Н-3'); 8.19 (2H, д, $J = 7.8$, Н-2,6 (C $_6$ H $_5$)); 8.37 (1H, д, $J_{3,4} = 8.7$, Н-4). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 31.64 (1C); 35.71 (1C); 60.92 (1C); 62.93 (1C); 109.71 (1C); 117.14 (1C); 117.53 (1C); 119.51 (1C); 120.44 (1C); 126.39 (1C); 126.73 (1C); 127.57 (1C); 128.61 (2C); 128.73 (1C); 128.79 (1C); 128.96 (2C); 129.33 (1C); 129.59 (1C); 129.75 (1C); 130.87 (1C); 133.85 (1C); 134.16 (1C); 136.04 (1C); 142.50 (1C); 146.81 (1C); 154.39 (1C); 197.72 (1C). Найдено, %: С 81.61; Н 4.89; N 9.77. $C_{29}H_{21}N_3O$. Вычислено, %: С 81.48; Н 4.95; N 9.83.

3-Ацетил-1-этоксикарбонил-4-(2-хинолил)-1,2,3,3а-тетрагидропирроло[1,2-а]хинолин (3с) получают из иодида 1'-(2-этокси-2-оксоэтил)-3'-(2-хинолил)хинолиния и метилвинилкетона. По методу А выход 0.47 г (57%), по методу Б – 0.71 г (86%). Т. пл. 143–144 °С (из бензола с гексаном). Спектр ЯМР 1H (CDCl $_3$), δ , м. д. (J , Гц): 1.27 (3H, т, $J = 7.2$, СН $_2$ СН $_3$); 1.59 (3H, с, СН $_3$); 2.09 (2H, д. д. д, $J_{gem} = 13.35$, $J_{2Ha3} = 6.8$, $J_{2Ha1} = 7.7$, 2-СН a Н b); 2.39 (2H, д. д. д, $J_{gem} = 13.35$, $J_{2Hb3} = 7.5$, $J_{2Hb1} = 9.0$, 2-СН a Н b); 4.22 (2H, т, $J = 7.2$, СН $_2$ СН $_3$); 4.28 (1H, д. д. д, $J_{2Ha3} = 6.8$, $J_{2Hb3} = 7.5$, $J_{3,3a} = 4.3$, Н-3); 4.48 (1H, д. д, $J_{2Ha1} = 7.7$, $J_{2Hb1} = 9.0$, Н-1); 5.68 (1H, д, $J_{3,3a} = 4.3$, Н-3а); 6.27 (1H, д, $J_{8,9} = 7.8$, Н-9); 6.58 (1H, д. д, $J_{7,8} = 7.4$, $J_{6,7} = 7.5$, Н-7); 7.07 (1H, д. д, $J_{7,8} = 7.4$, $J_{8,9} = 7.8$, Н-8); 7.09 (1H, д, $J_{6,7} = 7.5$, Н-6); 7.58 (1H, с, Н-5); 7.59 (1H, д. д, $J_{5,6} = 7.8$, $J_{6,7} = 7.7$, Н-6'); 7.79 (1H, д. д, $J_{6,7} = 7.7$, $J_{7,8} = 8.2$, Н-7'); 7.98 (1H, д, $J_{5,6} = 7.8$, Н-5'); 8.02 (1H, д, $J_{7,8} = 8.2$, Н-8'); 8.10 (1H, д, $J_{3,4} = 8.7$, Н-3'); 8.38 (1H, д, $J_{3,4} = 8.7$, Н-4'). Найдено, %: С 75.82; Н 5.81; N 6.77. $C_{26}H_{24}N_2O_3$. Вычислено, %: С 75.71; Н 5.86; N 6.79.

3-Циано-1-этоксикарбонил-4-(2-хинолил)-1,2,3,3а-тетрагидропирроло[1,2-а]хинолин (3d) получают из иодида 1'-(2-этокси-2-оксоэтил)-3'-(2-хинолил)хинолиния и акрилонитрила. По методу А выход 0.54 г (68%), по методу Б – 0.7 г (89%). Т. пл. 178–179 °С (из бензола с гексаном). Спектр ЯМР 1H (CDCl $_3$), δ , м. д. (J , Гц): 1.35 (3H, т, $J = 7.2$, СН $_2$ СН $_3$); 2.49 (1H, д. д. д, $J_{gem} = 13.3$, $J_{2Ha3} = 7.45$, $J_{2Ha1} = 9.0$, 2-СН a Н b); 2.71 (1H, д. д. д, $J_{gem} = 13.3$, $J_{2Hb3} = 6.8$, $J_{2Hb1} = 7.75$, 2-СН a Н b); 4.29 (2H, к, $J = 7.2$, СН $_2$ СН $_3$); 4.58 (1H, д. д. д, $J_{2Ha3} = 7.45$, $J_{2Hb3} = 6.8$, $J_{3,3a} = 4.3$, Н-3); 4.59 (1H, д. д, $J_{2Ha1} = 9.0$, $J_{2Hb1} = 7.75$, Н-1); 5.78 (1H, д, $J_{3,3a} = 4.3$, Н-3а); 6.39 (1H, д, $J_{8,9} = 7.8$, Н-9); 6.71 (1H, д. д, $J_{7,8} = 7.4$, $J_{6,7} = 7.5$, Н-7); 7.11 (1H, д. д, $J_{6,8} = 1.6$, $J_{6,7} = 7.5$, Н-6); 7.15 (1H, д. д, $J_{7,8} = 7.4$, $J_{8,9} = 7.8$, Н-8); 7.40 (1H, с, Н-5); 7.52 (1H, д. д, $J_{5,6} = 7.8$, $J_{6,7} = 7.7$, Н-6'); 7.72 (1H, д. д, $J_{6,7} = 7.7$, $J_{7,8} = 8.1$, Н-7'); 7.75 (1H, д, $J_{5,6} = 7.8$, Н-5'); 7.88 (1H, д, $J_{3,4} = 8.7$, Н-3'); 7.97 (3H, д, $J_{7,8} = 8.1$, Н-8'); 8.14 (1H, д, $J_{3,4} = 8.7$, Н-4'). Найдено, %: С 76.06; Н 5.30; N 10.57. $C_{25}H_{21}N_3O_2$. Вычислено, %: С 75.93; Н 5.35; N 10.63.

7,14-Дибензоил-6,13-ди(2-хинолил)-6а,7,13а,14-тетрагидро-7а,14а-диазадобензо- [a,h]антрацен (4) получают в качестве побочного продукта реакции бромида 1'-фенацил-3'-(2-хинолил)хинолиния и акрилонитрила, по методу А выход 031 г (21%). Т. пл. 294–296 °С (из спирта). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 6.39 (2H, д, J = 3.65, H-6a,13a); 6.60 (2H, д, J = 3.65, H-7,14); 6.81 (2H, д, д, J_{3(10),4(11)} = 7.8, J_{2(9),3(10)} = 7.3, H-3,10); 7.05 (6H, м, H-3,5 (C₆H₅), H-2,10); 7.26 (2H, с, H-5,12); 7.29 (2H, д, J_{3(10),4(11)} = 7.8, H-4,11); 7.36 (2H, д, д, J_{2(9),3(10)} = 7.3, J_{1(8),2(9)} = 8.0, H-1,9); 7.47 (2H, т, J = 6.7, H-4 (C₆H₅)); 7.62 (6H, м, H-2,6 (C₆H₅), H-6'); 7.84 (2H, д, J_{5',6'} = 7.8, H-5'); 7.93 (2H, д, д, J_{6',7'} = 7.2, J_{7',8'} = 8.1, H-7'); 7.98 (2H, д, J_{7',8'} = 8.1, H-8'); 8.23 (2H, д, J_{3',4'} = 8.45, H-3'); 8.29 (2H, д, J_{3',4'} = 8.45, H-4'). Найдено, %: С 83.55; Н 4.81; N 7.39. C₅₂H₃₆N₄O₂. Вычислено, %: С 83.40; Н 4.85; N 7.48.

Синтез 4-(2-хинолинил)пирроло[1,2-а]хинолинов 5а-d (общая методика). Смесь 1 ммоль соответствующего 4-(2-хинолинил)-1,2,3,3а-тетрагидропирроло-[1,2-а]хинолина и 0.44 г (5 ммоль) активированного MnO₂ в 15 мл бензола кипятят, контролируя реакцию по ТСХ (~3 ч), не охлаждая, фильтруют, осадок промывают 2 × 10 мл горячего бензола, полученные растворы объединяют, упаривают.

1,3-Дибензоил-2-фенил-4-(2-хинолил)пирроло[1,2-а]хинолин (5а). Выход 0.56 г (количественный). Т. пл. 196–197 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 6.9 (5H, м, 2-C₆H₅); 7.15 (5H, м, H-3,5 (1-COC₆H₅), H-3,4,5 (3-COC₆H₅)); 7.23 (2H, д, J = 7.65, H-2,6 (3-COC₆H₅)); 7.36 (3H, м, H-7,8,6'); 7.46 (4H, м, H-7',2,4,6 (1-COC₆H₅)); 7.53 (1H, с, H-5); 7.66 (1H, д, J_{6,7} = 7.5, H-6); 7.69 (1H, д, J_{8,9} = 7.8, H-9); 7.76 (1H, д, J_{5',6'} = 7.8, H-5'); 8.78 (3H, д, J_{7',8'} = 8.1, H-8'); 7.82 (1H, д, J_{3',4'} = 8.45, H-3'); 8.97 (1H, д, J_{3',4'} = 8.45, H-4'). Найдено, %: С 85.22; Н 4.48; N 4.77. C₄₁H₂₆N₂O₂. Вычислено, %: С 85.10; Н 4.53; N 4.84.

3-Циано-1-бензоил-4-(2-хинолил)пирроло[1,2-а]хинолин (5b). Выход 0.4 г (количественный). Т. пл. 236–238 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 7.15 (3H, м, H-3,4,5 (C₆H₅)); 7.46 (2H, д, J = 6.8, H-2,6 (C₆H₅)); 7.54 (1H, д, д, J_{7,8} = 7.4, J_{6,7} = 7.5, H-7); 7.63 (1H, д, д, J_{5',6'} = 7.8, J_{6,7} = 7.7, H-6'); 7.68 (1H, д, д, J_{7,8} = 7.4, J_{8,9} = 7.8, H-8); 7.74 (1H, д, J_{6,7} = 7.5, H-6); 7.81 (1H, с, H-2); 7.83 (1H, д, д, J_{6,7} = 7.7, J_{7,8'} = 8.0, H-7'); 7.85 (1H, с, H-5); 7.88 (1H, д, J_{8,9} = 7.8, H-9); 7.93 (1H, д, J_{5',6'} = 7.8, H-5'); 8.22 (1H, д, J_{7,8'} = 8.0, H-8'); 8.32 (1H, д, J_{3',4'} = 8.8, H-3'); 8.39 (1H, д, J_{3',4'} = 8.8, H-4'). Найдено, %: С 82.36; Н 3.99; N 9.87. C₂₉H₁₇N₃O. Вычислено, %: С 82.25; Н 4.05; N 9.92.

3-Ацетил-1-этоксикарбонил-4-(2-хинолил)пирроло[1,2-а]хинолин (5с). Выход 0.4 г (количественный). Т. пл. 185–186 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 1.34 (3H, т, J = 7.1, CH₂CH₃); 4.42 (2H, к, J = 7.1, CH₂CH₃); 1.63 (3H, с, COCH₃); 7.55 (1H, д, д, J_{7,8} = 7.4, J_{6,7} = 7.48, H-7); 7.63 (1H, д, д, J_{5',6'} = 7.8, J_{6,7} = 7.7, H-6'); 7.68 (1H, д, д, J_{7,8} = 7.4, J_{8,9} = 7.8, H-8); 7.76 (1H, д, J_{6,7} = 7.5, H-6); 7.79 (1H, с, H-2); 7.81 (1H, д, д, J_{6,7} = 7.7, J_{7,8'} = 8.0, H-7'); 7.82 (1H, с, H-5); 7.88 (1H, д, J_{8,9} = 7.8, H-9); 7.92 (1H, д, J_{5',6'} = 7.8, H-5'); 8.22 (3H, д, J_{7,8'} = 8.0, H-8'); 8.37 (1H, д, J_{3',4'} = 8.7, H-3'); 8.32 (1H, д, J_{3',4'} = 8.7, H-4'). Найдено, %: С 76.57; Н 4.89; N 6.85. C₂₆H₂₀N₂O₃. Вычислено, %: С 76.46; Н 4.94; N 6.86.

3-Циано-1-этоксикарбонил-4-(2'-хинолил)пирроло[1,2-а]хинолин (5d). Выход 0.57 г (количественный). Т. пл. 219–220 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 1.43 (3H, т, J = 7.2, CH₂CH₃); 4.48 (2H, к, J = 7.2, CH₂CH₃); 7.55 (1H, д, д, J_{7,8} = 7.4, J_{6,7} = 7.5, H-7); 7.63 (1H, д, д, J_{5',6'} = 7.8, J_{6,7} = 7.7, H-6'); 7.68 (1H, д, д, J_{7,8} = 7.4, J_{8,9} = 7.8, H-8); 7.76 (1H, д, J_{6,7} = 7.5, H-6); 7.79 (1H, с, H-2); 7.81 (1H, д, д, J_{6,7} = 7.7, J_{7,8'} = 8.0, H-7'); 7.82 (1H, с, H-5); 7.88 (1H, д, J_{8,9} = 7.8, H-9); 7.92 (1H, д, J_{5',6'} = 7.8, H-5'); 8.22 (1H, д, J_{7,8'} = 8.0, H-8'); 8.37 (1H, д, J_{3',4'} = 8.7, H-3'); 8.38 (1H, д, J_{3',4'} = 8.7, H-4'). Найдено, %: С 76.83; Н 4.33; N 10.69. C₂₅H₁₇N₃O₂. Вычислено, %: С 76.71; Н 4.38; N 10.73.

Синтез 4-(2-хинолил)имидазо[1,2-*a*]хинолинов ба-с (общая методика). Смесь 1 ммоль соответствующей соли **1а-с**, 0.139 г (2 ммоль) гидрохлорида гидр-оксиламина и 0.25 г (3 ммоль) ацетата натрия в 10 мл уксусной кислоты пере-мешивают 3 ч при 55–60 °С, охлаждают, выливают в 50 мл воды, нейтрализуют раствором аммиака. Выпавший осадок отфильтровывают.

2-Фенил-4-(2'-хинолил)имидазо[1,2-*a*]хинолин (6а). Выход 0.36 г (количественный). Т. пл. 137–138 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹Н (ДМФА-*d*₇), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.39 (1Н, т, *J* = 7.6, Н-4 (C₆H₅)); 7.55 (2Н, д, д, *J* = 7.6, *J* = 7.4, Н-3,5 (C₆H₅)); 7.65 (1Н, д, д, *J*_{6,7} = 10.9, *J*_{7,8} = 7.0, Н-7); 7.70 (1Н, д, д, *J*_{6,7} = 6.6, *J*_{7,8} = 8.1, Н-7'); 7.86 (1Н, д, д, *J*_{8,9} = 8.5, *J*_{7,8} = 7.0, Н-8); 7.88 (1Н, д, д, *J*_{6,7} = 6.6, *J*_{5,6} = 8.2, Н-6); 8.13 (1Н, д, *J*_{7,8} = 8.1, Н-8'); 8.23 (1Н, д, *J*_{5,6} = 8.2, Н-5'); 8.25 (2Н, д, *J* = 7.4, Н-2,6 (C₆H₅)); 8.28 (1Н, д, *J*_{6,7} = 10.9, Н-6); 8.55 (1Н, д, *J*_{8,9} = 8.5, Н-9); 8.65 (1Н, д, *J*_{3,4} = 8.55, Н-4'); 8.87 (1Н, с, Н-5); 9.43 (1Н, с, Н-1); 9.53 (1Н, д, *J*_{3,4} = 8.55, Н-3'). Найдено, %: С 84.18; Н 4.58; N 11.24. С₂₆Н₁₇N₃. Вычислено, %: С 84.07; Н 4.62; N 11.31.

2-Фенил-4-(8-нитро-2-хинолил)имидазо[1,2-*a*]хинолин (6б). Выход 0.41 г (количественный). Т. пл. 235–237 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.37 (1Н, т, *J* = 7.6, Н-4 (C₆H₅)); 7.51 (2Н, д, д, *J* = 7.6, *J* = 7.4, Н-3,5 (C₆H₅)); 7.61 (1Н, д, д, *J*_{6,7} = 10.7, *J*_{7,8} = 7.0, Н-7); 7.80 (1Н, д, д, *J*_{6,7} = 7.4, *J*_{5,6} = 8.2, Н-6'); 7.86 (1Н, д, д, *J*_{8,9} = 8.5, *J*_{7,8} = 7.0, Н-8); 8.14 (2Н, д, *J* = 7.4, Н-2,6 (C₆H₅)); 8.18 (1Н, д, *J*_{6,7} = 10.7, Н-6); 8.35 (1Н, д, *J*_{5,6} = 8.2, Н-5'); 8.37 (1Н, д, *J*_{6,7} = 7.4, Н-7'); 8.45 (1Н, д, *J*_{8,9} = 8.5, Н-9); 8.57 (1Н, с, Н-5); 8.80 (1Н, д, *J*_{3,4} = 8.55, Н-4'); 9.34 (1Н, с, Н-1); 9.54 (1Н, д, *J*_{3,4} = 8.55, Н-3'). Найдено, %: С 75.18; Н 3.79; N 13.41. С₂₆Н₁₆N₄O₂. Вычислено, %: С 74.99; Н 3.87; N 13.45.

2-(4-Хлорфенил)-4-(8-нитро-2-хинолил)имидазо[1,2-*a*]хинолин (6с). Выход 0.44 г (количественный). Т. пл. 152–153 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.56 (2Н, д, *J* = 7.9, Н-3,5 (Ar)); 7.62 (1Н, д, д, *J*_{6,7} = 10.7, *J*_{7,8} = 7.0, Н-7); 7.81 (1Н, д, д, *J*_{6,7} = 7.4, *J*_{5,6} = 8.2, Н-6'); 7.86 (1Н, д, д, *J*_{8,9} = 8.5, *J*_{7,8} = 7.0, Н-8); 8.18 (1Н, д, *J*_{6,7} = 10.7, Н-6); 8.24 (2Н, д, *J* = 7.9, Н-2,6 (Ar)); 8.35 (1Н, д, *J*_{5,6} = 8.2, Н-5'); 8.38 (1Н, д, *J*_{6,7} = 7.4, Н-7'); 8.46 (1Н, д, *J*_{8,9} = 8.5, Н-9); 8.57 (1Н, с, Н-5); 8.82 (1Н, д, *J*_{3,4} = 8.55, Н-4'); 9.34 (1Н, с, Н-1); 9.53 (1Н, д, *J*_{3,4} = 8.55, Н-3'). Найдено, %: С 69.41; Н 3.31; N 12.36. С₂₆Н₁₅ClN₄O₂. Вычислено, %: С 69.26; Н 3.35; N 12.43.

Восстановление соединений 6б,с (общая методика). К смеси 1 ммоль соответствующего соединения **6** и 0.5 г никеля Ренея в 50 мл спирта добавляют 0.5 г (10 ммоль) 85% гидразингидрата, перемешивают 3 ч (контроль ТСХ) при 50 °С, фильтруют, спирт упаривают, остаток обрабатывают 50 мл воды и экстрагируют 3 × 30 мл бензола. Растворитель упаривают, получают желто-зеленые кристаллы.

2-Фенил-4-(8-амино-2-хинолил)имидазо[1,2-*a*]хинолин (7а). Выход 0.38 г (количественный). Т. пл. 215–217 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 6.30 (2Н, уш. с, NH₂); 6.91 (1Н, д, д, *J*_{6,7} = 7.6, *J*_{5,7} = 1.0, Н-7'); 7.11 (1Н, д, д, *J*_{5,6} = 7.9, *J*_{5,7} = 1.0, Н-5'); 7.34 (1Н, д, д, *J*_{6,7} = 7.6, *J*_{5,6} = 7.9, Н-6'); 7.37 (1Н, т, *J* = 7.6, Н-4 (C₆H₅)); 7.53 (2Н, д, д, *J* = 7.6, *J* = 7.3, Н-3,5 (C₆H₅)); 7.63 (1Н, д, д, *J*_{6,7} = 10.9, *J*_{7,8} = 7.0, Н-7); 7.82 (1Н, д, д, *J*_{8,9} = 8.6, *J*_{7,8} = 7.0, Н-8); 8.17 (2Н, д, *J* = 7.4, Н-2,6 (C₆H₅)); 8.26 (1Н, д, *J*_{6,7} = 10.9, Н-6); 8.39 (1Н, д, *J*_{3,4} = 8.55, Н-4'); 8.44 (1Н, д, *J*_{8,9} = 8.6, Н-9); 9.13 (1Н, с, Н-5); 9.35 (1Н, с, Н-1); 9.50 (1Н, д, *J*_{3,4} = 8.55, Н-3'). Найдено, %: С 80.92; Н 4.63; N 14.45. С₂₆Н₁₈N₄. Вычислено, %: С 80.81; Н 4.69; N 14.50.

2-(4-Хлорфенил)-4-(8-амино-2-хинолил)имидазо[1,2-*a*]хинолин (7б). Выход 0.42 г (количественный). Т. пл. 133–135 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 5.12 (2Н, уш. с, NH₂); 6.99 (1Н, д, д, *J*_{6,7} = 7.6, *J*_{5,7} = 1.0, Н-7'); 7.18 (1Н, д, д, *J*_{5,6} = 7.9, *J*_{5,7} = 1.0, Н-5'); 7.37 (1Н, д, д, *J*_{6,7} = 7.6, *J*_{5,6} = 7.9,

H-6'); 7.54 (2H, д, $J = 7.9$, H-3,5 (Ar)); 7.65 (1H, д, д, $J_{6,7} = 10.9$, $J_{7,8} = 7.0$, H-7); 7.88 (1H, д, д, $J_{8,9} = 8.6$, $J_{7,8} = 7.0$, H-8); 8.26 (1H, д, $J_{6,7} = 10.9$, H-6); 8.29 (2H, д, $J = 8.0$, H-2,6 (Ar)); 8.45 (1H, д, $J_{8,9} = 8.6$, H-9); 8.59 (1H, д, $J_{3',4'} = 8.55$, H-4'); 8.88 (1H, с, H-5); 9.41 (1H, с, H-1); 9.52 (1H, д, $J_{3',4'} = 8.55$, H-3'). Найдено, %: С 74.34; Н 4.01; N 13.27. $C_{26}H_{17}ClN_4$. Вычислено, %: С 74.19; Н 4.07; N 13.31.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. П. Глущенко, В. И. Гончаров, А. В. Аксенов, *XTC*, 1209 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 973 (2008)]
2. А. В. Аксенов, О. Н. Надеин, И. В. Боровлев, Ю. И. Смушкевич, *XTC*, 1218 (1998). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **34**, 1045 (1998)].
3. А. В. Аксенов, О. Н. Надеин, Д. В. Моисеев, Ю. И. Смушкевич, *XTC*, 919 (1999). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **35**, 804 (1999)].
4. А. В. Аксенов, Д. В. Моисеев, И. В. Боровлев, О. Н. Надеин, *XTC*, 1084 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 948 (2000)].
5. А. В. Аксенов, О. Н. Надеин, *XTC*, 1527 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 1314 (2000)].
6. А. В. Аксенов, *XTC*, 884 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 756 (2003)].
7. О. Н. Надеин, А. В. Аксенов, *XTC*, 942 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 867 (2001)].
8. Д. В. Моисеев, А. В. Аксенов, Ю. И. Смушкевич, *XTC*, 512 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 439 (2000)].
9. Д. В. Моисеев, Н. В. Демидова, В. И. Гончаров, А. В. Аксенов, *XTC*, 67 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 60 (2006)].

Ставропольский государственный университет,
Ставрополь 355009, Россия
e-mail: k-biochem-org@stavsru.ru

Поступило 09.10.2007

^aСтавропольская государственная медицинская
академия, Ставрополь 355017, Россия
e-mail: sgma@statel.stavropol.ru