

С. В. Толкунов, А. И. Хижан, С. В. Шишкина^а, О. В. Шишкин^а,
В. И. Дуленко

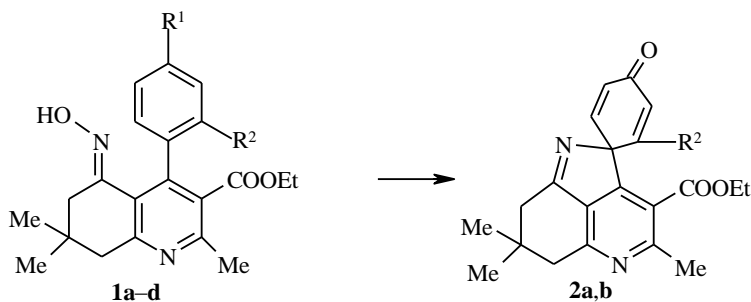
АНОМАЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ БЕКМАНА В РЯДУ ОКСИМОВ
4-АРИЛ-2,7,7-ТРИМЕТИЛ-5-ОКСО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНОВ
В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

2*. НЕОЖИДАННЫЙ СИНТЕЗ 4,7,7'-ТРИМЕТИЛ-4-ОКСО-3'-
ЭТОКСИКАРБОНИЛ-2',6',7',8'-ТЕТРАГИДРОСПИРО(ЦИКЛОГЕКСА-2,5-ДИЕН-
1,2'-ПИРРОЛО[4,3,2-*d,e*]ХИНОЛИНОВ)

Оксимы 4-галоген(метокси)фенил-2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолинов в ПФК превращаются в 4,7,7'-триметил-4-оксо-3'-этоксикарбонил-2',6',7',8'-тетрагидроспиро(циклогекса-2,5-диен-1,2'-пирроло[4,3,2-*d,e*]хинолин). Проведен РСА одного из синтезированных соединений.

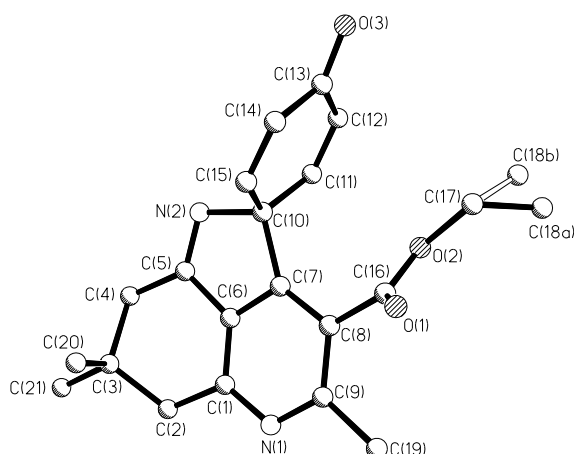
Ключевые слова: оксимы 4-арил-2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолинов, 4,7,7'-триметил-4-оксо-3'-этоксикарбонил-2',6',7',8'-тетрагидроспиро(циклогекса-2,5-диен-1,2'-пирроло[4,3,2-*d,e*]хинолины), ПФК.

Ранее нами сообщалось об аномальной реакции Бекмана в ряду оксимов 4-арил-2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолинов в ПФК [1]. Было показано, что в зависимости от заместителя в положении 4 хинолинового цикла реакция может протекать по трем направлениям: с ароматизацией насыщенного цикла (ароматизация Земмлера–Вольфа), с образованием азепинонов — нормальных продуктов перегруппировки Бекмана и с образованием пиридоакридинов. Изучая превращения оксимов 2,7,7-триметил-5-оксо-4-хлор(бром, метокси)фенил-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолинов в ПФК, мы обнаружили новый путь протекания реакции. Как оказалось, при нагревании оксимов **1a–c**



1 a R¹ = Cl, **b** R¹ = Br, **c** R¹ = OMe, **d** R¹ = Cl; **a–c** R² = H, **d** R² = Cl; **2 a** R² = H, **b** R² = Cl

* Сообщение 1 см. [1].



Строение соединения **2a**

в ПФК происходит элиминирование заместителя, находящегося в положении 4 фенильного кольца, и образование одного и того же продукта – 4',7',7'-триметил-4-оксо-3'-этоксикарбонил-2',6',7',8'-тетрагидроспиро(циклогекса-2,5-диен-1,2'-пирроло[4',3',2'-*d,e*]хинолина) (**2a**). При $R^1 = \text{Cl}$ или Br из реакционной смеси выделяется галогеноводород.

Строение соединения **2a** установлено рентгеноструктурным исследованием (табл. 1–3).

Тетрагидроцикл находится в конформации *sofa*. Отклонение атома $\text{C}_{(3)}$ от среднеквадратичной плоскости остальных атомов цикла составляет 0.65 Å. Один из метильных заместителей при атоме $\text{C}_{(3)}$ имеет аксиальную ориентацию относительно плоскости тетрагидроцикла, второй – экваториальную (торсионные углы $\text{C}_{(1)}\text{--}\text{C}_{(2)}\text{--}\text{C}_{(3)}\text{--}\text{C}_{(20)}$ $-67.4(3)^\circ$, $\text{C}_{(1)}\text{--}\text{C}_{(2)}\text{--}\text{C}_{(3)}\text{--}\text{C}_{(21)}$ $172.9(2)^\circ$). Отталкивание между атомом $\text{H}_{(20\text{C})}$ и атомами цикла (укороченные внутримолекулярные контакты $\text{H}_{(20\text{C})}\dots\text{C}_{(1)}$ 2.79, $\text{H}_{(20\text{C})}\dots\text{C}_{(5)}$ 2.67, $\text{H}_{(20\text{C})}\dots\text{C}_{(6)}$ 2.73 Å (сумма ван-дерваальсовых радиусов 2.87 Å [2])) приводит, очевидно, к удлинению связи $\text{C}_{(3)}\text{--}\text{C}_{(4)}$ до 1.557(3) Å по сравнению с ее средним значением 1.538 Å [3].

Спиросочлененный с трициклическим фрагментом дигидроцикл плоский с точностью 0.02 Å и развернут практически перпендикулярно плоскости циклов (торсионный угол $\text{C}_{(6)}\text{--}\text{C}_{(7)}\text{--}\text{C}_{(10)}\text{--}\text{C}_{(15)}$ $113.4(2)^\circ$). Связь $\text{C}_{(13)}\text{--}\text{O}_{(3)}$ 1.225(3) Å несколько удлинена по сравнению со средним значением 1.210 Å.

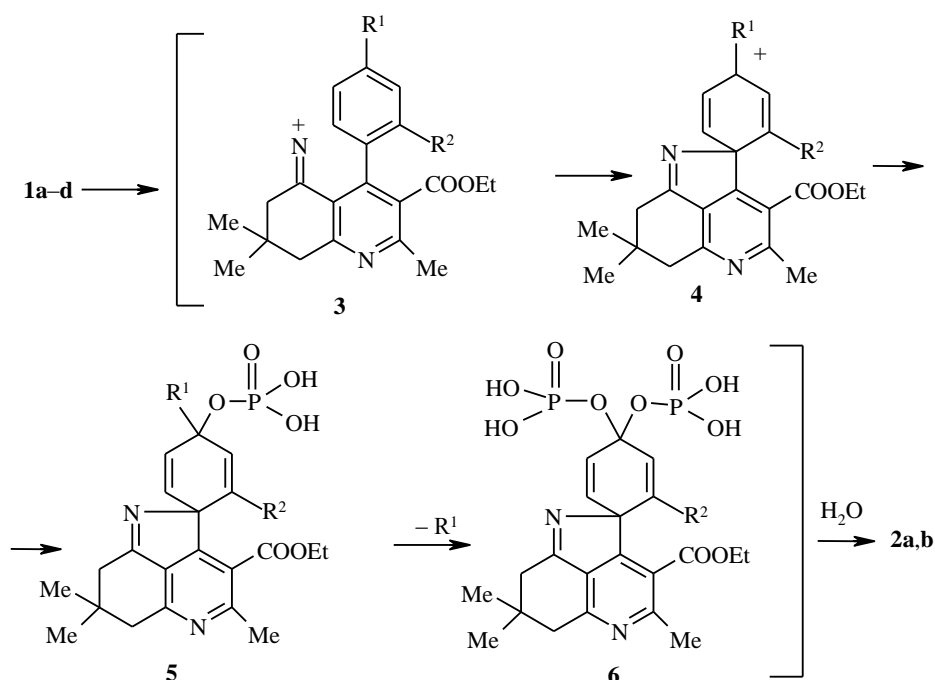
Атом $\text{C}_{(16)}$ сложнэфирного заместителя при атоме $\text{C}_{(8)}$ несколько не-копланарен плоскости пиридинового кольца (торсионный угол $\text{C}_{(6)}\text{--}\text{C}_{(7)}\text{--}\text{C}_{(8)}\text{--}\text{C}_{(16)}$ $-171.0(2)^\circ$), а карбонильная группа развернута практически перпендикулярно плоскости трициклического фрагмента (торсионный угол $\text{C}_{(7)}\text{--}\text{C}_{(8)}\text{--}\text{C}_{(16)}\text{--}\text{O}_{(1)}$ $118.1(3)^\circ$, что, вероятно, объясняется отталкиванием между этим заместителем и дигидроциклом. Атом $\text{C}_{(18)}$ разупорядочен с равновероятной заселенностью по двум положениям **A** и **B**. В конформере **A** атом $\text{C}_{(18)}$ занимает *ac*-положение относительно связи $\text{C}_{(16)}\text{--}\text{O}_{(2)}$, а в конформере **B** – положение, близкое к *ap* (торсионный угол $\text{C}_{(16)}\text{--}\text{O}_{(2)}\text{--}\text{C}_{(17)}\text{--}\text{C}_{(18)}$ $129.7(5)^\circ$ **A**, $163.4(4)^\circ$ **B**).

В кристалле соединения **2a** обнаружены укороченные межмолекулярные контакты $\text{O}_{(1)}\dots\text{H}_{(15)}$ (0.5–*x*, *y*–0.5, 1.5–*z*) 2.43 и $\text{O}_{(3)}\dots\text{H}_{(1b)}$ (0.5–*x*, 0.5+*y*, 1.5–*z*)

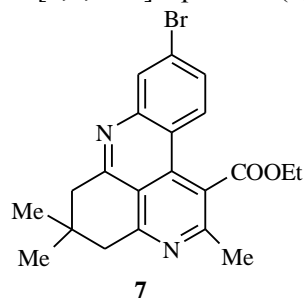
2.43 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.46 Å), которые вряд ли можно считать водородными связями, принимая во внимание величины углов $C_{(15)}-H_{(15)}\dots O_{(1)}$ (105°) и $C_{(19)}-H_{(19b)}\dots O_{(3)}$ (74°).

Спектры ЯМР 1H полностью согласуются со структурами **2a,b**. Однако обращают на себя внимание особенности спектра ЯМР 1H пирролохинолина **2b** ($R^2 = Cl$) при сравнении со спектром соединения **2a**. Протоны группы CH_2 в карбоксиэтильном фрагменте магнитно-неэквивалентны и проявляются в виде мультиплета из 10 линий. Магнитно-неэквивалентны также протоны группы $8-CH_2$, что обусловлено разной пространственной ориентацией связей $C-N$ и сдвигом одной из них за счет влияния магнитной анизотропии атома хлора.

Формирование такой конденсированной системы объясняется несогласованной ориентацией в замещенном фенильном кольце, и, как следствие, атака нитрениевым катионом **3** протекает по положению 1 фенильного заместителя с образованием катиона **4**, который далее в результате обычных реакций присоединения-отщепления превращается в пирролохинолины **2a,b**.



Кроме пирролохинолина **2a** в реакции оксима 4-(4'-бромфенил)-2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолина (**1b**) обнаружено образование небольших количеств 2,5,5-триметил-1-этоксикарбонил-5,6-дигидро-4H-пиридо[2,3,4-*kl*]акридина (**7**).



Т а б л и ц а 1

**Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотопные тепловые параметры
($\text{Å}^2 \times 10^3$) неводородных атомов в структуре 2a**

Атом	x	y	z	$U_{\text{ЭКВ}}$
N ₍₁₎	1425(2)	-1138(2)	10764 (2)	53(1)
N ₍₂₎	3210(3)	2071(2)	11184(2)	61(1)
O ₍₁₎	3122(2)	-664(2)	8271(1)	77(1)
O ₍₂₎	1772(2)	675(2)	8017(1)	65(1)
O ₍₃₎	4517(2)	3372(2)	8194(2)	95(1)
C ₍₁₎	1789(2)	-372(2)	11386(2)	45(1)
C ₍₂₎	1770(3)	-428(2)	12442(2)	55(1)
C ₍₃₎	2858(3)	249(2)	13087(2)	55(1)
C ₍₄₎	2743(3)	1354(2)	12709(2)	62(1)
C ₍₅₎	2754(3)	1382(2)	11658(2)	52(1)
C ₍₆₎	2235(3)	514(2)	11076(2)	46(1)
C ₍₇₎	2374(3)	658(2)	10150(2)	47(1)
C ₍₈₎	2056(2)	-142(2)	9502(2)	47(1)
C ₍₉₎	1547(3)	-1021(2)	9847(2)	50(1)
C ₍₁₀₎	3044(3)	1694(2)	10153(2)	51(1)
C ₍₁₁₎	2205(3)	2439(2)	9477(2)	58(1)
C ₍₁₂₎	2669(3)	2965(2)	8846(2)	61(1)
C ₍₁₃₎	4051(3)	2848(2)	8747(2)	63(1)
C ₍₁₄₎	4873(3)	2077(2)	9342(2)	61(1)
C ₍₁₅₎	4428(3)	1563(2)	9995(2)	57(1)
C ₍₁₆₎	2372(3)	-95(2)	8531(2)	51(1)
C ₍₁₇₎	2183(3)	850(3)	7112(2)	93(1)
C _(18a)	914(6)	944(8)	6274(4)	93(3)
C _(18b)	1089(7)	1540(6)	6504(6)	76(2)
C ₍₁₉₎	1105(4)	-1917(2)	9200(2)	72(1)
C ₍₂₀₎	4256(3)	-156(3)	13107(2)	77(1)
C ₍₂₁₎	2652(4)	251(3)	14117(2)	79(1)

Т а б л и ц а 2

Длины связей (l) в структуре пирролохинолина 2a

Связь	$l, \text{Å}$	Связь	$l, \text{Å}$	Связь	$l, \text{Å}$
N ₍₁₎ -C ₍₁₎	1.339(2)	C ₍₈₎ -C ₍₁₆₎	1.494(3)	C ₍₃₎ -C ₍₂₀₎	1.519(4)
N ₍₂₎ -C ₍₅₎	1.288(3)	C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	1.495(4)	C ₍₃₎ -C ₍₄₎	1.555(4)
O ₍₁₎ -C ₍₁₆₎	1.197(3)	C ₍₁₁₎ -C ₍₁₂₎	1.314(4)	C ₍₅₎ -C ₍₆₎	1.441(4)
O ₍₂₎ -C ₍₁₇₎	1.466(3)	C ₍₁₃₎ -C ₍₁₄₎	1.457(4)	C ₍₇₎ -C ₍₈₎	1.391(4)
C ₍₁₎ -C ₍₆₎	1.371(3)	C ₍₁₇₎ -C _(18b)	1.538(1)	C ₍₈₎ -C ₍₉₎	1.412(4)
C ₍₂₎ -C ₍₃₎	1.545(4)	N ₍₁₎ -C ₍₉₎	1.348(3)	C ₍₉₎ -C ₍₁₉₎	1.503(4)
C ₍₃₎ -C ₍₂₁₎	1.531(4)	N ₍₂₎ -C ₍₁₀₎	1.519(3)	C ₍₁₀₎ -C ₍₁₅₎	1.494(4)
C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.498(4)	O ₍₂₎ -C ₍₁₆₎	1.317(3)	C ₍₁₂₎ -C ₍₁₃₎	1.460(4)
C ₍₆₎ -C ₍₇₎	1.373(3)	O ₍₃₎ -C ₍₁₃₎	1.229(3)	C ₍₁₄₎ -C ₍₁₅₎	1.319(4)
C ₍₇₎ -C ₍₁₀₎	1.534(4)	C ₍₁₎ -C ₍₂₎	1.509(4)	C ₍₁₇₎ -C _(19a)	1.538(1)

Валентные углы (ω) в структуре 2a

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C ₍₁₎ -N ₍₁₎ -C ₍₉₎	118.4(2)	C ₍₅₎ -N ₍₂₎ -C ₍₁₀₎	107.6(2)
C ₍₁₆₎ -O ₍₂₎ -C ₍₁₇₎	114.6(2)	N ₍₁₎ -C ₍₁₎ -C ₍₆₎	119.9(2)
N ₍₁₎ -C ₍₁₎ -C ₍₂₎	123.5(2)	C ₍₆₎ -C ₍₁₎ -C ₍₂₎	116.6(2)
C ₍₁₎ -C ₍₂₎ -C ₍₃₎	112.4(2)	C ₍₂₀₎ -C ₍₃₎ -C ₍₂₁₎	109.2(2)
C ₍₂₀₎ -C ₍₃₎ -C ₍₂₎	110.1(2)	C ₍₂₁₎ -C ₍₃₎ -C ₍₂₎	108.8(2)
C ₍₂₀₎ -C ₍₃₎ -C ₍₄₎	109.4(2)	C ₍₂₁₎ -C ₍₃₎ -C ₍₄₎	108.3(2)
C ₍₂₎ -C ₍₃₎ -C ₍₄₎	111.0(2)	C ₍₅₎ -C ₍₄₎ -C ₍₃₎	110.5(2)
N ₍₂₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	113.3(2)	N ₍₂₎ -C ₍₅₎ -C ₍₄₎	129.2(3)
C ₍₆₎ -C ₍₅₎ -C ₍₄₎	117.5(2)	C ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	123.2(2)
C ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₅₎	127.2(2)	C ₍₇₎ -C ₍₆₎ -C ₍₅₎	109.4(2)
C ₍₆₎ -C ₍₇₎ -C ₍₈₎	117.9(2)	C ₍₆₎ -C ₍₇₎ -C ₍₁₀₎	105.7 (2)
C ₍₈₎ -C ₍₇₎ -C ₍₁₀₎	135.8(2)	C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₉₎	116.4(2)
C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₁₆₎	120.8(2)	C ₍₉₎ -C ₍₈₎ -C ₍₁₆₎	122.5(2)
N ₍₁₎ -C ₍₉₎ -C ₍₈₎	124.0(2)	N ₍₁₎ -C ₍₉₎ -C ₍₁₉₎	114.7(2)
C ₍₈₎ -C ₍₉₎ -C ₍₁₉₎	121.3(2)	C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₅₎	113.3(2)
C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎ -N ₍₂₎	108.4(2)	C ₍₁₅₎ -C ₍₁₀₎ -N ₍₂₎	107.2(2)
C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₇₎	113.8(2)	C ₍₁₅₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₇₎	109.5(2)
N ₍₂₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₇₎	104.1(2)	C ₍₁₂₎ -C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎	123.0(3)
C ₍₁₁₎ -C ₍₁₂₎ -C ₍₁₃₎	121.8(3)	O ₍₃₎ -C ₍₁₃₎ -C ₍₁₄₎	120.7(3)
O ₍₃₎ -C ₍₁₃₎ -C ₍₁₂₎	122.3(3)	C ₍₁₄₎ -C ₍₁₃₎ -C ₍₁₂₎	117.0(2)
C ₍₁₅₎ -C ₍₁₄₎ -C ₍₁₃₎	121.5(3)	C ₍₁₄₎ -C ₍₁₅₎ -C ₍₁₀₎	123.1(3)
O ₍₁₎ -C ₍₁₆₎ -O ₍₂₎	124.3(2)	O ₍₁₎ -C ₍₁₆₎ -C ₍₈₎	123.9(3)
O ₍₂₎ -C ₍₁₆₎ -C ₍₈₎	111.7(2)	O ₍₂₎ -C ₍₁₇₎ -C _(18b)	105.3(4)
O ₍₂₎ -C ₍₁₇₎ -C _(18a)	109.1(4)	C _(18b) -C ₍₁₇₎ -C _(18a)	32.4(4)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H записаны на приборе Varian VXR-300 (300 МГц) и на приборе Gemini-200 (200 МГц), внутренний стандарт TMS. Контроль за чистотой полученных соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Проявление в УФ свете или парами иода.

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы соединения **2a** моноклинные, C₂₁H₂₂N₂O₃, при температуре 20 °C: $a = 10.212(4)$, $b = 13.258(5)$, $c = 14.226(5)$ Å, $\beta = 104.04(2)^\circ$, $V = 1869(1)$ Å³, $M_r = 349.40$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/n$, $d_{\text{выч}} = 1.242$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.084$ мм⁻¹, $F(000) = 740$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 3174 отражений (3001 независимых, $R_{\text{int}} = 0.025$) измерены на автоматическом четырехлучевом дифрактометре Siemens P3/PC (MoK_α, графитовый монохроматор, 2 θ / θ -сканирование, 2 $\theta_{\text{max}} = 50^\circ$).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX97 [4]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели "наездника" с $U_{\text{изо}} - nU_{\text{экв}}$ ($n = 1.5$ для метильной группы и $n = 1.2$ для остальных атомов водорода). При уточнении структуры налагались ограничения на длины связей в разупорядоченном фрагменте (C(sp³)-C(sp³) 1.54(1) Å). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0.155$ по 3001 отражению ($R_1 = 0.052$ по 1827 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0.971$).

4-Арил-2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолины получены по методикам [5, 6].

Общая методика получения оксимов 4-арил-2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолинов (1a–d). К раствору 10 ммоль соответствующего тетрагидрохинолина в 50 мл этанола прибавляют 6.9 г (100 ммоль) солянокислого гидроксил-амина и 8 мл пиридина. Смесь кипятят 6 ч, выливают в воду, нейтрализуют разбавленной соляной кислотой до нейтральной реакции, продукт отфильтровывают.

Оксим 2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-4-(4'-хлорфенил)-5,6,7,8-тетрагидрохинолина (1a). Выход 56.6 %. Т. пл. 170 °С (спирт). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 0.95 (3H, т, J = 7.1, COOCH₂CH₃); 1.02 (6H, с, 7-, 7-CH₃); 2.45 (3H, с, 2-CH₃); 2.55 (2H, с, 8-CH₂); 2.78 (2H, с, 6-CH₂); 3.96 (2H, к, J = 7.1, COOCH₂CH₃); 7.18 (2H, д, J_{2,3} = 8.2, 3'-, 5'-H); 7.50 (2H, д, J_{5,6} = 8.2, 2'-, 6'-H); 10.90 (1H, с, NOH). Найдено, %: С 65.33; Н 6.05; Cl 9.23; N 7.35. C₂₁H₂₃ClN₂O₃. Вычислено, %: С 65.20; Н 5.99; Cl 9.16; N 7.24.

Оксим 4-(4'-бромфенил)-2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолина (1b). Выход 61.5%. Т. пл. 213 °С (спирт). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 0.95 (3H, т, J = 7.1, COOCH₂CH₃); 1.02 (6H, с, 7-, 7-CH₃); 2.45 (3H, с, 2-CH₃); 2.55 (2H, с, 8-CH₂); 2.78 (2H, с, 6-CH₂); 3.96 (2H, к, J = 7.1, COOCH₂CH₃); 7.15 (2H, д, J_{2,3} = 8.2, 3'-, 5'-H); 7.57 (2H, д, J_{5,6} = 8.2, 2'-, 6'-H); 10.90 (1H, с, NOH). Найдено, %: С 58.61; Н 5.31; Br 18.60; N 6.30. C₂₁H₂₃BrN₂O₃. Вычислено, %: С 58.48; Н 5.37; Br 18.52; N 6.49.

Оксим 2,7,7-триметил-4-(4'-метоксифенил)-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолина (1c). Выход 77.47%. Т. пл. 190–192 °С (спирт). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 0.95 (3H, т, J = 7.1, COOCH₂CH₃); 1.02 (6H, с, 7-, 7-CH₃); 2.45 (3H, с, 2-CH₃); 2.55 (2H, с, 8-CH₂); 2.78 (2H, с, 6-CH₂); 3.79 (3H, с, 4'-OCH₃); 4.01 (2H, к, J = 7.1, COOCH₂CH₃); 6.92 (2H, д, J_{2,3} = 8.6, 3'-, 5'-H); 7.05 (2H, д, J_{5,6} = 8.6, 2'-, 6'-H); 10.92 (1H, с, NOH). Найдено, %: С 69.37; Н 6.67; N 7.21. C₂₂H₂₆N₂O₄. Вычислено, %: С 69.09; Н 6.85; N 7.32.

Оксим 4-(2,4'-дихлорфенил)-2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолина (1d). Выход 57.5%. Т. пл. 158–159 °С (спирт). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 0.90 (3H, т, J = 7.1, COOCH₂CH₃); 0.92 (3H, с, 7-CH₃); 1.03 (3H, с, 7-CH₃); 2.46 (3H, с, 2-CH₃); 2.50 (2H, с, 8-CH₂); 2.78 (2H, с, 6-CH₂); 3.93 (2H, к, J = 7.1, COOCH₂CH₃); 7.15 (1H, д, J_{5,6} = 8.2, 6-H); 7.41 (1H, д, J_{5,6} = 8.2, J_{3,5} = 2.1, 5-H); 7.57 (1H, д, J_{3,5} = 2.1, 3-H); 10.88 (1H, с, NOH). Найдено, %: С 59.91; Н 5.15; Cl 16.75; N 6.45. C₂₁H₂₂Cl₂N₂O₃. Вычислено, %: С 59.87; Н 5.26; Cl 16.83; N 6.65.

Общая методика получения соединений 2a,b, 7. Смесь 10 г ПФК и 1 г соответствующего оксима (1a–d) выдерживают 1 ч при 100 °С. Реакционную смесь выливают в 100 мл воды, нейтрализуют водным раствором аммиака и выпавший осадок экстрагируют хлороформом. Очищают хроматографированием на силикагеле. Для 2a элюент хлороформ–спирт, 10:0.5, для 2b элюент толуол–хлороформ–спирт, 5:1:0.4.

4',7',7'-Триметил-4-оксо-3'-этоксикарбонил-2',6',7',8'-тетрагидроспиро(циклогекса-2,5-диен-1,2'-пирроло[4',3',2'-d,e]хинолин) (2a). Выход 28.4%. Т. пл. 110–112 °С (гексан). R_f 0.60. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 1.07 (6H, с, 7-, 7-CH₃); 1.16 (3H, т, J = 7.1, COOCH₂CH₃); 2.62 (3H, с, 2-CH₃); 2.72 (2H, с, 6-CH₂); 2.86 (2H, с, 8-CH₂); 4.08 (2H, к, J = 7.1, COOCH₂CH₃); 6.43 (4H, с, CH=CH). Спектр ЯМР ¹H (пиридин-d₅), δ, м. д. (J, Гц): 0.98 (6H, с, 7-, 7-CH₃); 1.21 (3H, т, J = 7.1, COOCH₂CH₃); 2.72 (3H, с, 2-CH₃); 2.89 (4H, с, 6-, 8-CH₂); 4.25 (2H, к, J = 7.1, COOCH₂CH₃); 6.55 (2H, д, J_{2,3} = 10, 2,6-CH=CH); 6.75 (2H, д, J_{5,6} = 10, 3,5-CH=CH). Найдено, %: С 71.79; Н 6.45; N 7.80. C₂₁H₂₂N₂O₃. Вычислено, %: С 71.98; Н 6.33; N 7.99.

4',7',7'-Триметил-4-оксо-2-хлор-3'-этоксикарбонил-2',6',7',8'-тетрагидроспиро(циклогекса-2,5-диен-1,2'-пирроло[4',3',2'-d,e]хинолин) (2b). Выход 31.4%. Т. пл. 110 °С (гексан). R_f 0.33. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 1.02 (3H, с, 7-CH₃); 1.16 (3H, с, 7-CH₃); 1.19 (3H, т, J = 7.1, COOCH₂CH₃); 2.71 (3H, с, 2-CH₃); 2.78 (2H, с, 6-CH₂); 2.90 и 2.91 (2H, с, 8-CH₂); 4.14 (2H, м, J = 7.1, COOCH₂CH₃); 6.48 (2H, с, 2,3-CH=CH); 6.80 (1H, с, 5-CH=). Найдено, %: С 65.67; Н 5.65; Cl 9.05; N 7.41. C₂₁H₂₁ClN₂O₃. Вычислено, %: С 65.54; Н 5.50; Cl 9.21; N 7.28.

9-Бром-2,5,5-триметил-1-этоксикарбонил-5,6-дигидро-4H-пиридо[2,3,4-к,l]акридин (7). Выход 7%. Т. пл. 178 °С (спирт). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.05 (6H, с, 5-, 5-CH₃); 1.34 (3H, т, J = 7.1, COOCH₂CH₃); 2.58 (3H, с, 2-CH₃); 3.04 (4H, с, 4- и 6-CH₂); 4.40 (2H, к, J = 7.1, COOCH₂CH₃); 7.17 (1H, д, J_{10,11} = 9.2, J_{8,10} = 2.8, 10-H); 7.32 (1H, д, J_{8,10} = 2.8, 8-H); 7.95 (1H, д, J_{10,11} = 9.2, 11-H). Найдено, %: С 61.36; Н 5.27; Br 19.08; N 6.67. C₂₁H₂₁BrN₂O₂. Вычислено, %: С 61.03; Н 5.12; Br 19.33; N 6.78.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. В. Толкунов, А. И. Хижан, В. И. Дуленко, *ХГС*, 1849 (2003).
2. Ю. В. Зефирова, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **58**, 713 (1989).
3. H.-B. Burgi, J. D. Dunitz, *Structure correlation*, VCH, Weinheim, 1994, **2**, 741.
4. G. M. Sheldrick, *SHELX97. PC Version*, A system of computer programs for the crystal structure solution and refinement, 1998, Rev. 2.
5. H. J. Antaki, *J. Chem. Soc.*, 4877 (1973).
6. Э. Э. Гринштейн, Э. И. Станкевич, Г. Я. Дубур, *ХГС*, 1118 (1966).

*Институт физико-органической химии
и углехимии им. Л. М. Литвиненко
НАН Украины, Донецк 83114
e-mail: tolkunov@uvika.dn.ua*

*Поступило в редакцию 28.08.2001
После доработки 31.01.2002*

^a*Институт монокристаллов НАН Украины,
Харьков 61001*
