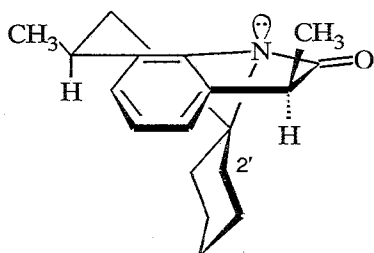
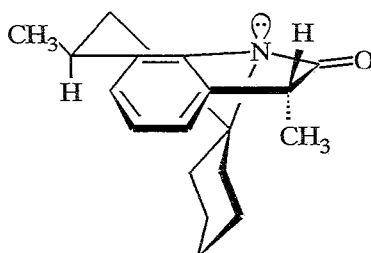


Строение соединений III и IV подтверждено спектральными данными. В ИК спектрах полоса поглощения связи C=O сдвигается по сравнению с соединениями I и II на 30 и 22 см⁻¹ и наблюдается при 1710 см⁻¹, что подтверждает образование пирролидонового кольца.

Ароматическая часть спектра ПМР соединений III и IV (табл.) характеризуется наличием сигналов трех взаимодействующих протонов 7-, 8- и 9-Н. В отличие от продуктов рециклизации V и VI [5], где в спектрах ПМР из-за анизотропии ациламинного заместителя в положении C(4) сигнал протона 5-Н сдвинут в область 7,78...7,82 м. д., в спектрах ПМР соединений III и IV ароматические протоны наблюдаются в интервале 0,2 м. д. и самым сильнополюным является триплетный сигнал от протона 8-Н. Наличие в спектре ПМР соединения IV двух дублетов протонов группы 1-CH₃ и двух квартетов протонов 1-Н указывает на наличие двух геометрических изомеров по взаимному расположению метильной группы при C(1) и неподеленной пары электронов атома азота. При *цис*-расположении неподеленной пары атома азота и заместителя при C(1) сигнал последнего сдвигается в слабое поле [6]. Этим же обусловлена неэквивалентность протонов 1-Н в соединении III.



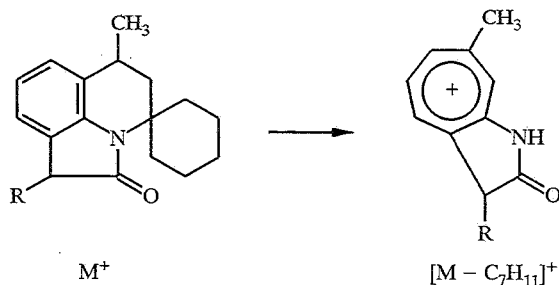
цис-IV



транс-IV

Характерной особенностью спектров ПМР соединений III и IV является значительный слабополюный сигнал двух протонов циклогексанового кольца (доказано двойным резонансом) вследствие попадания их в конус дезэкранирования группы C=O. Молекулярные модели Дрейдinга показывают, что протоны в положениях C(2') и C(6') циклогексанового кольца неэквивалентны относительно карбонильной группы, по-видимому, влияние группы C=O испытывают протоны 2'-Н.

Масс-спектры соединений III и IV характеризуются наличием максимальных по интенсивности пиков молекулярных ионов с m/z 255 и 269, соответствующих их брутто-формулам. Основное направление фрагментации ионов M^+ этих соединений связано с расщеплением циклогексанового кольца, что обуславливает появление фрагментных ионов $[M-CH_3]^+$, $[M-C_2H_5]^+$, $[M-C_3H_7]^+$, $[M-C_4H_8]^+$. Другое направление распада ионов M^+ связано с элиминированием в результате бензильного разрыва частицы C_7H_{11} и образованием характеристических ионов с m/z 160 и 174, имеющих, по-видимому, структуру катионов пирролидонотропилия.



Параметры спектров ПМР
4Н-тетрагидроспиро[пирроло(3,2,1-*i,j*)хинолин-4-циклогексанов] III, IV

Соединение	δ , м.д. (J, Гц)											
	1-Н	5-Н _е	5-Н _а	6-Н	7-Н	8-Н	9-Н	1-СН ₃	6-СН ₃	циклогексановые протоны		
										2'-Н _а	2'-Н _е	остальные
III	3,38	2,55	1,31	2,82	7,14	6,97	7,05	—	1,39	3,49	2,05	1,43...
	3,58	(13,96;	(13,96;			(7,60;			(6,72)	(13,95;	(13,95;	1,87
	(22,10)	4,38)	1,82)			7,60)				14,0;	4,30;	
IV	3,31	2,54	1,23	2,83	7,14	6,97	7,07	1,42	1,39	5,04)	4,10)	
	3,45	2,56	(13,90)		7,22	(7,33;	(1,1)	1,46	(6,64)	(13,79;	(13,90;	1,86
		(13,89;			(1,1;	7,33)		(7,85)		13,79;	4,30;	
		4,89)			1,2)					7,50)	4,10)	

На втором этапе распада ионы $[M-C_3H_7]^+$ и $[M-C_2H_5]^+$ элиминируют молекулу кетена $RCH=C=O$, образуя ионы с m/z 170 и 184 соответственно. Последний далее элиминирует молекулу этилена с образованием малоинтенсивного фрагментного иона с m/z 156.

Таким образом, показана возможность препаративного синтеза на основе N- α -галогензамещенных спиро[тетрагидрохинолин-2-циклогексанов] спираналогов лилолидиновых алкалоидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры синтезированных соединений получены на приборе LKB-9000, снабженном системой прямого ввода образца в ионный источник, при ионизирующем напряжении 70 эВ. ИК спектры записаны на спектрофотометре UR-20 в КВг. Спектры ПМР зарегистрированы на приборе Bruker WM-400 в $CDCl_3$, внутренний стандарт ТМС. Для колоночной хроматографии использовали оксид алюминия 2 ст. активности по Брокману, для ТСХ — пластины Alufol. Проявление парами йода.

Данные элементного анализа на С, Н и N синтезированных соединений соответствуют расчетным.

2-Оксо-1,2,5,6-тетрагидро-6-метил-4Н-спиро[пирроло(3,2,1-*i,j*)хинолин-4-циклогексан] (III, $C_{17}H_{21}NO$). А. К кипящему раствору 0,7 г (2,3 ммоль) N-хлорацетилзамещенного спиро-соединения I в 15 мл гептана порциями прибавляют 0,95 г (7,1 ммоль) хлорида алюминия. Реакционную массу кипятят 1 ч (контроль по ТСХ). Охлаждают, выливают на лед (50 г) и подщелачивают раствором соды до pH 10. Экстрагируют этилацетатом (3×50 мл), сульфатом магния. Остаток после отгонки этилацетата кристаллизуют из гептана. Получают 0,45 г (75%) соединения III, бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 151...153 °C, R_f 0,33 (гептан—этилацетат, 4 : 1). ИК спектр: 1710 см^{-1} (C=O). Масс-спектр, m/z (интенсивность, %): 255 (100) M^+ , 240 (68), 212 (70), 199 (3), 184 (25), 170 (5), 160 (16), 156 (6), 132 (5).

Б. Смесь 0,5 г (1,7 ммоль) соединения I и 0,7 г (5,2 ммоль) хлорида алюминия нагревают 0,5 ч при 100...105 °C. Охлаждают, прибавляют лед (20 г), 50 мл хлороформа и подщелачивают водным аммиаком до pH 10. Отделенный хлороформный слой промывают водой и сушат сульфатом магния. Остаток после отгонки хлороформа хроматографируют на колонке (1,5 $\times$ 40 см), элюент гептан—этилацетат, 10 : 1. Вначале элюируют 0,1 г (27%) 1,2,3,4-тетрагидро-4-метилспиро[хинолин-2-циклогексана], который по своим физико-химическим и спектральным характеристикам аналогичен ранее описанному [7]. Затем вымывают 0,24 г смеси соединения III и спиро[инданциклогексана] V. Повторным хроматографированием этой смеси получено 0,14 г (28%) 4-

хлорацетиламиноспиро [индан-1-циклогексана] V, который по физико-химическим характеристикам аналогичен ранее описанному [5]. Соединение III в чистом виде в данном опыте не выделено.

2-Оксо-1,2,5,6-тетрагидро-1,6-диметил-4Н-спиро [пирроло (3,2,1-*i,j*)хинолин-4-циклогексана] (IV, C₁₈H₂₃NO). А. К кипящему раствору 0,4 г (1,1 ммоль) N- α -бромпропионилзамещенного спирособъединения II в 10 мл гептана порциями прибавляют 0,46 г (3,4 ммоль) хлорида алюминия. Кипятят 1 ч. Обрабатывают как описано выше в аналогичном эксперименте. Остаток после отгонки растворителя хроматографируют на колонке (1 $\times$ 60 см) вначале смесью гептан—этилацетат, 30 : 1, вымывают 0,1 г (40%) 1,2,3,4-тетрагидро-4-метилспиро [хинолин-2-циклогексана]. Затем смесью тех же растворителей в соотношении 15 : 1 элюируют 0,1 г (33,3%) спирособъединения IV, коричневая маслообразная жидкость, R_f 0,85 (гептан—этилацетат, 8 : 1). ИК спектр: 1710 см⁻¹ (C=O). Масс-спектр, m/z (интенсивность, %): 269 (100) M⁺, 254 (68), 240 (4), 226 (71), 214 (4), 213 (3,5), 198 (37), 184 (4), 182 (4,5), 174 (20), 170 (12), 156 (6). Наконец, смесью гептан—этилацетат, 5 : 1, с колонки вымывают 0,1 г (25%) продукта ретиклизации — N- α -бромпропиониламиноспиро [инданциклогексана] VI, идентичного описанному в работе [5].

Б. Смесью 0,7 г (2 ммоль) спирособъединения II и 0,8 г (6 ммоль) хлорида алюминия нагревают 0,5 ч при 100...105 °С. Обрабатывают как описано выше. Остаток хроматографируют на колонке (1 $\times$ 62 см) смесью гептан—этилацетат, 10 : 1. Выделяют 0,1 г (23%) 1,2,3,4-тетрагидро-4-метилспиро [хинолин-2-циклогексана]. Затем смесью тех же растворителей в соотношении 5 : 1 элюируют 0,11 г (20%) спирособъединения IV, вязкое коричневое масло, R_f 0,85 (гептан—этилацетат, 8 : 1), M⁺ 269. ИК спектр: 1710 см⁻¹ (C=O).

В. К раствору 1 г (2,9 ммоль) спирособъединения II в 20 мл фреона-113 прибавляют 1,14 г (8,6 ммоль) хлорида алюминия и кипятят 10 ч (контроль по ТСХ). Остаток после отгонки фреона при охлаждении обрабатывают 10% водным раствором соды до pH 8...10. Продукты реакции экстрагируют эфиром (4 $\times$ 50 мл). Сушат сульфатом магния. Остаток после отгонки эфира хроматографируют на колонке (1,5 $\times$ 65 см) смесью гептан—этилацетат, меняя соотношение от 15 : 1 до 5 : 1, выделяют 0,18 г (23%) соединения IV, R_f 0,85, M⁺ 269.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Southorn J. W., Buckingham J. Dictionary of Alkaloids. — London.: Chapman and Hall, 1989.
2. Kato T., Niituma T., Maeda K. // Chem. Pharm. Bull. — 1971. — Vol. 19. — P. 832.
3. Pat. 4015005 USA /Hardtmann G. E. // C. A. — 1977. — Vol. 87. — 39306.
4. Bass R. J., Koch R. S., Richards H. C., Thorpe J. E. // J. Agric. Food Chem. — 1981. — Vol. 29. — P. 576.
5. Кузнецов В. В., Пальма А. Р., Алиев А. Э., Простаков Н. С., Варламов А. В. // ХГС. — 1993. — № 6. — С. 789.
6. Алиев А. Э. // ЖОрХ. — 1988. — Т. 24. — С. 1568.
7. Простаков Н. С., Кузнецов В. В., Стащенко Е. Е. // ХГС. — 1989. — № 11. — С. 1514.