

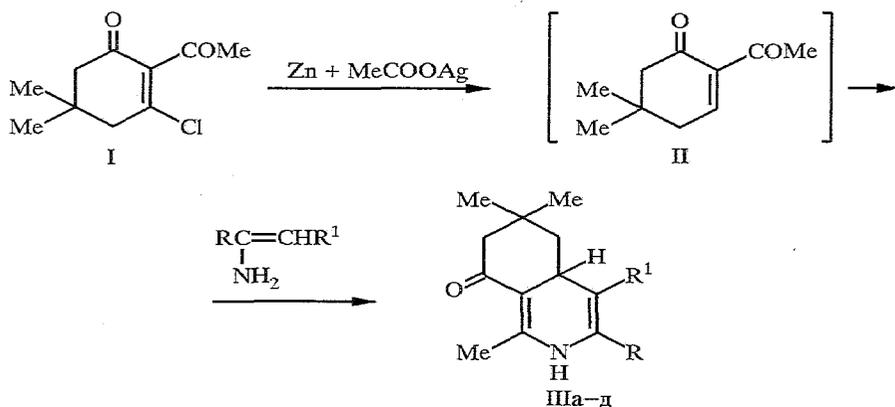
Я. Озол, Б. Виганте, Л. Баумане, А. Мишнев,  
И. Туровскис, Г. Дубурс, Я. Страдынь

ГЕКСАГИДРОИЗОХИНОЛОНЫ-8  
С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ  
В ПОЛОЖЕНИИ 4

При взаимодействии 2-ацетил-5,5-диметил-2-циклогексен-1-она с некоторыми нитроенаминами получены гексагидроизохинолоны-8 с нитрогруппой в положении 4, определены потенциалы их электрохимического окисления, высказаны соображения о возможном механизме и проявлении структурных эффектов в этом процессе. Структура 1,3,6,6-тетраметил-4-нитро-2,4а,5,6,7,8-гексагидроизохинолона-8 установлена методом РСА.

Производные гексагидроизохинолона-8 с электроноакцепторными заместителями (нитро- и этилтиокарбонильные группы) в положении 4 относятся к недостаточно исследованному классу гидрированных азотистых гетеросистем, содержащих  $\beta$ -аминовинилкарбонильный структурный фрагмент, в котором кетогруппа фиксирована в *s-цис*-конфигурации по отношению к двойной связи. В настоящей работе синтезированы и изучены новые представители этого класса соединений.

Гексагидроизохинолоны III синтезированы нагреванием промежуточного 2-ацетил-5,5-диметил-2-циклогексен-1-она (II) с енаминными соединениями в метаноле. Кетон II получен гидрогенолизом 2-ацетил-3-хлор-5,5-диметил-2-циклогексен-1-она (I) под действием цинка, активированного ацетатом серебра [1—3].



а R = H, R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>; б R = Me, R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>; в R = Me, R<sup>1</sup> = COSEt;

г R = Me, R<sup>1</sup> = COOEt; д R = Me, R<sup>1</sup> = COMe

В электронных спектрах впервые синтезированных соединений IIIa—в имеются длинноволновые максимумы поглощения при 455, 448 и 421 нм соответственно (табл. 1), что характерно для соединений гексагидроизохинолонового ряда [2]. В спектре соединения IIIв наблюдается батохромный сдвиг длинноволнового максимума на 23 нм по сравнению с кислотосодержащим аналогом, что говорит о более сильном сопряжении этилтиокарбонильного заместителя с  $\beta$ -аминовинильной системой [2,4].

В ИК спектрах соединений IIIa—в области валентных колебаний двойных связей и групп NH имеются полосы поглощения, характерные для енаминокарбонильного фрагмента, нитро- и этилтиокарбонильной группы (табл. 1).

В спектрах ПМР обнаружены характерные сигналы структурных фрагментов гидрированных изохинолонов III. Химические сдвиги и мультиплетность сигналов протонов подтверждают строение полученных веществ. Наиболее характерным является присутствие сигнала метинового протона в  $\gamma$ -положении 1,4-дигидропиридинового фрагмента в виде двойного дублета около 4 м.д., а также синглетный сигнал протонов группы NH в более слабых полях (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики соединений IIIa-в

Соединение	Электронный спектр, $\lambda_{\max}$ , нм (Е)	ИК спектр, $\text{см}^{-1}$	Спектр ПМР (DMCO-D <sub>6</sub> ), $\delta$ , м.д. (J, Гц)
IIIa	208 (9000), 234 (10000), 264 (8200), 455 (2000)	1325, 1370, 1415, 1510, 1608, 1652, 1685, 3180, 3240	1,01 и 1,14 (два с, 3H и 3H, 6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 2,16 (с, 3H, 1-CH <sub>3</sub> ); 1,53 и 2,40 (два д.д, 1H и 1H, J=13 и 12, 5-CH <sub>a</sub> и 5-CH <sub>e</sub> ); 2,18 и 2,38 (AB, два д, 1H и 1H, J=18, 7-CH <sub>a</sub> и 7-CH <sub>e</sub> ); 4,10 (д.д, J=12 и 4, C <sub>(4a)</sub> H); 6,31 (уш.с, 1H, NH); 7,62 (д, 1H, J=6, 3-CH)
IIIб	210 (7200), 264 (6400), 305 (4400), 448 (7800)	1375, 1460, 1482, 1595, 1615, 1628, 1680, 3065, 3330	0,95 и 1,07 (два с, 3H и 3H, 6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 1,45 и 2,25 (два д.д, 1H и 1H, J=12 и 11,5, 5-CH <sub>a</sub> ; J=12 и 4, 5-CH <sub>e</sub> ); 2,15 и 2,35 (два с, 3H и 3H, 1,3-2-CH <sub>3</sub> ); 2,17 и 2,38 (AB, два д, 1H и 1H, J=18, 7-CH <sub>2</sub> ); 4,15 (д.д, J=11,5 и 4, C <sub>(4a)</sub> H); 5,77 (уш.с, 1H, NH)
IIIв	210 (8400), 252 (7600), 283 (5600), 421 (4400)	1310, 1370, 1382, 1480, 1560, 1590, 1655, 1673, 2950, 3310	0,93 и 1,05 (два с, 3H и 3H, 6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 2,06 и 2,18 (два с, 3H и 3H, 1,3-2-CH <sub>3</sub> ); 2,04 и 2,33 (AB, два д, 1H и 1H, J=16, 7-CH <sub>a</sub> и 7-CH <sub>e</sub> ); 1,27 (т, 3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1,50 и 2,01 (т и д.д, 1H и 1H, J=12, 5-CH <sub>a</sub> и 5-CH <sub>e</sub> ); 2,96 (к, 2H, SCH <sub>2</sub> ); 3,92 (д.д, 1H, J=12 и 2,2, C <sub>(4a)</sub> H); 5,17 (уш.с, 1H, NH)

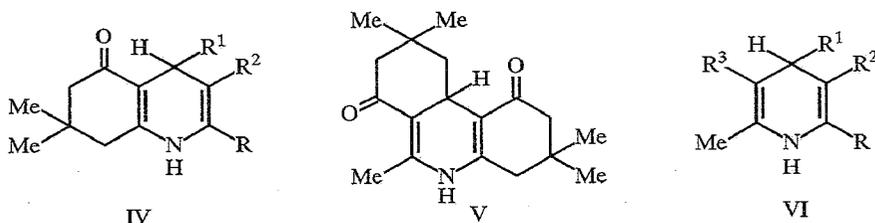
Описанная реакция является единственным известным способом синтеза производных гексагидроизохинолона-8 III, которые, в отличие от гидрированных хинолонов IV [5, 6], не относятся к веществам, получаемым известными способами. Это расширяет возможности модификации гидрированных азотсодержащих гетеросистем с 1,4-дигидропиридиновым фрагментом.

С целью синтеза новых гидрированных хинолонов IVa,г,д и моноциклических 1,4-дигидропиридинов VIз,и с нитрогруппой в  $\beta$ -положении (по нашим соображениям, некоторые из них необходимы для изучения электрохимического окисления) проведена конденсация калиевых солей нитрокусусного альдегида и нитроацетона с соответствующим альдегидом и 5,5-диметил-1,3-циклогександионом. В результате получены хинолоны IVa,г,д, в которых кетогруппа фиксирована в *s-trans*-конфигурации по отношению к двойной связи. Модификацией реакции Ганча получены моноциклические 1,4-дигидропиридины с нитрогруппой в  $\beta$ -положении VIз,и, а описанные уже IV и VI синтезированы по известным методикам [5, 6]. Спектральные характеристики соединений типа IV и VI, которые получены впервые, обобщены в табл. 2.

Спектральные характеристики соединений IVа,г,д, VIз,и

Соединение	Электронный спектр, $\lambda_{\text{max}}$ , нм (E)	ИК спектр, $\text{см}^{-1}$	Спектр ПМР (ДМСО- $D_6$ ), $\delta$ , м. д. (J, Гц)
IVа	205 (8800), 272 (10800), 425 (8000)	1610, 1640, 1660, 3180, 3300	0,9...1,0 (м, 9H, 7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 4-CH <sub>3</sub> ); 2,18 (д, 2H, 8-CH <sub>2</sub> ); 2,33 (д, 2H, 6-CH <sub>2</sub> ); 2,42 (с, 3H, 2-CH <sub>3</sub> ); 4,09 (к, 1H, 4-CH); 9,56 (с, 1H, N-H)
IVг	205 (10000), 256 (10000), 287 пл. (8000), 430 (9200)	1610, 1640, 1660, 3100, 3200, 3260	0,9...1,0 (м, 9H, 7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 4-CH <sub>3</sub> ); 2,19 (с, 2H, 8-CH <sub>2</sub> ); 2,33 (с, 2H, 6-CH <sub>2</sub> ); 4,09 (к, 1H, 4-CH); 7,93 (с, 1H, 2-CH); 9,89 (с, 1H, N-H)
IVд	205 (16000), 233 (10400), 263 (8000), 423 (9200)	1610, 1640, 1680, 3240	0,87 (с, 3H, 7-CH <sub>3</sub> ); 1,02 (с, 3H, 7-CH <sub>3</sub> ); 2,08 (с, 2H, 8-CH <sub>2</sub> ); 2,16 (с, 2H, 6-CH <sub>2</sub> ); 5,14 (с, 1H, 4-CH); 7,20 (с, 5H, 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 8,11 (с, 1H, 2-CH); 10,11 (с, 1H, N-H)
VIз	205 (8400), 258 (8800), 294 пл. (6400), 432 (9400)	1610, 1645, 1680, 3120, 3250	1,18 (д, 3H, 4-CH <sub>3</sub> ); 2,27 (с, 3H, 6-CH <sub>3</sub> ); 2,36 (с, 3H, 5-COCH <sub>3</sub> ); 4,29 (к, 1H, 4-CH); 6,53 (д, 1H, N-H); 7,73 (д, 1H, 2-CH)
VIи	205 (15200), 232 (10400), 287 (7400), 430 (8600)	1600, 1640, 1680, 3100, 3200	2,16 (с, 3H, 6-CH <sub>3</sub> ); 2,24 (с, 3H, 5-COCH <sub>3</sub> ); 5,29 (с, 1H, 4-CH); 7,24 (с, 5H, 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7,96 (д, 1H, J=6, 2-CH); 9,91 (д, 1H, J=6, N-H)

Процессы электрохимического окисления гексагидроизохинолонов-8 до сих пор не изучались, поэтому с целью выявления влияния структурных факторов на электрохимическое окисление в этом ряду соединений были определены их потенциалы окисления, а для сравнительного изучения — потенциалы соответствующих *s-транс*-фиксированных хинолонов IV, потенциал пентаметилдекагидрофенантридиндиона-1,7 (V) и ряда моноциклических 1,4-дигидропиридинов VI.



IV а R = R<sup>1</sup> = Me; R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>; б R = R<sup>1</sup> = Me; R<sup>2</sup> = COOEt; в R = R<sup>1</sup> = Me; R<sup>2</sup> = COMe;  
г R = H, R<sup>1</sup> = Me; R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>; д R = H, R<sup>1</sup> = Ph; R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>

VI а R = Me, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = COOEt; б R = Me, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = COMe;  
в R = R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = COOEt; г R = R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = COMe;  
д R = Me, R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = COOEt; ж R = Me, R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = COMe;  
з R = H, R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>3</sup> = COMe; и R = H, R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>3</sup> = COMe;  
к R = Me, R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>3</sup> = COOEt

При рассмотрении результатов электрохимического окисления обнаружено, что влияние  $\beta$ -заместителей дигидропиридинового фрагмента соединений III, IV на изменение потенциалов такое же, что и при окислении моноциклических 1,4-дигидропиридинов [7—10]. Введение сильно электроноакцепторной нитрогруппы в  $\beta$ -положение соединений III и IV вызывает повышение потенциала электрохимического окисления на 0,15 и 0,26 В по сравнению с этоксикарбонильным и на 0,24 и 0,44 В по сравнению с ацетильным заместителем (табл. 3). Замещение метильной группы в  $\alpha$ -положении атомом водорода в случае  $\beta$ -нитропроизводных IIIа и IVг несколько облегчает окисление. *s-цис*-Фиксированные соединения III окисляются легче не только их *s-транс*-аналогов, но и 1,4-дигидропиридинов с соответствующими нефиксированными  $\beta$ -заместителями (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Потенциалы полуволи ( $E_{1/2}$ ) и число электронов ( $n$ ), затрачиваемых на одну молекулу, при электрохимическом окислении соединений III—VI

Соединение	$E_{1/2}$ , В	Число электронов, $n$	Соединение	$E_{1/2}$ , В	Число электронов, $n$
IIIа	+0,76	1,0	VIа	+0,73	1,5
IIIб	+0,78	1,6	VIб	+0,50	1,0
IIIв	+0,68	1,0	VIв	+0,76	1,1
IIIг	+0,63	1,0	VIг	+0,70	1,2
IIIд	+0,54	1,0	VIд	+0,79	1,1
IVа	+1,16	1,0	VIж	+0,80	~1,2*
IVб	+0,90	1,4	VIз	+1,03	1,6
IVв	+0,72	1,1	VIи	+1,10	1,6
IVг	+1,08	1,6	VIк	+1,22	1,0
IVд	+1,19	1,4			
V	+0,77	1,2			

\* Высоту волны измерить затруднительно из-за дальнейшего окисления первичного продукта.

Трициклическое соединение V имеет  $E_{1/2}$  при +0,77 В, что на 0,05 В выше  $E_{1/2}$  *s-транс*-фиксированного гидрированного хинолона IVв с нефиксированным  $\beta$ -ацетильным заместителем. В этом случае  $\beta$ -аминонилкарбонильный фрагмент соединения V с эндоциклической *s-цис*-фиксированной карбонильной группой затрудняет электрохимическое окисление более, чем такой же фрагмент с нефиксированной ацетильной группой. Однако сравнение потенциалов окисления и других физико-химических свойств 1,4-дигидропиридинов с нефиксированными карбонилсодержащими  $\beta$ -заместителями и их аналогами, имеющими эндоциклическую карбонильную группу (гидрированные хинолоны и изохинолоны), достаточно условно, ибо свойства последних зависят также от величины и стереохимии цикла [11].

Сравнение потенциалов электрохимического окисления незамещенных в  $\alpha$ -положении хинолонов IIIа и IVг с моноциклическим производным VIз показало, что для соединения IIIа потенциал значительно ниже, чем для моноциклического производного VIз, а для соединения IVг потенциал несколько превышает значение потенциала соединения VIз. Аналогичная картина наблюдается при сравнении соединений IIIб, IVа и VIк, замещенных в  $\alpha$ -положении метильной группой.

Во всех изученных соединениях при замене ацетильного заместителя на этоксикарбонильный в  $\beta$ -положении гетероцикла наблюдалось изменение

значений потенциалов электрохимического окисления, противоположное тому, которое ожидалось в соответствии с изменением величин Гамметовских  $\sigma$ -констант. Такое явление, наблюдавшееся при изучении электрохимического окисления производных 1,2-дигидропиридина [12], было объяснено на основании предположения о том, что затруднение при окислении этоксикарбонилпроизводных обусловлено индуктивным эффектом поля  $F$ , определяемым константой Свейна—Лантона [13]. Можно полагать, что такое объяснение справедливо и в применении к изученным в настоящей работе соединениям.

Таблица 4

Длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в молекуле Шб

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град.
N(1)—C(2)	1,35(1)	C(2)—N(1)—C(6)	121,9(1)
N(1)—C(6)	1,40(1)	C(3)—C(2)—N(1)	119,7(1)
C(2)—C(3)	1,32(2)	C(3)—C(2)—C(12)	128,3(1)
C(2)—C(12)	1,53(2)	N(1)—C(2)—C(12)	112,0(1)
C(3)—N(13)	1,46(2)	C(2)—C(3)—N(13)	122,1(1)
C(3)—C(4)	1,48(2)	C(2)—C(3)—C(4)	123,8(1)
C(4)—C(5)	1,51(1)	N(13)—C(3)—C(4)	114,0(1)
C(4)—C(7)	1,54(1)	C(3)—C(4)—C(5)	111,0(1)
C(5)—C(6)	1,32(1)	C(3)—C(4)—C(7)	116,5(1)
C(5)—C(10)	1,44(2)	C(5)—C(4)—C(7)	109,5(1)
C(6)—C(11)	1,50(2)	C(6)—C(5)—C(10)	121,7(1)
C(7)—C(8)	1,51(2)	C(6)—C(5)—C(4)	121,5(1)
C(8)—C(16)	1,53(2)	C(10)—C(5)—C(4)	116,3(1)
C(8)—C(9)	1,55(2)	C(5)—C(6)—N(1)	120,3(1)
C(8)—C(17)	1,55(2)	C(5)—C(6)—C(11)	128,5(1)
C(9)—C(10)	1,56(1)	N(1)—C(6)—C(11)	111,0(1)
C(10)—O(18)	1,23(1)	C(8)—C(7)—C(4)	115,5(1)
N(13)—O(15)	1,21(1)	C(7)—C(8)—C(16)	110,0(1)
N(13)—O(14)	1,23(1)	C(7)—C(8)—C(9)	110,7(1)
		C(16)—C(8)—C(9)	105,6(1)
		C(7)—C(8)—C(17)	113,1(1)
		C(16)—C(8)—C(17)	107,5(1)
		C(9)—C(8)—C(17)	109,6(1)
		C(8)—C(9)—C(10)	108,3(1)
		O(18)—C(10)—C(5)	125,2(1)
		O(18)—C(10)—C(9)	120,6(1)
		C(5)—C(10)—C(9)	114,1(1)
		O(15)—N(13)—O(14)	124,3(1)
		O(15)—N(13)—C(3)	116,9(1)
		O(14)—N(13)—C(3)	118,6(1)

Высоты полярографических волн соединений III—VI либо одноэлектронны, либо соответствуют дробному числу электронов (см. табл. 2). На кольцевом электроде ни в одном случае не обнаружено проявление обратимости процесса окисления. Следовательно, первичные продукты электроокисления — катион-радикалы — претерпевают достаточно быстрые превращения, причем в случае одноэлектронной волны катион-радикалы, вероятно, гибнут с выбросом атома водорода и образованием катиона пиридиния, а в случае дробного числа электронов возможны два параллельных пути гибели катион-радикалов — с выбросом как атома

водорода, так и протона и дальнейшим окислением пиридиныльного радикала до пиридина, как это показано ранее [14]. Указанное предположение экспериментально подтверждается наблюдаемыми на кольцевом электроде волнами восстановления катиона пиридиния (в интервале потенциалов от -0,6 до -1,2 В) и пиридина (в интервале от -1,7 до -2,2 В). Не наблюдается четкой закономерности изменения высоты полярографических волн в зависимости от строения соединений, однако видно, что введение нитрогруппы в  $\beta$ -положение гетероцикла во всех случаях (кроме соединения IVa) приводит к повышению высоты волны электрохимического окисления. Введение в молекулу сильного электроноакцепторного заместителя затрудняет отрыв первого электрона, однако в состоянии катион-радикала оно же ускоряет процесс дальнейшего окисления с отщеплением второго электрона за счет изменения электронного или стерического строения частицы.

Т а б л и ц а 5

Важнейшие торсионные углы в молекуле Шб

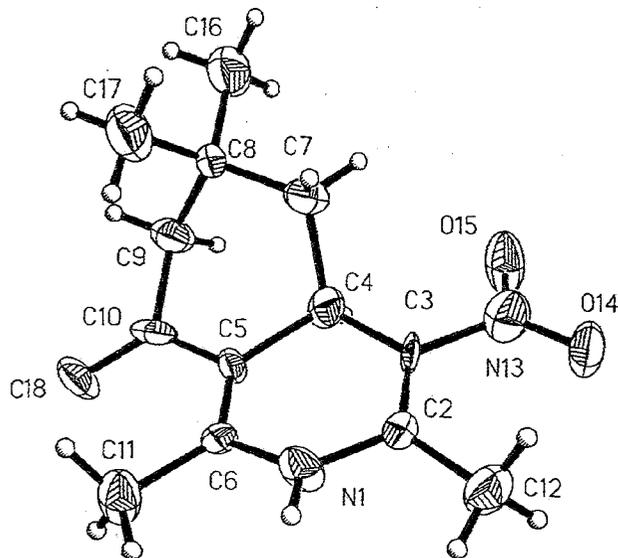
Угол	$\tau$ , град.	Угол	$\tau$ , град.
C(6)—N(1)—C(2)—C(3)	11(2)	C(4)—C(7)—C(8)—C(9)	-18(2)
N(1)—C(2)—C(3)—C(4)	-1(2)	C(7)—C(8)—C(9)—C(10)	60(1)
C(2)—C(3)—C(4)—C(5)	-10(2)	C(6)—C(5)—C(10)—O(18)	-21(2)
C(2)—C(3)—C(4)—C(7)	116(1)	C(4)—C(5)—C(10)—O(18)	167(1)
C(3)—C(4)—C(5)—C(6)	12(2)	C(6)—C(5)—C(10)—C(9)	160(1)
C(7)—C(4)—C(5)—C(6)	-118(1)	C(4)—C(5)—C(10)—C(9)	-12(2)
C(7)—C(4)—C(5)—C(10)	54(1)	C(8)—C(9)—C(10)—O(18)	136(1)
C(10)—C(5)—C(6)—N(1)	-176(1)	C(8)—C(9)—C(10)—C(5)	-46(1)
C(4)—C(5)—C(6)—N(1)	-4(2)	C(2)—C(3)—N(13)—O(15)	170(1)
C(2)—N(1)—C(6)—C(5)	-8(2)	C(4)—C(3)—N(13)—O(15)	-6(2)
C(3)—C(4)—C(7)—C(8)	-165(1)	C(2)—C(3)—N(13)—O(14)	-5(2)
C(5)—C(4)—C(7)—C(8)	-38(2)	C(4)—C(3)—N(13)—O(14)	178(1)

Т а б л и ц а 6

Координаты неводородных атомов ( $\times 10^4$ ) со стандартными отклонениями в молекуле Шб

Атом	x	y	z
N(1)	1028(9)	6775(10)	823(5)
C(2)	-102(14)	7048(11)	689(5)
C(3)	-934(11)	6280(11)	766(6)
C(4)	-708(10)	5107(11)	987(6)
C(5)	592(10)	4854(12)	988(6)
C(6)	1380(11)	5660(12)	933(5)
C(7)	-1247(12)	4745(12)	1684(7)
C(8)	-756(11)	3673(12)	1992(7)
C(9)	-99(12)	2982(12)	1436(7)
C(10)	921(12)	3713(13)	1147(6)
C(11)	2682(11)	5583(11)	1020(6)
C(12)	-237(12)	8287(10)	489(6)
N(13)	-2157(12)	6509(11)	598(6)
O(14)	-2434(8)	7472(8)	423(5)
O(15)	-2823(8)	5711(8)	595(5)
C(16)	-1759(12)	2918(12)	2241(8)
C(17)	64(13)	3885(12)	2615(7)
C(18)	1906(7)	3307(7)	1060(5)

Для установления пространственной и молекулярной структуры соединения IIIб проведено его рентгеноструктурное исследование. Модель молекулы с обозначением атомов представлена на рис. 1. Длины связей, валентные и торсионные углы приведены в табл. 4—6. 1,4-Дигидропириди-



Молекула 1,3,6-тетраметил-4-нитро-2,4а,5,6,7,8-гексагидроизохинолина-8 (IIIб)

новый цикл имеет конформацию мелкой ванны. Атомы N(1) и C(4) отклонены в одну сторону от строго плоского фрагмента C(2)C(3)C(5)C(6) на 0,09(1) и 0,14(1) Å соответственно. Второй цикл также имеет конформацию ванны. Выход атомов C(4) и C(9) из плоскости остальных четырех атомов 0,57(1) и 0,66(1) Å соответственно. Атом C(3) занимает экваториальное положение по отношению ко второму циклу. Одинарная связь C(5)—C(10) несколько укорочена (1,44 Å) из-за наличия сопряжения в цепочке N(1)—C(6)—C(5)—C(10)—O(18), однако полной копланарности в этой пентаде атомов не наблюдается; торсионный угол C(6)—C(5)—C(10)—O(18) составляет  $-21(2)^\circ$  (табл. 5), а двугранный угол между средними плоскостями обоих циклов —  $38,6(4)^\circ$ . Молекулы в кристалле образуют межмолекулярные водородные связи N(1)—H...O(18) (N...O = 3,01, H...O = 2,17Å, преобразование симметрии  $1/2 - x, 1/2 + y, z$ ).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на приборе Perkin-Elmer 580B в нуйоле, электронные спектры — на приборе Spectra UV-vis (в этаноле), спектры ПМР — на спектрометре Bruker WH-90/DS, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры сняты на приборе AEI MS-50. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе растворителей хлороформ—гексан—ацетон—этанол, 9:7:2:1, проявление в УФ свете.

Потенциалы электрохимического окисления соединений III—V ( $c = 5 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>) определены в безводном ацетонитриле [15] (фоновый электролит 0,1 моль·л<sup>-1</sup> гексафторфосфата тетрабутиламмония) на вращающемся дисковом электроде с кольцом (графит/графит) Bruker 350C (электрод сравнения 0,1 моль·л<sup>-1</sup> Ag/AgNO<sub>3</sub> в ацетонитриле, вспомогательный электрод — платиновая проволока, скорость вращения 2000 об/мин). Число электронов определяли по сравнению

высоты полярографических волн исследуемого соединения с высотой одноэлектронной волны восстановления 4'-(*m*-нитрофенил)-3,5-дизтоксикарбонил-1,2,6-триметил-1,4-дигидропиридина, зарегистрированных в идентичных условиях эксперимента. Потенциалы полуволны отнесены к Ag/AgNO<sub>3</sub>.

Кристаллы соединения ШБ состава C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенные из хлороформа, ромбические и имеют следующие кристаллографические параметры:  $a = 11,391(4)$ ,  $b = 11,887(4)$ ,  $c = 19,316(7)$  Å,  $V = 2615(2)$  Å<sup>3</sup>,  $M = 250,29$ ,  $d_{\text{ввч}} = 1,27$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 8$ , пр. группа Pbcа.

Интенсивности 1178 отражений измерены на автоматическом дифрактометре Syntex P21 (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\Theta/2\Theta$ -сканирование,  $2\Theta_{\text{max}} = 43^\circ$ ). В расчетах использовано 707 независимых отражений с  $I \geq 2\sigma_I$ .

Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-86 [16] и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до окончательного значения  $R = 0,078$ . Координаты неводородных атомов приведены в табл. 6.

Соединения Шг,д синтезированы согласно методике [2], IVб,в, VIа—ж — [5, 6]; а VIк — [20].

**1,6,6-Триметил-4-нитро-2,4а,5,6,7,8-гексагидроизохинолон-8 (IIIа).** Смесь 1,76 г (20 ммоль) 1-амино-2-нитроэтилена [16, 17] и 3,3 г (20 ммоль) ендина II, полученного согласно методике [1], кипятят в 30 мл метанола 3 ч, фильтруют и в четыре приема хроматографируют на препаративных стеклянных пластинах 220 × 280 мм на незакрепленном слое силикагеля L 40/100 в системе хлороформ—гексан—ацетон—этанол, 9:7:2:1. С пластинок собирают полосы оранжевого цвета, элюируют смесью 120 мл этанола и 60 мл ацетона, фильтруют, упаривают в вакууме; остаток обрабатывают сухим эфиром. Получают оранжевое вещество с  $T_{\text{пл}} 108...110^\circ\text{C}$  (из этанола). Выход 0,5 г (11%). Масс-спектр: 236 ( $M^+$ ). Найдено, %: С 60,7; Н 7,1; N 11,9. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 61,0; Н 6,8; N 11,8.

**1,3,6,6-Тетраметил-4-нитро-2,4а,5,6,7,8-гексагидроизохинолон-8 (IIIб).** Аналогично из 3,3 г (20 ммоль) ендина II и 2,05 г (20 ммоль) 2-амино-1-нитропропилена [17, 18] получают 0,8 г (16%) соединения IIIб с  $T_{\text{пл}} 175^\circ\text{C}$  (из этанола). Масс-спектр: 250 ( $M^+$ ). Найдено, %: С 62,5; Н 7,3; N 11,0. C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 62,5; Н 7,2; N 11,1.

**1,3,6,6-Тетраметил-4-этилтиокарбонил-2,4а,5,6,7,8-гексагидроизохинолон-8 (IIIв).** Аналогично из 3,3 г (20 ммоль) ендина II и 2,92 г (20 ммоль) *S*-этилового эфира  $\beta$ -аминотиокротоновой кислоты получают 0,9 г (15%) соединения IIIв с  $T_{\text{пл}} 124... \pm 126^\circ\text{C}$  (из этанола). Масс-спектр: 293 ( $M^+$ ). Найдено, %: С 64,8; Н 7,7; N 4,5; S 10,5; C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 65,4; Н 7,8; N 4,8; S 10,9.

**2,4,7,7-Тетраметил-3-нитро-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолон-5 (IVа).** Раствор 1,4 г (10 ммоль) 5,5-диметилциклогександиона-1,3, 1,49 г (10 ммоль) калиевой соли нитроацетона [18], 2,5 мл (45 ммоль) уксусного альдегида и 2,5 г ацетата аммония кипятят 3 ч в смеси 15 мл этанола и 10 мл уксусной кислоты. После охлаждения отделяют желтое вещество с  $T_{\text{пл}} 246...248^\circ\text{C}$  (из смеси этанол—AcOH). Выход 1,6 г (65%). Масс-спектр: 250 ( $M^+$ ). Найдено, %: С 62,5; Н 7,2; N 11,0. C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 62,4; Н 7,2; N 11,2.

**4,7,7-Триметил-3-нитро-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолон-5 (IVг).** Аналогично соединению IVа из 1,4 г (10 ммоль) 5,5-диметилциклогександиона-1,3, 1,27 г (10 ммоль) калиевой соли нитроуксусного альдегида [18], 2,5 мл (45 ммоль) уксусного альдегида и 2,5 г ацетата аммония получают гексагидрохинолон IVг. Разделяют на препаративных пластинках силикагеля в системе хлороформ—гексан—ацетон—этанол, 9:7:2:1. Получают 0,81 г (35%) желтого вещества с  $T_{\text{пл}} 207...210^\circ\text{C}$  (из смеси этанол—AcOH). Масс-спектр: 236 ( $M^+$ ). Найдено, %: С 60,8; Н 6,9; N 11,7. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 61,0; Н 6,8; N 11,9.

**7,7-Диметил-4-фенил-3-нитро-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолон-5 (IVд).** Раствор 1,4 г (10 ммоль) 5,5-диметилциклогександиона-1,3, 0,88 г (10 ммоль) 1-амино-2-нитроэтилена и 1,06 г (10 ммоль) бензальдегида кипятят 6 ч в смеси 30 мл этанола и 3 мл уксусной кислоты. Растворители удаляют в вакууме и остаток обрабатывают метанолом. Получают 1,19 г (40%) желтого вещества с  $T_{\text{пл}} 250^\circ\text{C}$  (из смеси метанол—AcOH). Найдено, %: С 68,4; Н 6,1; N 9,4. C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 68,2; Н 6,2; N 9,1.

**2,4-Диметил-3-ацетил-5-нитродигидропиридин-1,4 (VIз).** Раствор 0,6 г (5 ммоль) ацетил-ацетона, 0,44 г (5 ммоль) 1-амино-2-нитроэтилена и 0,84 мл (15 ммоль) ацетальдегида в смеси 10 мл этанола и 1 мл уксусной кислоты кипятят 1 ч. Растворители удаляют в вакууме и остаток разделяют в два приема на препаративных пластинках силикагеля в системе хлороформ—гексан—ацетон—этанол,

\* Здесь и далее для пиков ионов даны величины  $m/z$ .

9:7:2:1. С пластинок собирают оранжевую полосу. Получают 0,4 г (41%) соединения VIз,  $T_{пл}$  165...167°C (из метанола). Найдено, %: С 54,8; Н 6,0; N 14,1.  $C_9H_{12}N_2O_3$ . Вычислено, %: С 55,0; Н 6,1; N 14,3.

2-Метил-4-фенил-3-ацетил-5-нитродигидропиридин-1,4 (VIи). Раствор 0,99 г (10 ммоль) 4-аминопентен-3-она-2, 1,27 г (10 ммоль) калиевой соли нитроуксусного альдегида и 1,06 г (10 ммоль) бензальдегида в 20 мл смеси этанола и 3 мл уксусной кислоты (1:1) кипятят 4 ч. Растворители удаляют в вакууме и остаток обрабатывают метанолом. Получают 0,9 г (35%) красного вещества VIи с  $T_{пл}$  152...156°C (из метанола). Масс-спектр: 258 ( $M^+$ ). Найдено, %: С 65,0; Н 5,4; N 10,8.  $C_{14}H_{14}N_2O_3$ . Вычислено, %: С 65,1; Н 5,5; N 10,9.

Работа выполнена при финансовой поддержке Латвийского совета по науке (гранты 700, 701, 718).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахрем А. А., Лахвич Ф. А., Пырко А. Н. // ЖОрХ. — 1983. — Т. 19. — С. 2322.
2. Озол Я. Я., Пырко А. Н., Лахвич Ф. А., Виганте Б. А., Дубуре Р. Р., Дубур Г. Я., Ахрем А. А. // ХГС. — 1990. — № 1. — С. 66.
3. Clark R. D., Heathcock C. H. // J. Org. Chem. — 1976. — Vol. 41. — P. 636.
4. Виганте Б. А., Озол Я. Я., Дубур Г. Я., Бейлис Ю. И., Белаш Е. М., Пржедо В. В. // ХГС. — 1982. — № 2. — С. 219.
5. Eisner U., Kuthan J. // J. Chem. Rev. — 1972. — Vol. 72. — P. 1.
6. Kuthan J., Kurfurst A. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. — 1982. — Vol. 21. — P. 191.
7. Страдынь Я. П., Бейлис Ю. И., Улдрикус Я. Р., Дубур Г. Я., Саусинь А. Э., Чекавичус Б. С. // ХГС. — 1975. — № 11. — С. 1525.
8. Страдынь Я. П., Дубур Г. Я., Бейлис Ю. И., Улдрикус Я. Р., Саусинь А. Э., Чекавичус Б. С. // ХГС. — 1975. — № 11. — С. 1530.
9. Страдынь Я. П., Дубур Г. Я., Бейлис Ю. И., Улдрикус Я. Р., Короткова А. Ф. // ХГС. — 1972. — № 1. — С. 84.
10. Огле Я. В., Страдынь Я. П., Дубур Г. Я., Лусис В. К., Кадьш В. П. // ХГС. — 1980. — № 9. — С. 1263.
11. Граник В. Г. // Успехи химии. — 1982. — Т. 51. — С. 207.
12. Страдынь Я., Гаварс Р., Баумане Л., Дубурс Г. // ХГС. — 1997. — № 6. — С. 772.
13. Hansch C., Leo A., Taft R. W. // Chem. Rev. — 1991. — Vol. 91. — P. 165.
14. Ogle J., Stradins J., Baumann L. // Electrochim. acta. — 1994. — Vol. 39. — P. 73.
15. Clark D., Fleishmann M., Pletcher D. // J. Electroanal. Chem. — 1972. — Vol. 1. — P. 137.
16. Sheldrick G. M. // Crystallographic Computing. 3 / Eds. G. M. Sheldrick, C. Kruger, R. Goddard. — Oxford Univ. Press, 1985. — P. 175.
17. Faulques M., Rene L., Royer R. // Synthesis. — 1982. — N 4. — P. 260.
18. Krowczynski A., Kozerski L. // Synthesis. — 1983. — N 6. — P. 489.
19. Бабиевский К. К., Беликов В. М., Тихонова Н. А. // Изв. АН СССР. — 1970. — № 5. — С. 1161.
20. Pat. 3206671, BRD / Franckowiak G. // С. А. — 1983. — Vol. 98. — P. 215488.

Латвийский институт органического синтеза,  
Rīga LV-11006  
e-mail: aiva@osi.lanet.lv

Поступило в редакцию 18.03.98