И. Л. Баразненок, В. Г. Ненайденко, Е. С. Баленкова

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИН-4-ОНОВ

Взаимодействие с ароматическими аминами комплексов N,N-диметилакриламида и N,N-диметилметакриламида с ангидридом трифторметансульфоновой кислоты приводит к образованию тетрагидро-4-хинолонов и 3-метилтетрагидро-4-хинолонов соответственно.

В предыдущих работах [1—3] мы предложили новый электрофильный реагент, представляющий собой комплекс N,N-диметилакриламида и трифторметансульфонового ангидрида (I), и исследовали его поведение в реакциях с рядом ароматических и гетароматических субстратов, содержащих электронодонорные заместители. Данный комплекс представляет собой иминиевую соль с положительным зарядом, делокализованным между атомом азота, карбонильным и терминальным олефиновым атомами углерода [2].

Этот реагент имеет два электрофильных центра разной природы — иминиевый атом углерода и терминальный углеродный атом двойной связи — и способен реагировать с активными ароматическими соединениями с образованием инданонов и 1,3-диарилпропанонов. Направление протекания реакции зависит от соотношения активностей смежных положений в ароматическом ядре. Так, в случае близкой нуклеофильности этих положений протекает циклизация с образованием инданонов.

Продолжая исследование поведения гетароматических субстратов в реакции с комплексом I, мы нашли, что взаимодействие этого комплекса с N-метилкарбазолом (III) приводит к образованию двух соединений, представляющих собой изомерные циклопентакарбазолы IV и V в соотношении 1:1. Первоначальная атака протекает по наиболее активному

положению 3 молекулы карбазола [4]; стадия циклизации является менее селективной [2] и проходит как в положение 2, так и в положение 4. Соединения IV и V могут быть разделены хроматографически. Характерной особенностью спектра ПМР соединения IV является существенный сдвиг в слабое поле сигнала 10-Н (9,20 м. д.), обусловленный влиянием пространственно сближенного с протоном 10-Н карбонильного атома кислорода.

Однако в случае незамещенного карбазола VI первоначальная атака электрофила происходит не в ароматическое кольцо, а по атому азота; последующая циклизация в *орто*-положение приводит к образованию единственного продукта реакции — тетрагидропиридокарбазола VII, т. е. в отличие от N-метилкарбазола, реагирующего как С-нуклеофил, в реакции с комплексом I карбазол выступает как N-нуклеофил. Реакция протекает с первоначальной атакой атома азота по терминальному углеродному атому двойной связи комплекса с последующей гетероциклизацией в производное хинолона.

Мы исследовали поведение вторичных ароматических аминов различного строения VIII—XII в реакции с комплексом I и нашли, что единственными продуктами реакции во всех случаях являлись соответствующие тетрагидрохинолоны XIII—XVII.

Комплекс II, обладающий существенно более низкой электрофильностью и не реагирующий с большинством ароматических субстратов, также вступает в реакцию с алкилариламинами VIII—X с образованием 3-метилтетрагидро-4-хинолонов XVIII—XX. Первичные ароматические и третичные амины не взаимодействуют с комплексами I и II.

VIII-XII
$$\frac{1. \text{ I or II, C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2}{2. \text{ K}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}/\text{Et}_2\text{O}} = \frac{R^2}{1} \text{ R}^1$$

$$\times \text{XIII-XX} \text{ O}$$

XIII $R^1 = Me$, $R^2 = H$, $R^3 = H$; XIV $R^1 = Ph$, $R^2 = H$, $R^3 = H$; XV $R^1 + R^2 = (CH_2)_2$, $R^3 = H$; XVII $R^1 + R^2 = (CH_2)_3$, $R^3 = H$; XVIII $R^1 + R^2 = CH(CH_3)CH_2$, $R^3 = H$; XVIII $R^1 = Me$, $R^2 = H$, $R^3 = Me$; XIX $R^1 + R^2 = (CH_2)_2$, $R^3 = Me$; XX $R^1 + R^2 = (CH_2)_3$, $R^3 = Me$

В спектрах ПМР соединений XIII, XIV и XVIII имеется система сигналов в области 7,8...6,6 м. д., характерная для o-дизамещенного бензольного ядра; в спектрах соединений XV—XVII, XIX и XX — система сигналов в области 7,4...6,6 м. д., характерная для 1,2,3-тризамещенного бензольного ядра.

Обычный способ получения соединений этого класса, известный достаточно давно — циклизация N,N-дизамещенных β -аланинов, катализируемая полифосфорной кислотой либо жидкой HF [5, 6], или циклизация β -аминопропионитрилов при помощи сильных кислот Льюиса, в первую очередь AlCl₃ [7]. Недавно было показано [8—11], что акриловая кислота взаимодействует с ароматическими аминами в полифосфорной кислоте, давая соответствующие тетрагидрохинолоны, однако реакция сопровождается сильным осмолением, поэтому выходы продуктов реакции колеблются в интервале 5…10%. Таким образом, к достоинствам предложенного нами одностадийного метода синтеза тетрагидро-4-хинолонов следует отнести использование легкодоступных исходных веществ; кроме того, выходы в реакциях существенно выше, чем при использовании акриловой кислоты.

Неожиданный результат был получен при проведении реакции комплекса I с N-фенил-2-нафтиламином (XXI): было выделено два вещества — тетрагидро-4-хинолон XXII и тетрагидро-2-хинолон XXIII в соотношении 1:1. Образование соединения XXIII происходит в результате первоначальной атаки комплекса I не по атому азота, а по α -положению нафталинового кольца. Это свидетельствует о том, что атом азота и атом углерода $C_{(1)}$ в молекуле амина XXII обладают сравнимой нуклеофильностью. Характерной особенностью спектра ПМР соединения XXII является наличие значительного сдвига в слабое поле сигнала 10-H (9,43 м. д.), объясняющееся, как и в случае соединения IV, влиянием карбонильного атома кислорода.

Реакция с N-фенил-1-нафтиламином (XXIV) протекает неоднозначно и сопровождается сильным осмолением. Единственное выделенное соединение представляло собой желтое кристаллическое вещество; в спектрах ЯМР 1 Н и 13 С и ИК спектре этого соединения отсутствуют сигналы, характерные для монозамещенного бензольного ядра. Используя двухмерную методику 2D COSY, нам удалось получить полное отнесение сигналов протонов в спектре ПМР и определить, что выделенное вещество представляет собой N-нафтилтетрагидрохинолон (XXV), образующийся в результате циклизации в фенильное, а не в нафталиновое кольцо. Существенный сдвиг в сильное поле сигнала 8-Н в спектре ПМР соединения XXV ($\Delta \delta = 0.5$ м. д. по сравнению с N-фенилтетрагидрохинолоном XIV), по-видимому, можно объяснить влиянием близко расположенного нафталинового кольца.

$$\begin{array}{c}
NPh \\
XXIV
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
1. \text{ I, } C_2H_4Cl_2 \\
2. \text{ } K_2CO_3, \text{ } H_2O/\text{Et}_2O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
N \\
XXV 30\%
\end{array}$$

Таким образом, нами изучено поведение комплексов N,N-диметилакриламида и N,N-диметилметакриламида с трифторметансульфоновым ангидридом в реакциях со вторичными ароматическими аминами. На основе этой реакции разработан новый удобный метод получения тетрагидро-4-хинолонов и 3-метилтетрагидро-4-хинолонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С регистрировали на спектрометрах Varian VXR-400, Bruker AMX 400 (рабочая частота 400 МГц и 100 МГц соответственно) в CDCl₃, в качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. ИК спектры получены на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. ТСХ анализ проводили на пластинах Silufol UV-254, проявление в подкисленном растворе КМпО4 и парами йода. Ангидрид трифторметансульфоновой кислоты получали в соответствии с описанной методикой [12].

Общая методика синтеза 1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-онов. К интенсивно перемешиваемому раствору N,N-диметилакриламида (0,44 г, 4,4 ммоль) в абсолютном дихлорэтане (30 мл), охлажденному до 0 °C, по каплям добавляют раствор (CF₃SO₂)₂O (1,25 г, 4,4 ммоль) в абсолютном дихлорэтане (15 мл), после чего добавляют соответствующий ароматический амин (3,5 ммоль) в абсолютном дихлорэтане (15 мл). Реакционную смесь кипятят 2...4 ч, затем выливают в смесь эфира и водного раствора К₂СО₃, органическую фазу отделяют, водный слой экстрагируют эфиром, сушат CaCl₂. Растворители упаривают в вакууме, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем, элюенты гексан—этилацетат, 10:1, или бензол.

6-Метил-1,2,3,6-тетрагидроциклопента [c] карбазол-1-он (IV). Выход 0,18 г (19%), $T_{\text{ПЛ}}$ 205...208 °C. ИК спектр: 1700 см $^{-1}$ (С=O). Спектр ЯМР 1 Н (CDCl₃): 9,20 (1H, д, ^{3}J = 8,0 Гц, 10-H); 7,65 (1H, д, ^{3}J = 8,0 Гц, 4-H или 5-H); 7,54 (1H, д. д, ^{3}J = 8,0, ^{3}J = 7,6 Гц, 8-H); 7,49 (1H, д, ^{3}J = 8,0 Гц, 4-H или 5-H); 7,42 (1H, д, ^{3}J = 8,0 Гц, 7-H); 7,31 (1H, д. д, ^{3}J = 8,0, ^{3}J = 7,6 Гц, 9-H); 3,90 (3H, с, NCH₃); 3,30 (2H, м, 3-CH₂); 2,83 м. д. (2H, м, 2-CH₂). Спектр ЯМР 13 С (CDCl₃): 207,56 (C(1)), 148,75 (C(3a)); 141,50 (C(5a) или С(6a)); 140,13 (C(5a) или С(6a)); 131,79 (C(10c)); 126,88; 126,32; 122,71; 119,38; 115,26 (5CH_{apom}); 121,91 (C(10a) или С(10b)); 118,68 (C(10a) или С(10b)); 108,18 (C(9)); 37,04 (C(2)); 29,41 (NCH₃); 26,50 м. д. (C(3)). Найдено, %: C 81,14; H 5,63. С16H₁₃NO. Вычислено, %: C 81,70; H 5,53.

5-Метил-5,7,8,9-тетрагидроциклопента[b] карбазол-7-он (V). Выход 0,16 г (16%), $T_{\rm ПП}$ 178...180 °C. ИК спектр: 1700 см $^{-1}$ (С=O). Спектр ЯМР 1 Н (CDCl₃): 8,10 (1H, д, ^{3}J = 8,0 Гц, 1-H); 8,06 (1H, с, 10-H); 7,72 (1H, с, 6-H); 7,54 (1H, д. д, ^{3}J = 8,2, ^{3}J = 7,6 Гц, 3-H); 7,37 (1H, д, ^{3}J = 8,2 Гц, 4-H); 7,25 (1H, д. д, ^{3}J = 8,0, ^{3}J = 7,6 Гц, 2-H); 3,82 (3H, с, NCH₃); 3,29...3,20 (2H, м, 9-CH₂); 2,83...2,74 м. д. (2H, м, 8-CH₂). Спектр ЯМР 13 С (CDCl₃): 207,43 (C(7)); 145,13 (C(10a)); 143,15 (C(5a) или С(6a)); 140,70 (C(5a) или С(6a)); 134,51 (C(7a)); 129,69 (C(10a) или С(10b)); 121,56 (C(10a) или С(10b)); 127,72; 121,30; 119,22; 116,99; 108,74; 102,68 (6-CH_{аром}); 37,24 (C(8)); 29,17 (NCH₃); 25,36 м. д. (С(9)). Найдено, %: С 81,23; Н 5,45. С₁₆Н₁₃NO. Вычислено, %: С 81,70; Н 5,53.

5,6-Дигидро-4H-пиридо[3,2,1-jk] карбазол-4-он (VII). Выход 0,40 г (51%), $T_{\rm III}$ 97...99 °C. (по данным [6], $T_{\rm III}$ 98...100 °C). ИК спектр: $1690\,{\rm cm}^{-1}$ (C=O). Спектр ЯМР 1 H (CDCI₃): 8,00 (1H, д, $^{3}J=7,6\,\Gamma$ H, 1-H); 7,91 (1H, д, $^{3}J=8,0\,\Gamma$ H, 11-H); 7,76 (1H, д, $^{3}J=7,6\,\Gamma$ H, 3-H); 7,37 (1H, д. д, $^{3}J=8,2,\,^{3}J=7,4\,\Gamma$ H, 9-H); 7,21 (1H, д, $^{3}J=8,2\,\Gamma$ H, 8-H); 7,15 (1H, д. д, $^{3}J=8,0,\,^{3}J=7,4\,\Gamma$ H, 10-H); 7,09 (1H, т, $^{3}J=7,6\,\Gamma$ H, 2-H); 4,22 (2H, т, $^{3}J=7,2\,\Gamma$ H, CH₂N); 2,95 м. д. (2H, т, $^{3}J=7,2\,\Gamma$ H, CH₂CO). Спектр ЯМР 13 С (CDCI₃): 192,19 (C₄); 143,47 (C₃); 140,31 (C₇₃); 126,40 (C₁) или C₃); 126,27 (C₁) или C₃); 123,06 (C₁) или С₁₁b); 122,92 (C₁₁) или С₁₁b); 121,96; 121,04; 119,90; 119,25 (4-CH₃pom); 116,95 (C₃a)); 108,91 (C₈); 40,54 (C₆); 37,29 м. д. (C₅)).

4-Метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-1-он (XIII). Выход 0,22 г (39%), масло, n_D^{20} 1,6170. (по данным [10], n_D^{20} 1,6191). ИК спектр: 1685 см $^{-1}$ (С=0). Спектр ЯМР 1 Н (CDCl₃): 7,80 (1H, д. д. д, $^{4}J=1,5, ^{3}J=8,1$ Гц, 8-Н); 7,29 (1H, д. д. д, $^{4}J=1,5, ^{3}J=8,1$ $^{3}J=7,9$ Гц, 6-Н); 6,64 (1H, д. д. д, $^{4}J=1,5, ^{3}J=8,1$ Гц, 5-Н); 3,34 (2H, т, $^{3}J=7,2$ Гц, CH₂N); 2,85 (3H, с, CH₃N); 2,60 м. д. (2H, т, $^{3}J=7,2$ Гц, CH₂CO). Спектр ЯМР 13 С (CDCl₃): 193,29 (C(1)); 152,36 (C(4a)); 135,08 (C(6) или C(8)); 127,51 (C(6) или C(8)); 119,43 (C(8a)); 116,61 (C(5) или C(7)); 112,96 (C(5) или C(7)); 50,95 (C(3)); 38,89 (CH₃); 37,84 м. д. (C(2)).

4-Фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-1-он (XIV). Выход 0,30 г (32%), $T_{\rm HJ}$ 81...82 °C. (по данным [13], $T_{\rm HJ}$ 82...83 °C). ИК спектр: 1690 см⁻¹ (C=O). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃): 7,88 (1H, д.

д, ${}^4J=1,4,\,{}^3J=8,0$ Гп, 8-H); 7,47 (2H, д. д, ${}^3J=8,1,\,{}^3J=7,9$ Гп, 3-H, 5-Hфенильн); 7,20 (3H, м, H-6хинолин, 2-H, 6-Нфенильн); 7,13 (1H, д. д. д. ${}^4J=1,4,\,{}^3J=8,1,\,{}^3J=7,9$ Гп, 4-Нфенильн); 6,70 (1H, д. д. д. ${}^4J=1,5,\,{}^3J=8,1,\,{}^3J=7,9$ Гп, 4-Нфенильн); 6,70 (1H, д. д. д. ${}^4J=1,5,\,{}^3J=8,1$ Гп, 5-H); 3,83 (2H, т. ${}^3J=7,0$ Гп, CH₂N); 2,76 м. д. (2H, т. ${}^3J=7,0$ Гп, CH₂CO). Спектр ЯМР 13 C (CDCl3): 193,35 (C(1)); 151,16 (C(4a)); 145,77 (C(1)фенильн); 134,74 (C(6) или C(8)); 129,84 (2C, C(3); C(5)фенильн); 127,94 (C(6) или C(8)); 125,96 (2C, C(2), C(6)фенильн); 125,68 (C(4)фенильн); 120,18 (C(8a)); 118,24 (C(5) или C(7)); 115,43 (C(5) или C(7)); 50,61 (C(3)); 38,27 м. д. (C(2)).

1,2,5,6-Тетрагидро-4H-пирродо[3,2,1-i/] хинолин-6-он (XV). Выход 0,26 г (46%), $T_{\Pi\Pi}$ 56...58 °C (по данным [9], $T_{\Pi\Pi}$ 57...58 °C). ИК спектр: 1680 см⁻¹ (С=O). Спектр ЯМР 1 H (CDCl₃): 7,44 (1H, д. д, $^{4}J=1,3,\,^{3}J=8,0$ Гц, 7-H); 7,13 (1H, д. д, $^{4}J=1,3,\,^{3}J=7,8$ Гц, 9-H); 6,64 (1H, д. д, $^{3}J=7,8,\,^{3}J=8,0$ Гц, 8-H); 3,32 (2H, т, $^{3}J=8,0$ Гц, 2-CH₂); 3,23 (2H, т, $^{3}J=7,2$ Гц, 4-CH₂); 2,98 (2H, т, $^{3}J=8,0$ Гц, 1-CH₂); 2,67 м. д. (2H, т, $^{3}J=7,2$ Гц, 5-CH₂). Спектр ЯМР 13 C (CDCl₃): 192,93 (C₍₆₎); 158,17 (C_(3a)); 130,98 (C_(9a)); 129,49 (C₍₇₎ или С₍₉₎); 123,37 (C₍₇₎ или С₍₉₎); 118,71 (C₍₈₎); 116,49 (C_(6a)); 54,85 (C₍₂₎); 48,45 (C₍₄₎); 38,21 (C₍₅₎); 29,01 м. д. (C₍₁₎).

2,3,6,7,-Тетрагидро-1H,5H-пиридо[3,2,1-ij]хинолин-1-он (XVI). Выход 0,21 г (34%), $T_{\Pi\Pi}$ 63...64 °C (по данным [8], $T_{\Pi\Pi}$ 62...63 °C). ИК спектр: 1680 см $^{-1}$ (С=O). Спектр ЯМР 1 H (CDCl₃): 7,66 (1H, д, ^{3}J = 7,9 Гц, 10-H); 7,04 (1H, д, ^{3}J = 7,4 Гц, 8-H); 6,58 (1H, д. д, ^{3}J = 7,4, ^{3}J = 7,9 Гц, 9-H); 3,32 (2H, м, 3-CH₂ или 5-CH₂); 3,17 (2H, м, 3-CH₂ или 5-CH₂); 2,71 (2H, м, 1-CH₂ или 6-CH₂); 2,64 (2H, м, 1-CH₂ или 6-CH₂); 2,00 м. д. (2H, м, 2-CH₂). Спектр ЯМР 13 C (CDCl₃): 193,70 (C₍₁₀₎; 149,50 (C₍₄₀₎); 134,61 (C₍₈₎ или C₍₁₀₎); 125,79 (C₍₈₎ или C₍₁₀₎); 123,70 (C_(7a) или C_(10a)); 119,07 (C_(7a) или C_(10a)); 116,56 (C₍₉₎); 50,04 (C₍₃₎ или C₍₅₎); 50,00 (C₍₃₎ или C₍₅₎); 37,84 (C₍₂₎); 26,53 (C₍₇₎); 21,47 м. д. (C₍₆₎).

2-Метил-2,4,5,6-тетрагидро-1H-нирроло[3,2,1-i/] хинолин-6-он (XVII). Выход 0,29 г (44%), $T_{\rm RR}$ 62...63 °C (по данным [9], $T_{\rm RR}$ 64 °C). ИК спектр: 1680 см $^{-1}$ (С=O). Спектр ЯМР 1 H (CDCl₃): 7,42 (1H, д, ^{3}J = 8,0 Гц, 7-H); 7,08 (1H, д, ^{3}J = 7,8 Гц, 9-H); 6,59 (1H, д. д, ^{3}J = 7,8, ^{3}J = 8,0 Гц, 8-H); 3,50...3,40 (2H, м, 2-CH, 4-CHH); 3,07 (1H, д. д, ^{2}J = 15,6, ^{3}J = 7,9 Гц, 1-CHH); 2,95 (1H, д. д, ^{2}J = 4,4, ^{3}J = 14,1, ^{3}J = 10,4 Гц, 4-CHH); 2,77...2.57 (3H, м, 1-CHH, 5-CH₂); 1,32 м. д. (3H, д, ^{3}J = 6,2 Гц, CH₃). Спектр ЯМР 13 C (CDCl₃): 193,03 (C₍₆₎); 158,08 (C_(3a)); 130,02 (C_(9a)); 129,26 (C₍₇₎ или С₍₉₎); 123,33 (C₍₇₎ или С₍₉₎); 118,50 (C₍₈₎); 116,00 (C_(6a)); 62,74 (C₍₂₎); 45,93 (C₍₄₎); 38,18 (C₍₁₎ или С₍₅₎); 37,37 (C₍₁₎ или С₍₅₎); 18,30 м. д. (CH₃).

2,4-Диметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-1-он (XVIII). Выход 0,20 г (32%), $T_{\rm III}$ 73...74 °C (по данным [10] $T_{\rm III}$ 72...73 °C). ИК спектр: 1685 см $^{-1}$ (С=O). Спектр ЯМР 1 Н (CDCl₃): 7,80 (1H, д. д. д. 4 Ј=1,5, 3 Ј=8,0 1 Пи, 72...73 °C). ИК спектр: 1685 см $^{-1}$ (С=O). Спектр ЯМР 1 Н (CDCl₃): 7,80 (1H, д. д. д. д. 4 Ј=1,5, 3 Ј=8,0, 3 Ј=7,8 1 Пи, 6-H); 6,64 (1H, д. д. д. д. 4 Ј=1,5, 3 Ј=8,0, 3 Ј=7,8 1 Пи, 6-H); 3,35 (1H, д. д. д. 2 Ј=12,0, 3 Ј=7,2 1 Пи, СН $_{\rm 3KEN}$); 3,13 (1H, д. д. 2 Ј=12,0, 3 Ј=11,6 1 Пи, СН $_{\rm 4KEN}$); 2,90 (3H, с. СН₃N); 2,67 (1H, д. кв. 3 Ј=6,8, 3 Ј=11,6 1 Пи, 2-CH); 1,15 м. д. (3H, д. 3 Ј=6,8 1 Пи, СН(СН₃) СО). Спектр ЯМР 13 С (CDCl₃): 196,40 (C(1)); 152,38 (C(4a)); 135,10 (C(6) или С(8)); 128,28 (C(6) или С(8)); 119,43 (C(8a)); 117,02 (C(5) или С(7)); 113,00 (C(5) или С(7)); 58,05 (C(3)); 41,19 (C(2)); 39,22 (NCH₃); 12,50 м. д. (CH<u>CH</u>₃).

5-Метил-1,2,5,6-тетрагидро-4H-пирроло[3,2,1-i] хинолин-6-он (XIX). Выход 0,18 г (30%), $T_{\Pi\Pi}$ 87...89 °C. ИК спектр: 1675 см $^{-1}$ (С=O). Спектр ЯМР 1 H (CDCl₃): 7,42 (1H, д, 3 J=8,0 Гц, 7-H); 7,10 (1H, д, 3 J=7,8 Гц, 9-H); 6,58 (1H, д. д, 3 J=7,8, 3 J=8,0 Гц, 8-H); 3,46 (1H, д. д, 2 J=13,4, 3 J=8,6 Гц, 2- $\frac{CH}{H}$ H); 3,29 (1H, д. д, 2 J=10,8, 3 J=5,2 Гц, 4-CHH_{3KB}); 3,12 (1H, д. д, 2 J=17,5, 3 J=8,6 Гц, 2- $\frac{CH}{H}$ H); 2,95 (2H, м, 1-CH₂); 2,85 (1H, д. д, 2 J=10,8, 3 J=11,2 Гц, 4-CHH_{4KC}); 2,64 (1H, м, 5-CH); 1,15 м. д. (3H, д, 3 J=6,8 Гц, CH₃). Спектр ЯМР 13 C (CDCl₃): 195,67 (C(6)); 157,82 (C(3a)); 130,96 (C(9a)); 129,23 (C(7) или С(9)); 123,71 (C(7) или С(9)); 118,71 (C(8)); 115,84 (C(6a)); 55,26 (C(2) или С(4)); 54,87 (C(2) или С(4)); (C(2)), 41,69 (C(5)); 28,91 (C(1)); 13,25 м. д. (CH₃). Найдено, %: C 76,78; H 6,99. C₁₂H₁₃NO. Вычислено, % C 77,00; H6,95.

2-Метил-2,3,6,7,-тетрагидро-1H,5H-пиридо[3,2,1-i]хинолин-1-он (XX). Выход 0,22 г (33%), $T_{\Pi\Pi}$ 96...98 °C. ИК спектр: 1680 см $^{-1}$ (C=O). Спектр ЯМР 1 H (CDCl₃): 7,68 (1H, д, ^{3}J = 8,0 Гц, 10-H); 7,05 (1H, д, ^{3}J = 7,8 Гц, 8-H); 6,57 (1H, д. д, ^{3}J = 7,8, ^{3}J = 8,0 Гц, 8-H); 3,29 (1H, д. д, ^{2}J = 11,9, ^{3}J = 5,5 Гц, 3-CH $_{\rm HSKD}$); 3,24 (1H, м, 5-CHH); 3,12 (1H, м, 5-CHH); 3,07 (1H, д. д, ^{2}J = 11,9, ^{3}J = 11,8 Гц, 3-CH $_{\rm HSKD}$); 2,65 (1H, м, 2-CH); 2,01 (2H, м, 6-CH₂); 1,17 м. д. (3H, д, ^{3}J = 6,9 Гц, CH₃). Спектр ЯМР 13 С (CDCl₃): 196,43 (C(1)); 149,17 (C(4a)); 134,28 (C(8) или С(10)); 126,04 (C(8) или С(10)); 123,48 (C(7a) или С(10a)); 118,37 (C(7a) или С(10a)); 116,50 (C(9)); 56,65 (C(3)); 49,92 (C(5)); 40,81 (C(2)); 26,51 (C(7)); 21,47 (C(6)); 12,53 м. д. (CH₃). Найдено, %: С 76,76; H 7,47. С₁₃H₁₅NO. Вычислено, %: С 77,58; H 7,51.

4-Фенил-1,2,3,4-тетрагидробензо[f]хинолин-1-он (XXII). Выход 0,22 г (26%), $T_{\Pi\Pi}$ 137...139 °C. ИК спектр: 1655 см⁻¹ (С=О). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 9,43 (1H, д, ³J = 8,3 Гц, 10-H); 7,55...7,15 (9H, м); 6,70 (1H, д, ³J = 8,8 Гц, 5-H); 3,88 (2H, т, ³J = 7,2 Гц, 3-CH₂); 2,83 м. д. (2H, т, ³J = 7,2 Гц, 2-CH₂). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃): 193,90 (С₁); 152,67 (С_{4а}); 145,92 (С_{1а}) фенильн); 135,82; 129,51; 128,15; 126,53; 125,71; 123,64 (6C, 6-CH_{аром}); 132,61 (С₁₀₆)); 130,06 (2C, С₃), С(5)фенильн); 127,77 (С(6а) или С_{(10а})); 126,26 (2C, С₂), С(6)фенильн); 125,68 (С(6а) или С_{(10а})); 117,46 (С₅); 51,08 (С₃); 39,38 м. д. (С₂). Найдено, %: С 82,90; H 5,64. С₁₉H₁₅NO. Вычислено, %: С 83,49; H 5,53.

4-Фенил-1,2,3,4-тетрагидробензо[J] хинолин-3-он (XXIII). Выход 0,23 г (27%), $T_{\Pi\Pi}$ 166...167 °C. ИК спектр: 1690 см $^{-1}$ (С=O). Спектр ЯМР 1 Н (CDCl₃): 7,90 (1H, д, ^{3}J = 8,4 Гц, 7-Н или 10-H); 7,67 (1H, д, ^{3}J = 8,6 Гц, 7-Н или 10-H); 7,50...7,30 (6H, м); 7,19 (2H, д, ^{3}J = 8,5 Гц, 2-H, 6-Hфенильн); 6,57 (1H, д, ^{3}J = 8,8 Гц, 5-H); 3,36 (2H, т, ^{3}J = 7,8 Гц, 1-CH₂); 2,85 м. д. (2H, т, ^{3}J = 7,8 Гц, 2-CH₂). Спектр ЯМР 13 С (CDCl₃): 170,00 (C(3)); 138,72 (С(4а) или С(1)фенильн); 138,69 (С(4а) или С(1)фенильн); 131,01 (С(6а) или С(10а)); 130,06 (С(6а) или С(10а)); 129,77 (2C, С(3), С(5)фенильн); 128,50; 128,08; 127,38; 126,97; 124,61; 122,83 (6-C, 6-CHapom); 119,22 (С(10b)); 117,76 (С(5)); 31,77 (С(2)); 20,95 м. д. (С(1)). Найдено, %: С 84,05; Н 5,85. С16Н13NО. Вычислено, %: С 83,49; Н 5,53.

1-(1-Нафтил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-он (XXV). Выход 0,30 г (30%), $T_{\text{ил}}$ 85...87 °C. ИК спектр: 1685 см⁻¹ (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 7,97 (2H, м, 5-H, 5'-H); 7,92 (1H, д, ${}^3J=8,0$ Гц, 8'-H); 7,85 (1H, д, ${}^3J=8,3$ Гц, 4'-H); 7,55...7,49 (2H, м, 3'-H, 7'-H); 7,08 (1H, т, ${}^3J=8,2$ Гц, 6'-H); 7,38 (1H, д, ${}^3J=8,0$ Гц, 2'-H); 7,08 (1H, т, ${}^3J=8,4$ Гц, 7-H); 6,72 (1H, т, ${}^3J=8,2$ Гц, 6-H); 6,08 (1H, д, ${}^3J=8,4$ Гц, 8-H); 4,00 (1H, м, NCHH); 3,83 (1H, м, NCHH); 3,00 (1H, м, CHHCO); 2,84 м. д. (1H, м, CHHCO). Спектр ЯМР 13 C (CDCl₃): 193,33 (C(4)); 152,10 (C(8a)); 142,37 (C(1')); 134,92; 128,62; 127,76; 127,70; 126,85; 126,62; 126,36; 124,24; 123,04 (9-C, 9-CH_{2ром}); 134,87 (C(4a)); 129,39 (C(4'a) или C(8'a)); 122,63 (C(6a) или C(10a)); 117,71 (C(5) или С(7)); 115,78 (C(5) или С(7)); 50,99 (C(2)); 38,48 м. д. (C(3)). Найдено, %: C 82,85; H 5,77. C16H13NO. Вычислено, %: C 83,49; H 5,53.

И. Л. Баразненок выражает благодарность компании Chevron за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nenajdenko V. G., Baraznenok I. L., Balenkova E. S. // Tetrah. Lett. 1996. Vol. 37. P. 4199.
- Nenajdenko V. G., Baraznenok I. L., Balenkova E. S. // Tetrahedron. 1996. Vol. 52. P. 12993.
- 3. Baraznenok I. L., Nenajdenko V. G., Balenkova E. S. // Synthesis. 1997. In press.
- 4. Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д. и Оллиса У. Д. Т. 8. Азотсодержащие гетероциклы. М.: Химия, 1985. С. 567.
- 5. Rapoport H., Tretter J. R. // J. Org. Chem. 1958. Vol. 23. P. 248.
- 6. Rapoport H., Bowman D. M. // J. Org. Chem. 1959. Vol. 24. P. 324.
- 7. Astill B. D., Boeketheide V. // J. Org. Chem. 1958. Vol. 23. P. 316.
- 8. Dike S. Y., Merchant J. R. // J. Heterocycl. Chem. 1976. Vol. 13. P. 1337.
- 9. Shankaranarayan V., Merchant J. R. // J. Heterocycl. Chem. 1979. Vol. 16. P. 949.
- 10. Merchant J. R., Shankaranarayan V. // Chem. Ind. (London). 1979. P. 320.
- 11. Merchant J. R., Engineer A. B. // Curr. Sci. 1979. Vol. 48. P. 13.
- 12. Stang P. J., Hanack M., Subramanian L. R. // Synthesis. 1982. N 2. P. 85.
- 13. Hromatka O., Sauter F. // Monatsh. Chem. 1966. Bd 97. S. 1011.