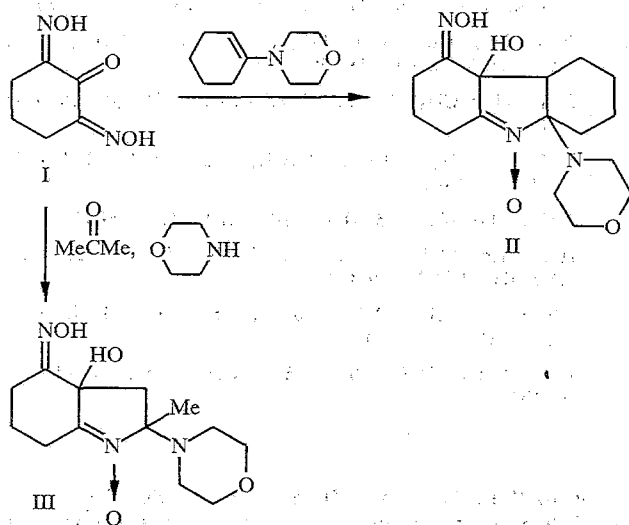


В. А. Самсонов, Л. Б. Володарский, И. Ю. Багрянская,  
Ю. В. Гатилев

# ОБРАЗОВАНИЕ ПИРРОЛИН-N-ОКСИДНОГО ЦИКЛА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИЗОНИТРОЗОКЕТОНОВ С ЕНАМИНАМИ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПИРРОЛИН-N-ОКСИДОВ

При взаимодействии изонитрозокетон — 2,6-дигидроксиминоцикло-  
гексана и  $\omega$ -изонитрозоацетофенона с енаминами получают соединения, со-  
держащие пирролин-N-оксидный цикл. Последние при действии аминов,  
гидразина и гидроксилamina ведут себя как синтетические эквиваленты 1,4-ди-  
карбонильных соединений.

Ранее было показано, что изонитрозокетоны — производные тетрагидро-  
бензофуразана и тетрагидробензофуросана легко взаимодействуют как с  
енаминами, так и с кетонами и аминами, давая производные  
пирролин-N-оксида [1]. Можно было предположить, что найденные  
превращения являются достаточно общими и позволяют получать, исходя из  
изонитрозокетон и карбонильных соединений, производные пирролин-N-  
оксида. Для подтверждения этого предположения было осуществлено  
взаимодействие легко доступного алициклического изонитрозокетона —  
2,6-дигидроксиминоциклогексана (I) [2] с енамином — 1-(N-морфо-  
линил)циклогексен-1, которое привело с высоким выходом к 4-  
гидроксимино-4a-гидрокси-8a-(N-морфолинил)-1,2,3,4,4b,5,6,7,8,8a-дека-  
гидро-4H-карбазол-9-оксиду (II). Поскольку в спектрах ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$   
указанного продукта (см. табл. 1) наблюдается только один набор сигналов,  
тогда как в его молекуле имеется три асимметрических центра и оксимная  
группа, то, вероятно, образуется преимущественно один диастереомер. В  
результате взаимодействия соединения I с ацетоном и морфолином получен  
продукт (III), которому на основании аналитических и спектральных данных  
приписано строение 3a-гидрокси-2-метил-2-(N-морфолинил)-4-гидроксимино-  
но-2,3,4,5,6,7-гексагидро-3aH-индол-1-оксида. В спектрах ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$   
соединения III наблюдается удвоенный набор сигналов, указывающий на то,  
что оно представляет собой смесь диастереомеров.



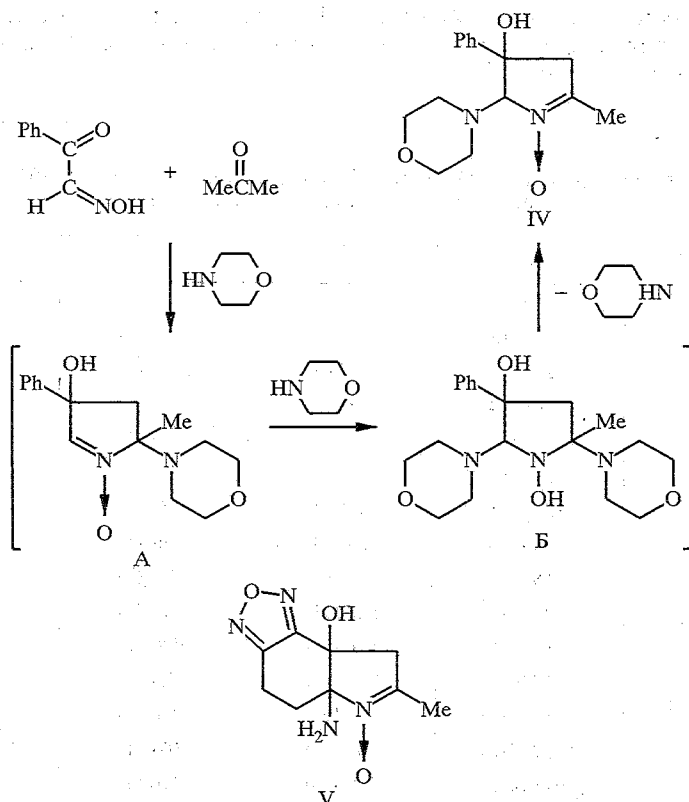
Данные спектров ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$  синтезированных соединений

Соединение*	Спектры ЯМР, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)	
II	$^1\text{H}$	1,20...3,50 (23H, м, $\text{CH}$ , 11 $\text{CH}_2$ ), 5,71 (1H, с, OH), 10,86 (1H, с, =NOH)
	$^{13}\text{C}$	18,7, 20,0, 20,3, 20,5, 20,8, 21,3, 27,8 ( $\text{CH}_2$ ), 38,2 ( $\text{CH}$ ), 45,3 ( $\text{CH}_2\text{—N}$ ), 66,8 ( $\text{CH}_2\text{—O—}$ ), 76,0 ( $\text{—C—OH}$ ), 92,4 ( $\text{N—C—N}$ ), 142,0 ( $\text{C=N—O}$ ), 156,7 ( $\text{C=NOH}$ )
III	$^1\text{H}$	1,20...3,50 (19H, м, 8 $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$ ), 5,95, 6,05 (1H, с. с, OH), 10,86, 10,91 (1H, с. с, =NOH)
	$^{13}\text{C}$	20,5, 20,6, 20,8, 20,9, 21,5 ( $\text{CH}_2$ ), 23,5 ( $\text{CH}_3$ ), 45,5, 46,1 ( $\text{CH}_2\text{—N}$ ), 66,7 ( $\text{CH}_2\text{—O—}$ ), 74,1, 74,7 ( $\text{—C—OH}$ ), 91,7, 91,9 ( $\text{N—C—N}$ ), 142,9, 143,0 ( $\text{C=N—O}$ ), 156,0, 156,8 ( $\text{C=NOH}$ )
IV	$^1\text{H}$	1,98, 2,00 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 2,30...3,30 (6H, м, 3 $\text{CH}_2$ ), 3,40...3,60 (4H, м, 2 $\text{CH}_2$ ), 4,35, 4,52 (1H, с. с, $\text{CH}$ ), 5,40, 5,81 (1H, с. с, OH), 7,20...7,60 (5H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ )
	$^{13}\text{C}$	12,0 ( $\text{CH}_3$ ), 43,7, 48,0 ( $\text{CH}_2$ ), 48,5, 49,8 ( $\text{CH}_2\text{—N—}$ ), 66,0, 66,4 ( $\text{CH}_2\text{—O—}$ ), 72,5, 75,0 ( $\text{—C—OH}$ ), 97,4, 100,2 ( $\text{CH}$ ), 123,9, 126,9, 127,1, 127,2, 128,2, 140,3, 140,8 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 141,2, 147,5 ( $\text{C=N}$ )
VI	$^1\text{H}$	2,47 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 8,96 (1H, д, $J_{46} = 2$ Гц, $\text{H}_{\text{Het}}$ ), 7,33 (1H, д, $J_{46} = 2$ Гц, $\text{H}_{\text{Het}}$ ), 7,15...7,25 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7,35...7,40 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ )
	$^{13}\text{C}$	22,2 ( $\text{CH}_3$ ), 123,9 ( $\text{C}_{(4)}$ ), 127,9, 130,2, 130,6 ( $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 135,7 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 138,4 ( $\text{C}_{(5)}$ ), 148,1 ( $\text{C}_{(6)}$ ), 160,7 ( $\text{C}_{(3)}$ )
VII	$^1\text{H}$	1,62 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 2,83 (2H, с, $\text{CH}_2$ ), 5,75 (1H, с, OH), 7,20...7,40 (5H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7,41 (1H, с, $\text{CH=N}$ ), 10,28 (1H, с, =NOH), 10,78 (1H, с, =NOH)
	$^{13}\text{C}$	15,0 ( $\text{CH}_3$ ), 45,4 ( $\text{CH}_2$ ), 74,8 ( $\text{C—OH}$ ), 125,7, 126,8, 127,8 ( $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 143,6 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 153,5 ( $\text{C=NOH}$ ), 153,9 ( $\text{CH=NOH}$ )
VIII	$^1\text{H}$	2,19 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 3,56 (3H, с, $\text{OCH}_3$ ), 6,27 (1H, с, $\text{CH}$ ), 7,20...7,30 (1H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7,45...7,60 (7H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7,78...7,83 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ )
	$^{13}\text{C}$	12,7 ( $\text{CH}_3$ ), 61,2 ( $\text{OCH}_3$ ), 103,4 ( $\text{C}_{(3)}$ ), 106,1 ( $\text{C}_{(2)}$ ), 122,6 ( $\text{C}_{(4)}$ ), 124,6, 125,5, 127,3, 127,6, 128,3, 128,8 ( $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 134,8, 136,6 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 142,9 ( $\text{C}_{(5)}$ )
IX	$^1\text{H}$	2,23 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 3,42 (3H, с, $\text{N—CH}_3$ ), 3,78 (3H, с, $\text{OCH}_3$ ), 6,05 (1H, с, $\text{CH}$ ), 7,15 (1H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7,37 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7,64 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ )
	$^{13}\text{C}$	12,0 ( $\text{CH}_3$ ), 27,8 ( $\text{N—CH}_3$ ), 61,2 ( $\text{OCH}_3$ ), 102,0 ( $\text{C}_{(3)}$ ), 105,0 ( $\text{C}_{(2)}$ ), 121,6 ( $\text{C}_{(4)}$ ), 124,3, 125,4, 128,2 ( $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 135,4 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 142,7 ( $\text{C}_{(5)}$ )
X	$^1\text{H}$	2,30 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 6,00 (1H, с, $\text{CH}$ ), 7,25...7,50 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7,80...7,90 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 8,60 (1H, д, $\text{CH=N}$ ), 12,3 (1H, с, =NOH)
	$^{13}\text{C}$	20,3 ( $\text{CH}_3$ ), 101,3 ( $\text{CH}$ ), 127,4, 128,2, 132,2 ( $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 138,0 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 152,9 ( $\text{=C}$ ), 160,5 ( $\text{CH=N}$ ), 190,9 ( $\text{C=O}$ )
XI	$^1\text{H}$	2,51 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 1,79, 2,59, 2,94 (6H, м, 3 $\text{CH}_2$ ), 7,61 (1H, с, $\text{CH}$ ), 11,90 (1H, с, =NOH)
	$^{13}\text{C}$	21,6 ( $\text{CH}_3$ ), 21,0, 23,8, 30,3 ( $\text{CH}_2$ ), 122,0 ( $\text{CH}$ ), 151,6 ( $\text{C=NOH}$ ), 132,8, 158,9, 160,2 ( $\text{=C}$ )
XII	$^1\text{H}$	0,50...1,00 (6H, м, 3 $\text{CH}_2$ ), 1,70...2,20 (8H, м, 4 $\text{CH}_2$ )
	$^{13}\text{C}$	20,5, 21,6, 22,2, 25,0, 28,8, 29,7, 30,6 ( $\text{CH}_2$ ), 132,6, 135,6 ( $\text{=C}$ ), 154,0 ( $\text{C=NOH}$ ), 158,2, 159,3 ( $\text{C=N}$ )
XIII	$^1\text{H}$	1,91 (3H, с, $\text{CH}_3$ ), 2,45...2,52 (6H, м, 3 $\text{CH}_2$ ), 3,45...3,55 (2H, м, $\text{CH}_2$ ), 11,07 (2H, с, 2 =NOH)
	$^{13}\text{C}$	12,7 ( $\text{CH}_3$ ), 18,0, 23,0, 36,9 ( $\text{CH}_2$ ), 86,9 ( $\text{C—O—}$ ), 153,9, 156,8 ( $\text{C=NOH}$ )

\*

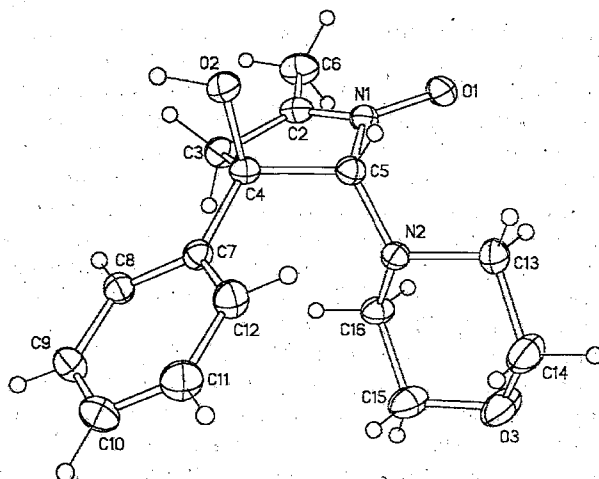
Спектры соединений II, III, IV, VI, VII, XIII записаны в  $\text{DMSO-}d_6$ ,  
 VIII, IX, X — в  $\text{CDCl}_3$ , спектр соединения XII — в 2% растворе NaOH в  $\text{D}_2\text{O}$ .

Аналогичным образом при взаимодействии легкодоступного  $\omega$ -изонитрозоацетофенона с ацетоном и морфолином образуется бесцветный продукт (IV), в ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрах которого наблюдается удвоенный набор сигналов. Поскольку на основании аналитических и спектральных данных затруднительно сделать вывод о строении полученного соединения, оно было установлено по данным РСА (см. табл. 2 и рис. 1). Длины связей пятичленного цикла близки к соответствующим величинам для синтезированного ранее соединения (V) [1]. Данный цикл имеет форму конверта с аксиальной гидроксильной группой, при этом отклонение атома С(4) от плоскости двойной связи равно 0,385(4) Å. Для соединения V аналогичное отклонение составляет 0,479(5) и 0,481(5) Å (две независимые молекулы). Отметим сокращенную до 1,420(3) Å связь С(5)—N(2) по сравнению с ожидаемой величиной для  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{—N}_{\text{sp}^3}$  1,469(14) Å [3]. Возможно, это сокращение обусловлено соседней нитронной группировкой, поскольку в соединении V связь С—NH<sub>2</sub> также короткая — 1,415(4) и 1,426(4) Å. Молекулы IV в кристалле связаны в цепи водородными связями  $\text{O}(2)\text{—H}\dots\text{O}(1)$  [ $\text{O}(2)\text{—H}$  0,95(4),  $\text{H}\dots\text{O}(1)$  1,75(4),  $\text{O}(1)\dots\text{O}(2)$  2,668(3) Å,  $\text{O}(2)\text{—H}\dots\text{O}(1)$  161(4)°]. На основании этих данных очевидно, что соединение IV представляет собой 2-метил-4-гидрокси-4-фенил-5-(N-морфолинил)-1-пирролин-1-оксид. По-видимому, оно является результатом превращения первоначально образующегося продукта конденсации А (ср. [1]). Последний присоединяет по альдонитронной группе морфолин и превращается в промежуточное соединение Б, при дальнейшем отщеплении от которого морфолина и образуется оксид IV.



Таким образом, взаимодействие изонитрозокетонов с енаминами приводит к соединениям, содержащим пирролин-N-оксидный цикл.

Нами были изучены также некоторые химические превращения полученных продуктов II—IV. Так, обработка гидразингидратом соединения IV приводит с высоким выходом к 3-метил-5-фенилпиридазину (VI), а солянокислым гидроксиламином — к диоксиму (VII). При взаимодействии оксида IV с солянокислым метиламином и анилином в метаноле образуются



Строение молекулы 2-метил-4-гидрокси-4-фенил-5-(N-морфолинил)-1-пирролин-1-оксид IV.

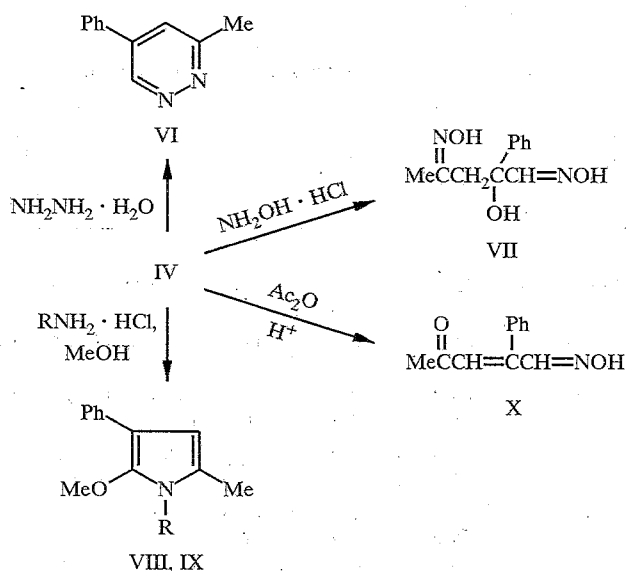
Длины связей (Å) и валентные углы (град.), относящиеся к 1-пирролин-1-оксидному фрагменту: N(1)—C(2) 1,291(4), N(1)—O(1) 1,313(3), N(1)—C(5) 1,506(3), C(2)—C(3) 1,481(4), C(3)—C(4) 1,543(4), C(4)—C(5) 1,558(4), C(5)—N(2) 1,420(3), C(2)—N(1)—O(1) 127,0(2), C(5)—N(1)—O(1) 118,8(2), C(2)—N(1)—C(5) 114,1(2), N(1)—C(2)—C(3) 111,3(2), N(1)—C(2)—C(6) 122,5(3), C(3)—C(2)—C(6) 126,2(3), N(1)—C(5)—N(2) 113,8(2), N(2)—C(5)—C(4) 117,8(2), N(1)—C(5)—C(4) 100,9(2)

соответствующие пирролы (VIII и IX). В результате реакции соединения IV с уксусным ангидридом в присутствии кислоты получается 1-гидроксиамино-2-фенил-4-оксопентен-2 (X).

Таблица 2

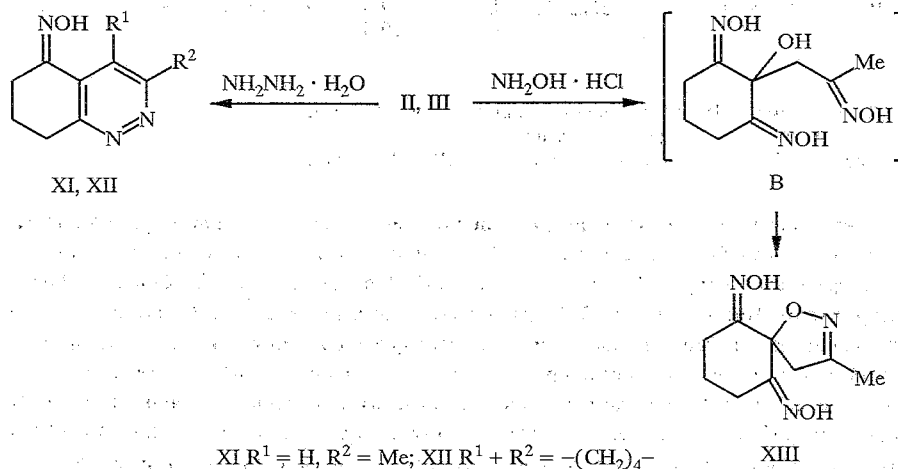
Координаты ( $\times 10^4$ ) и температурные факторы ( $\text{\AA}^2, \times 10^3$ )  
неводородных атомов соединения IV

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{экв}}$
N(1)	-2470(3)	3061(2)	2612(1)	36(1)
C(2)	-2527(4)	3905(3)	2127(1)	38(1)
C(3)	-2081(4)	5339(3)	2329(1)	39(1)
C(4)	-1236(4)	5159(3)	3009(1)	31(1)
C(5)	-1990(4)	3738(3)	3248(1)	32(1)
C(6)	-3027(5)	3452(4)	1464(1)	53(1)
C(7)	-1496(4)	6386(3)	3464(1)	32(1)
C(8)	-1875(4)	7694(3)	3225(1)	36(1)
C(9)	-2023(4)	8828(3)	3633(2)	46(1)
C(10)	-1796(5)	8665(3)	4289(2)	54(1)
C(11)	-1370(5)	7378(4)	4534(1)	55(1)
C(12)	-1213(4)	6244(3)	4130(1)	43(1)
C(13)	-3733(5)	2479(3)	4074(1)	45(1)
C(14)	-4894(5)	2804(4)	4651(2)	62(1)
C(15)	-6286(5)	4630(4)	4092(1)	52(1)
C(16)	-5161(4)	4345(3)	3495(1)	39(1)
N(2)	-3438(3)	3754(2)	3704(1)	32(1)
O(1)	-2856(3)	1732(2)	2607(1)	48(1)
O(2)	668(2)	4863(2)	2942(1)	38(1)
O(3)	-6579(3)	3418(3)	4467(1)	66(1)



VIII R = Ph, IX R = Me

Аналогичные превращения характерны для соединений II и III. При их обработке гидразингидратом получают соответствующие тетрагидроциннолины (XI и XII), а при взаимодействии соединения III с солянокислым гидроксиламином образуется 2',6'-дигидроксиминоспиро(3-метилизоксалин-5)-5,1'-циклогексан (XIII), по-видимому, через стадию промежуточного диоксима В.



Таким образом, полученные производные пирролин-N-оксида II—IV ведут себя как 1,4-дикарбонильные соединения, что позволяет легко синтезировать на их основе производные циннолина, пиридазина и пиррола.

Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 3.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в таблетках KBr (концентрация вещества 0,25%), УФ спектры — на приборе Specord UV-vis в этаноле. Спектры ПМР и ЯМР <sup>13</sup>C сняты на спектрометрах Bruker WP-200-SY и AC-200. Температуры плавления соединений определены на микронагревательном столике Кюфлера. Выходы, температуры плавления и спектральные характеристики синтезированных соединений приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 3

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение*	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т <sub>пл.</sub> °С	УФ спектр (этанол), $\lambda$ , нм (lg $\epsilon$ )	Выход, %
		С	Н	N			
II	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<u>59,3</u> 59,4	<u>7,9</u> 7,8	<u>13,0</u> 13,0	168 (разл.)	244 (4,12)	74
III	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<u>55,1</u> 55,1	<u>7,4</u> 7,5	<u>14,8</u> 14,8	167...169	244 (4,04)	80
IV	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>65,2</u> 65,2	<u>7,3</u> 7,3	<u>10,1</u> 10,1	196...198	232 (3,96)	55
VI	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	<u>77,6</u> 77,6	<u>6,0</u> 5,9	<u>16,4</u> 16,5	102...104	265 (4,14)	91
VII	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>59,4</u> 59,5	<u>6,4</u> 6,4	<u>12,6</u> 12,6	133...135	—	85
VIII	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NO	<u>82,1</u> 82,1	<u>6,6</u> 6,5	<u>5,4</u> 5,3	81...83	247 (4,08)	27
IX	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO · H <sub>2</sub> O	<u>71,1</u> 71,2	<u>7,8</u> 7,8	<u>6,4</u> 6,4	51...53	238 (3,75), 283 (3,75)	32
X	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	<u>69,8</u> 69,8	<u>5,9</u> 5,9	<u>7,4</u> 7,4	98...100	315 (4,45)	65
XI	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O · H <sub>2</sub> O	<u>55,4</u> 55,4	<u>6,7</u> 6,7	<u>21,5</u> 21,5	219...221	270 (4,28), 292 (4,34)	85
XII	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	<u>66,4</u> 66,4	<u>6,9</u> 6,9	<u>19,5</u> 19,4	269...271	270 (3,92)	72
XIII	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>51,1</u> 51,2	<u>6,2</u> 6,2	<u>19,9</u> 19,9	229...231	—	75

\* Соединения II, III, VI и X перекристаллизованы из спирта, соединение IV — из диметилсульфоксида, соединения VII, XI, XII, XIII — из воды, VIII и IX — из гексана.

Рентгеноструктурное исследование соединения IV провели на дифрактометре SYNTeX-P21. Кристаллы ромбической сингонии:  $a = 7,355(2)$ ,  $b = 9,644(3)$ ,  $c = 20,609(5)$  Å,  $V = 1461,8(7)$  Å<sup>3</sup>, пространственная группа P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,256$  г/см<sup>3</sup>,  $\lambda$  CuK $\alpha$  (графитовый монохроматор). Интенсивности 1282 независимых отражений с  $2\theta < 120^\circ$  измерены методом  $\theta/2\theta$ -сканирования. Введены поправки на поглощение (коррекция 0,89...1,11) по программе DIFABS. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-86 и уточнена по программе SHELXL-93 методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропно-изотропном приближении до  $wR_2 = 0,0944$  и  $S = 1,122$  для всех отражений ( $R = 0,0342$  для 1210  $F_0 > 4\sigma$ ). Положения атомов Н рассчитаны геометрически, параметры гидроксильного атома Н уточнены. Полученные координаты неводородных атомов представлены в табл. 1.

4а-Гидрокси-4-гидроксимино-8а-(N-морфолинил)-1,2,3,4,4b,5, 6, 7, 8,8а-декагидро-4аН-карбазол-9-оксид (II). К раствору 1,56 г (10 ммоль) изонитрозокетона I в 50 мл метанола добавляют 1,67 г (10 ммоль) 1-(N-морфолинил)циклогексена-1, смесь перемешивают при комнатной температуре 48 ч. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток растирают с эфиром. Получают 2,40 г соединения II.

2-Метил-2-(N-морфолинил)-3а-гидрокси-4-гидроксимино- 2,3,4,5,6,7-гексагидро-3аН-индол-1-оксид (III). К раствору 7,8 г (50 ммоль) изонитрозокетона I в 200 мл ацетона добавляют 6 г (70 ммоль) морфолина, смесь перемешивают при комнатной температуре 70 ч. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром, сушат. Получают 10,7 г соединения III.

2-Метил-4-гидрокси-4-фенил-5-(N-морфолинил)-1-пирролин-1-оксид (IV). К раствору 1,49 г (10 ммоль)  $\alpha$ -изонитрозоацетофенона в 20 мл ацетона добавляют 1,0 г (11 ммоль)

морфолина, смесь оставляют при комнатной температуре на 8 сут. Осадок отфильтровывают, промывают метанолом, сушат. Получают 1,56 г соединения IV.

**3-Метил-5-фенилпиридазин (VI).** К раствору 2,86 г (10 ммоль) соединения IV в 50 мл воды добавляют 2 мл уксусной кислоты и 1,0 г (20 ммоль) гидразингидрата, смесь кипятят 15 мин. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 1,55 г соединения VI.

**2,5-Дигидроксимино-4-гидрокси-4-фенилпропан (VII).** К раствору 2,86 г (10 ммоль) соединения IV в 30 мл воды добавляют 1,0 г (14 ммоль) солянокислого гидроксилamina, смесь перемешивают 24 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 1,9 г соединения VII.

**2-Метил-1,4-дифенил-5-метоксипиррол (VIII).** К раствору 2,86 г (10 ммоль) соединения IV в 50 мл метанола добавляют 1,30 г (10 ммоль) хлоргидрата анилина, смесь кипятят с обратным холодильником 3 ч. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток хроматографируют на оксиде алюминия, элюент четыреххлористый углерод. Выделяют 0,72 г соединения VIII.

В аналогичных условиях из соединения IV и хлоргидрата метиламина получают 1,2-диметил-4-фенил-5-метоксипиррол (IX).

**1-Гидроксимино-2-фенил-4-оксопропен-2 (X).** К 15 мл уксусного ангидрида при температуре 5...10 °C добавляют 2,86 г (10 ммоль) пирролин-N-оксида IV. К полученному раствору добавляют каплю конц. серной кислоты, смесь перемешивают при 5...10 °C 1,5 ч. Реакционную массу выливают в 200 мл ледяной воды, через 2 ч отфильтровывают осадок, промывают водой, сушат. Получают 1,26 г соединения X.

**3-Метил-5-гидроксимино-5,6,7,8-тетрагидроциннолин (XI).** К раствору 2,67 г (10 ммоль) соединения III в 20 мл воды добавляют 6,0 мл уксусной кислоты и 3 г (15 ммоль) гидразингидрата. Смесь кипятят 15 мин, охлаждают. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 1,50 г соединения XI.

В аналогичных условиях из соединения II и гидразингидрата получают 10-гидроксимино-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидробензо[с]циннолин (XII).

**2',6'-Дигидроксиминоспиро(3-метилизоксалин-5)-5,1'-циклогексан (XIII).** К раствору 2,67 г (10 ммоль) соединения III в 80 мл воды добавляют 2,0 г (29 ммоль) солянокислого гидроксилamina и смесь кипятят 20 мин. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 1,72 г соединения XIII.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов В. А., Володарский Л. Б., Багрянская И. Ю., Гатилов Ю. В., Лакман К. Э. // ХГС. — 1994. — № 2. — С. 199.
2. Методы получения химических реактивов и препаратов. — М.: ИРЕА, 1973. — Вып. 25. — С. 224.
3. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1987. — N 12. — P. S1.