

*Основоположнику химии аллилборанов академику Юрию Николаевичу Бубнову, внёсшему значительный вклад в химию азотистых гетероциклов, в связи с 80-летием посвящается*

С. М. Медведева<sup>1</sup>, М. Ю. Крысин<sup>1</sup>, Ф. И. Зубков<sup>2</sup>,  
Е. В. Никитина<sup>2</sup>, Х. С. Шихалиев<sup>1\*</sup>

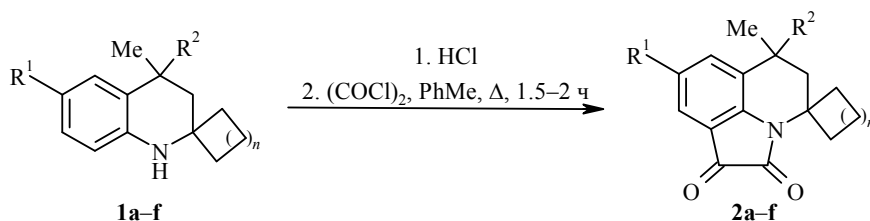
**НОВЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ  
НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЁННЫХ  
3,4-ДИГИДРО-1*H*-СПИРО[ХИНОЛИН-2,1'-ЦИКЛОАЛКАНОВ]**

При взаимодействии гидрохлоридов 3,4-дигидро-1*H*-спиро[хинолин-2,1'-циклоалканов] с оксалилхлоридом по типу реакции Штолле получены 6-метил-5,6-дигидроспиро[пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-4,1'-циклоалкан]-1,2-дионы, для которых проведена циклоконденсация с различными 1,2- и 1,3-динуклеофилами и трёхкомпонентная циклоконденсация с малононитрилом (или этилцианоацетатом) и некоторыми метиленактивными карбонильными соединениями.

**Ключевые слова:** 3,4-дигидро-1*H*-спиро[хинолин-2,1'-циклоалканы], 1,2-динуклеофилы, 1,3-динуклеофилы, 6-метил-5,6-дигидроспиро[пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-4,1'-циклоалкан]-1,2-дионы, оксалилхлорид, реакция Штолле, трёхкомпонентная циклоконденсация, циклоконденсация.

Спирогетероциклы широко распространены не только среди природных веществ, но и среди лекарственных препаратов, так как эти соединения имеют жёсткую пространственную структуру, что повышает потенциальную возможность их связывания с биомолекулами (ферментами, рецепторами, ионными каналами) [1–5]. Повышенный интерес к производным тетрагидрохинолинов вызван, прежде всего, их биологической активностью [6, 7]. С целью получения новых полигетероциклических систем в ряду 3,4-дигидро-1*H*-спиро[хинолин-2,1'-циклоалканов] нами проведены работы по модификации этих соединений.

Одним из удобных методов аннелирования к сторонам *ij* гидрохинолина пирролдионного фрагмента является взаимодействие гидрохинолина с оксалилхлоридом по типу реакции Штолле [8]. Наличие свободной вторичной аминогруппы в 6-*R*<sup>1</sup>-4-*R*<sup>2</sup>-диметил-3,4-дигидро-1*H*-спиро[хинолин-2,1'-циклоалканах] **1a–f** позволило вовлечь их в подобную реакцию. Несмотря на то, что реакция Штолле требует использования в качестве катализаторов кислот Льюиса [9], нами показано [10], что использование гидрохлоридов 2,2,4-триметилгидрохинолинов позволяет обойтись без применения катализаторов.



**a**  $R^1 = R^2 = H, n = 3$ ; **b**  $R^1 = H, R^2 = Me, n = 3$ ; **c**  $R^1 = F, R^2 = H, n = 2$ ; **d**  $R^1 = R^2 = Me, n = 4$ ;  
**e**  $R^1 = F, R^2 = H, n = 4$ ; **f**  $R^1 = Me, R^2 = H, n = 3$

В рамках данной работы установлено, что циклоконденсация гидрохлоридов соединений **1a–f** легко протекает при кипячении с 10% избытком оксалилхлорида в абсолютном толуоле и приводит к 8- $R^1$ -6- $R^2$ -6-метил-5,6-дигидро-спиро[пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-4,1'-циклоалкан]-1,2-дионам **2a–f**.

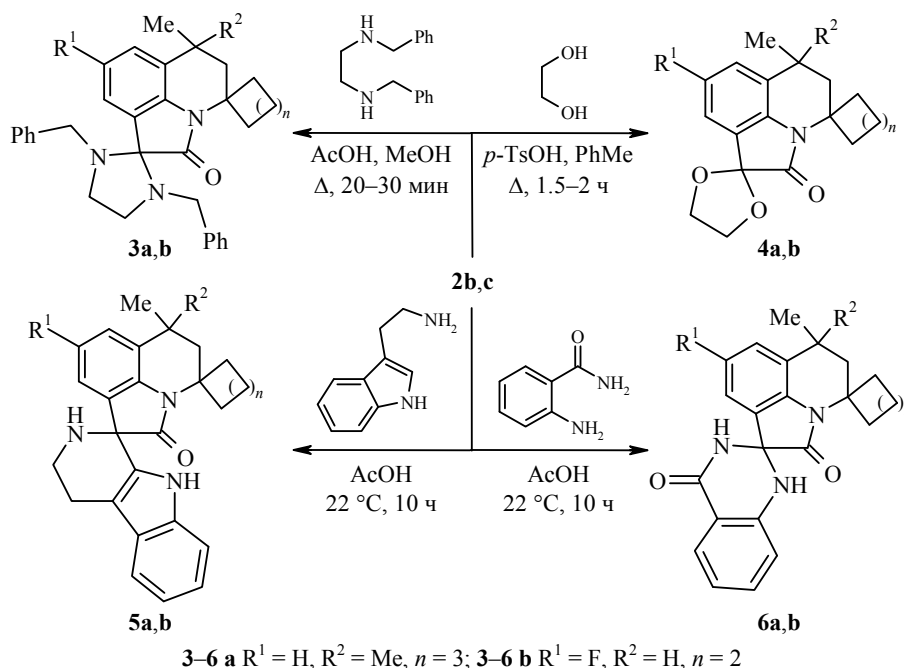
Строение соединений **2a–f** однозначно доказано элементным анализом (табл. 1), а также стандартными методами спектроскопии (табл. 2). В ИК спектрах, как и в случае изатинов [11], в области 1731–1719  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются интенсивные полосы поглощения  $\beta$ -карбонильных групп, а в области 1613–1603  $\text{см}^{-1}$  –  $\alpha$ -карбонильных групп. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **2a–f**, в отличие от спектров исходных соединений **1a–f** [12, 13], отсутствуют сигналы протона аминогруппы и ароматического протона в положении 8 хинолина.

Отличительной особенностью спектров пирролохинолиндионов **2a–f** является аномальный слабополюсный химический сдвиг (2–3 м. д.) сигналов протонов циклоалкильных метиленовых групп, соседних со спироатомом. Наиболее вероятной причиной является анизотропное влияние соседней амидной карбонильной группы пирролидинового цикла. Ранее подобное явление было отмечено для продуктов гетероциклизации *N*-хлорацетилпроизводных тетрагидрохинолинов [12]. Следует отметить, что наиболее сильное влияние отмечено для циклопентильного производного **2c** – смещение одного из упомянутых протонов в область 2.08–2.21 м. д. Мультиплет второго протона циклоалкильной метиленовой группы наблюдается в области 2.99–3.06 м. д. Аналогично для соединения **2a**, в структуре которого имеется циклогексильный фрагмент, сигнал одного протона находится при 1.91–2.00 м. д., в то время как сигнал второго метиленового протона смещён в область 3.27–3.35 м. д. Различные вид и положение сигналов этих протонов в спектрах 6,6-диметильных производных **2b,d**, вероятно, обусловлены разной степенью анизотропного влияния соседней амидной группы. Это, в свою очередь, изменяет спин-спиновые взаимодействия с другими протонами циклоалкильного фрагмента. Сигнал протона 6-CH в монометильных производных **2a,c,e,f** является сложным мультиплетом, но его вид (7 линий) не зависит от размера спиросочленённого карбоцикла, что позволяет сделать однозначное отнесение.

В масс-спектрах с ионизацией электронным ударом пирролохинолиндионов **2a,c,d** пики максимальной интенсивности соответствуют молекулярным ионам, которые подвергаются дальнейшей фрагментации по обычной для соединений, содержащих изатиновый фрагмент, схеме [11] с выбросом нейтральной молекулы CO. Интересно отметить тот факт, что для соединений **2b,f** максимальной интенсивностью ( $I_{\text{отн}} = 100\%$ ) обладает не молекулярный ион-радикал, а осколочный ион с  $m/z$  212, образованный при отщеплении двух молекул CO и радикала  $\text{CH}_3$  (отщепление последнего характерно для распада молекулярных ионов исходных **1a–d** [13]). Пик молекулярного иона соединения **2e** низкой интенсивности, а осколочные ионы обладают низкой и средней интенсивностью.

Ранее нами сообщалось [14, 15], что у пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионов сохраняется реакционная способность, характерная изатинам, и они легко вступают в конденсацию с различными нуклеофилами [14] и циклоконденсацию – с динуклеофилами [15]. На примере реакции полученных пирролдионов **2b,c** с некоторыми 1,2- и 1,3-динуклеофилами в этой работе показано, что  $\beta$ -карбонильная (по отношению к атому азота) группа проявляет избирательную активность – взаимодействие с динуклеофилами

приводит к циклоконденсации. Реакция соединений **2b,c** с *N,N'*-дибензилэтилен-1,2-диамином протекает при кратковременном кипячении в метаноле, в присутствии каталитических количеств ледяной уксусной кислоты, а с этиленгликолем требуется кипячение в толуоле с использованием в качестве катализатора *para*-толуолсульфокислоты. Взаимодействие пирролохинолинодионов **2b,c** с такими 1,3-динуклеофилами, как триптамин и 2-аминобензамид, проводится при комнатной температуре при перемешивании реагентов в уксусной кислоте. При этом получены новые спирогетероциклические структуры: спироимидазолидины **3a,b**, спиродиооксоланы **4a,b**, спиро- $\beta$ -карболины **5a,b** и спирохиназолины **6a,b**.



Строение полученных продуктов **3-6**, подтверждается элементарным анализом (табл. 1), а также совокупностью данных спектроскопии и спектрометрии (табл. 2). В ИК спектрах соединений **3a,b** и **4a,b** в области  $1631-1606\text{ см}^{-1}$  наблюдаются интенсивные полосы поглощения карбонильных групп, в спектрах соединений **5a,b** и **6a,b** дополнительно присутствуют полосы поглощения двух групп NH в области  $3295-3058\text{ см}^{-1}$ , а в спектрах соединений **6a,b** наблюдаются полосы поглощения ещё одной карбонильной группы амидного фрагмента в области  $1659-1654\text{ см}^{-1}$  [11, 16].

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3-6**, наряду с сигналами фрагментов пирролохинолинонов, присутствуют сигналы соответствующих спиро-сочленённых гетероциклов. Следует отметить, что в спектрах соединений **5a,b** не наблюдается сигналов протонов вторичной аминогруппы, что характерно для спектров  $\beta$ -карболинов [16, 17].

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **3-6** появляется сигнал четвертичного спироциклического C-атома, причём его положение зависит как от размера сочленённого спиро-цикла, так и от электроотрицательности соседних атомов. Наиболее сильное смещение в область слабого поля отмечено для диоксолановых производных **4a,b** ( $\sim 102$  м. д.), в то время как для продуктов взаимодействия с дибензилэтилендиамином **3a,b** сигнал спиро-атома наблю-

дается около 86 м. д., а для карболиновых **5a,b** и хиназолиновых **6a,b** производных – в области 62.2–64.2 и ~72 м. д. соответственно.

В масс-спектрах соединений **4a,b** и **5a,b** наблюдаются пики молекулярных ионов высокой интенсивности ( $I_{\text{отн}} = 62\text{--}65\%$ ), молекулярные ионы соединений **3a,b** и **6a,b** крайне не устойчивы ( $I_{\text{отн}} < 3\%$ ). Максимальной интенсивностью ( $I_{\text{отн}} = 100\%$ ) обладают ионы, образованные при отщеплении от молекулярных ионов молекулы CO (для соединений **3a** и **5a**), молекулы CO и метильного радикала (для соединений **3b**, **4b**, **5b** и **6b**), метильного радикала и двух молекул CO (для соединений **4a** и **6a**) [11, 15, 17].

Таблица 1

Физико-химические характеристики соединений 2–8

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
<b>2a</b>	$C_{17}H_{19}NO_2$	<u>75.95</u>	<u>7.01</u>	<u>5.35</u>	151–152	80
		75.81	7.11	5.20		
<b>2b</b>	$C_{18}H_{21}NO_2$	<u>76.39</u>	<u>7.56</u>	<u>4.97</u>	185–186	85
		76.29	7.47	4.94		
<b>2c</b>	$C_{16}H_{16}FNO_2$	<u>70.23</u>	<u>5.82</u>	<u>5.05</u>	122–123	78
		70.31	5.90	5.13		
<b>2d</b>	$C_{20}H_{25}NO_2$	<u>77.25</u>	<u>8.15</u>	<u>4.42</u>	208–209	82
		77.14	8.09	4.50		
<b>2e</b>	$C_{18}H_{20}FNO_2$	<u>71.86</u>	<u>6.81</u>	<u>4.56</u>	102–103	72
		71.74	6.69	4.65		
<b>2f</b>	$C_{18}H_{21}NO_2$	<u>76.37</u>	<u>7.39</u>	<u>4.86</u>	183–184	83
		76.29	7.47	4.94		
<b>3a</b>	$C_{34}H_{39}N_3O$	<u>80.83</u>	<u>7.65</u>	<u>8.45</u>	207–208	92
		80.75	7.77	8.31		
<b>3b</b>	$C_{32}H_{34}FN_3O$	<u>77.67</u>	<u>6.78</u>	<u>8.35</u>	124–125	88
		77.55	6.91	8.48		
<b>4a</b>	$C_{20}H_{25}NO_3$	<u>73.25</u>	<u>7.81</u>	<u>4.35</u>	169–170	52
		73.37	7.70	4.28		
<b>4b</b>	$C_{18}H_{20}FNO_3$	<u>68.25</u>	<u>6.48</u>	<u>4.57</u>	104–105	50
		68.12	6.35	4.41		
<b>5a</b>	$C_{28}H_{31}N_3O$	<u>79.15</u>	<u>7.21</u>	<u>9.99</u>	219–220	56
		79.02	7.34	9.87		
<b>5b</b>	$C_{26}H_{26}FN_3O$	<u>75.04</u>	<u>6.24</u>	<u>10.23</u>	184–185	73
		75.16	6.31	10.11		
<b>6a</b>	$C_{25}H_{27}N_3O_2$	<u>74.67</u>	<u>6.86</u>	<u>10.54</u>	183–184	90
		74.79	6.78	10.47		
<b>6b</b>	$C_{23}H_{22}FN_3O_2$	<u>70.45</u>	<u>5.53</u>	<u>10.80</u>	224–225	65
		70.57	5.66	10.73		
<b>7a</b>	$C_{25}H_{24}FN_3O_3$	<u>69.15</u>	<u>5.45</u>	<u>9.82</u>	284–285	53
		69.27	5.58	9.69		
<b>7b</b>	$C_{26}H_{27}N_3O_3$	<u>72.62</u>	<u>6.48</u>	<u>9.94</u>	294–295	58
		72.71	6.34	9.78		
<b>7c</b>	$C_{28}H_{31}N_3O_3$	<u>73.61</u>	<u>6.67</u>	<u>9.10</u>	313–315	85
		73.50	6.83	9.18		
<b>7d</b>	$C_{27}H_{29}FN_2O_5$	<u>67.62</u>	<u>6.20</u>	<u>5.99</u>	257–258	69
		67.49	6.08	5.83		
<b>7e</b>	$C_{29}H_{33}FN_2O_5$	<u>68.31</u>	<u>6.70</u>	<u>5.65</u>	277–278	64
		68.49	6.54	5.51		
<b>8a</b>	$C_{25}H_{22}FN_3O_4$	<u>67.24</u>	<u>5.12</u>	<u>9.56</u>	297–298	73
		67.11	4.96	9.39		
<b>8b</b>	$C_{27}H_{27}FN_2O_6$	<u>65.76</u>	<u>5.34</u>	<u>5.89</u>	262–263	71
		65.58	5.50	5.66		
<b>8c</b>	$C_{27}H_{27}N_3O_4$	<u>70.67</u>	<u>5.80</u>	<u>9.33</u>	284–285	66
		70.88	5.95	9.18		

## Спектральные характеристики соединений 2–8

Соединение	ИК спектры, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Спектры ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)	Спектры ЯМР $^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м. д.	Масс-спектры, $m/z$ ( $I_{\text{отн}}$ , %)
1	2	3	4	5
<b>2a</b>	1731 (C=O), 1603 (NC=O)	1.28–1.91 (9H, м, $(\text{CH}_2)_5$ , 5- $\text{CH}_2$ ); 1.40 (3H, д, $J = 6.8$ , $\text{CH}_3$ ); 1.91–2.00 (1H, м, $(\text{CH}_2)_5$ ); 2.55 (1H, д. д, $J = 14.1$ , $J = 4.4$ , $\text{CH}_2$ ) и 2.80–2.84 (1H, м, 5- $\text{CH}_2$ ); 3.27–3.35 (1H, м, $(\text{CH}_2)_5$ ); 7.01 (1H, т, $J = 7.9$ , H-8); 7.37 (1H, д, $J = 7.9$ , H-7); 7.44 (1H, д, $J = 7.9$ , H-9)	18.5; 21.8; 22.4; 25.0; 25.1; 31.5; 33.8; 37.4; 58.4; 115.9; 122.7; 123.0; 127.0; 134.8; 148.6; 157.3; 184.2	269 $[\text{M}]^+$ (100), 241 (29), 226 (35), 213 (23), 212 (18), 198 (96), 185 (10), 175 (18), 170 (16), 159 (10), 117 (19)
<b>2b</b>	1723 (C=O), 1605 (NC=O)	1.39 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ ); 1.33–1.46 (1H, м, $(\text{CH}_2)_5$ ); 1.49–1.62 (2H, м, $(\text{CH}_2)_5$ ); 1.70–1.84 (5H, м, $(\text{CH}_2)_5$ ); 2.04 (2H, с, 5- $\text{CH}_2$ ); 2.66 (1H, д. д, $J = 13.2$ , $J = 3.4$ , $(\text{CH}_2)_5$ ); 2.69 (1H, д. д, $J = 13.2$ , $J = 3.4$ , $(\text{CH}_2)_5$ ); 7.02 (1H, т, $J = 7.4$ , H-8); 7.33 (1H, д, $J = 7.4$ , H-7); 7.48 (1H, д, $J = 7.4$ , H-9)	22.2; 24.9; 31.1; 31.3; 34.0; 42.5; 58.2; 116.4; 122.8; 123.2; 131.0; 134.5; 147.2; 157.7; 184.3	283 $[\text{M}]^+$ (87), 255 (30), 240 (45), 227 (21), 212 (100), 188 (11), 184 (13), 130 (19)
<b>2c</b>	1728 (C=O), 1613 (NC=O)	1.38 (3H, д, $J = 6.9$ , $\text{CH}_3$ ); 1.57–1.85 (5H, м, $(\text{CH}_2)_4$ ; 5- $\text{CH}_2$ ); 1.87–1.99 (3H, м, $(\text{CH}_2)_4$ ); 2.08–2.21 (1H, м, $(\text{CH}_2)_4$ ); 2.86–2.92 (1H, м, CH); 2.99–3.06 (1H, м, $(\text{CH}_2)_4$ ); 7.06–7.08 (1H, м, H-7); 7.15–7.19 (1H, м, H-9)	18.2; 24.8; 25.4; 26.8; 35.7; 38.4; 43.2; 64.6; 109.2; 116.2; 121.4; 129.0; 144.7; 156.5; 159.2; 183.6	273 $[\text{M}]^+$ (100), 245 (22), 230 (79), 217 (57), 216 (71), 202 (29), 193 (18), 188 (29), 174 (10), 135 (18)
<b>2d</b>	1719 (C=O), 1612 (NC=O)	1.38 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ ); 1.44–1.97 (10H, м, $(\text{CH}_2)_6$ ); 1.94 (2H, с, 5- $\text{CH}_2$ ); 2.31 (3H, с, 8- $\text{CH}_3$ ); 2.65 (1H, д. д, $J = 10.5$ , $J = 1.5$ , $(\text{CH}_2)_6$ ) и 2.68 (1H, д. д, $J = 10.5$ , $J = 1.7$ , $(\text{CH}_2)_6$ ); 7.19 (1H, с, H-7); 7.28 (1H, д, H-9)	20.8; 23.4; 23.5; 23.6; 29.8; 31.4; 31.6; 38.4; 38.7; 47.4; 61.4; 116.7; 123.1; 126.5; 130.8; 132.9; 135.2; 144.7; 157.7; 184.5	311 $[\text{M}]^+$ (100), 283 (36), 268 (47), 255 (16), 240 (43), 226 (69), 214 (12), 146 (13), 144 (19)
<b>2e</b>	1726 (C=O), 1614 (NC=O)	1.38 (3H, д, $J = 6.7$ , $\text{CH}_3$ ); 1.42–1.88 (10H, м, $(\text{CH}_2)_6$ ; 5- $\text{CH}_2$ ); 1.93–2.09 (2H, м, $(\text{CH}_2)_6$ ); 2.22 (1H, д. д, $J = 14.0$ , $J = 4.5$ , $\text{CH}_2$ ); 2.85–2.89 (1H, м, CH); 3.18–3.24 (1H, м, $(\text{CH}_2)_6$ ); 7.02 (1H, д. д, $J = 6.7$ , $J = 0.9$ , H-7); 7.18 (1H, д. д, $J = 9.8$ , $J = 0.9$ , H-9)	18.6; 23.1; 23.5; 25.5; 30.1; 36.7; 38.0; 42.7; 61.9; 109.3; 116.6; 121.6; 129.2; 144.6; 157.0; 158.1; 160.5; 183.7	301 $[\text{M}]^+$ (9), 230 (15), 216 (22), 188 (12), 163 (11), 148 (15), 135 (41), 41 (100)
<b>2f</b>	1714 (C=O), 1613 (NC=O)	1.26–1.97 (10H, м, $(\text{CH}_2)_5$ , 5- $\text{CH}_2$ ); 1.39 (3H, д, $J = 6.9$ , $\text{CH}_3$ ); 2.30 (3H, с, 8- $\text{CH}_3$ ); 2.53 (1H, д. д, $J = 14.1$ , $J = 4.6$ , 5- $\text{CH}_2$ ); 2.76–2.82 (1H, м, CH); 3.25–3.31 (1H, м, $(\text{CH}_2)_5$ ); 7.17 (1H, с, H-7); 7.25 (1H, с, H-9)	18.5; 20.8, 21.8; 22.3; 24.8; 25.0; 31.4; 33.7; 37.5; 58.2; 115.9; 122.8; 126.8; 132.6; 135.4; 146.4; 157.3; 184.4	283 $[\text{M}]^+$ (41), 255 (23), 240 (31), 227 (23), 212 (100), 199 (11), 184 (28), 130 (63)
<b>3a</b>	1606 (NC=O)	1.31 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ ); 1.34–1.60 (3H, м) и 1.68–1.77 (5H, м, $(\text{CH}_2)_5$ ); 1.94 (2H, с, $\text{CH}_2$ ); 2.82 (1H, д. д, $J = 14.0$ , $J = 4.0$ , $(\text{CH}_2)_5$ ); 2.87 (1H, д. д, $J = 13.1$ , $J = 2.9$ , $(\text{CH}_2)_5$ ); 3.13–3.15 (2H, м) и 3.26–3.28 (2H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.46 (2H, д, $J = 12.7$ ) и 3.56 (2H, д, $J = 12.7$ , 2 $\text{CH}_2\text{Ph}$ ); 7.04 (1H, м, H-8'); 7.12–7.27 (11H, м, H-7', H Ph); 7.39 (1H, м, H-9')	22.5; 25.3; 31.4; 31.6; 34.3; 43.5; 49.0; 53.6; 58.3; 85.9; 122.7; 123.2; 123.3; 125.2; 126.2; 126.9; 128.1; 128.6; 128.7; 128.8; 139.0; 140.5; 176.5	505 $[\text{M}]^+$ (3), 477 (100), 462 (20), 434 (70), 132 (15), 91 (50)

<b>3b</b>	1631 (NC=O)	1.24 (3H, д, $J = 6.7$ , CH <sub>3</sub> ); 1.38 (1H, т, $J = 12.7$ , (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ); 1.43–1.91 (7H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub> ); 2.00–2.06 (1H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ); 2.90–3.18 (5H, м, NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ); 3.30 (1H, д, $J = 12.9$ ) и 3.35 (1H, д, $J = 12.9$ , CH <sub>2</sub> Ph); 3.36–3.40 (1H, м, CH); 3.42 (1H, д, $J = 13.1$ ) и 3.56 (1H, д, $J = 13.1$ , CH <sub>2</sub> Ph); 7.05 (1H, д, $J = 7.6$ , H-7'); 7.12–7.29 (11H, м, H-9', H Ph);	18.4; 25.2; 25.7; 27.1; 35.7; 38.7; 43.7; 48.8; 49.6; 53.0; 53.8; 64.2; 85.4; 110.6; 113.8; 126.4; 127.0; 127.3; 127.4; 128.4; 128.5; 128.6; 128.7; 137.8; 138.6; 138.8; 159.4; 174.5	495 [M] <sup>+</sup> (1), 467 (93), 452 (100), 438 (44), 132 (18), 91 (90)
<b>4a</b>	1619 (NC=O)	1.15–1.25 (1H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 1.32 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> ); 1.50–1.71 (7H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 2.01 (2H, с, CH <sub>2</sub> ); 2.46–2.56 (2H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 4.22–4.26 (2H, м) и 4.35–4.40 (2H, м, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 7.02 (1H, т, $J = 7.7$ , H-8'); 7.17 (1H, д, д, $J = 7.7$ , $J = 1.1$ , H-7'); 7.40 (1H, д, д, $J = 7.7$ , $J = 1.1$ , H-9')	22.1; 25.5; 31.2; 31.6; 33.7; 42.6; 57.6; 65.1; 102.4; 122.7; 123.1; 123.2; 128.4; 130.0; 139.4; 172.9	327 [M] <sup>+</sup> (64), 299 (83), 284 (41), 256 (100), 227 (38), 212 (14), 130 (14)
<b>4b</b>	1630 (NC=O)	1.29 (3H, д, $J = 6.6$ , CH <sub>3</sub> ); 1.46–1.81 (7H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , CH); 1.90–1.94 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 2.84–2.86 (2H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ); 4.22–4.26 (2H, м) и 4.33–4.37 (2H, м, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O); 7.12 (1H, д, $J_{H-F} = 7.3$ , H-7'); 7.19 (1H, д, $J_{H-F} = 7.3$ , H-9')	18.4; 25.0; 25.4; 27.0; 35.5; 37.9; 43.3; 64.0; 65.9; 66.3; 102.2; 110.2; 115.2; 124.5; 128.0; 136.8; 159.3; 171.8	317 [M] <sup>+</sup> (62), 289 (46), 274 (100), 260 (46), 235 (21), 217 (24)
<b>5a</b>	1615 (NC=O), 3259, 3110 (NH)	1.20–1.22 (1H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 1.38 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 1.45 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 1.53–1.71 (5H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 1.79 (1H, д, $J = 13.0$ , (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 1.86 (1H, д, $J = 13.0$ , (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 2.09 (1H, д, $J = 14.5$ ) и 2.16 (1H, д, $J = 14.5$ , CH <sub>2</sub> ); 2.54–2.67 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH); 2.71–2.86 (2H, м, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH); 3.12–3.14 (1H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 3.58–3.60 (1H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 6.91–7.08 (4H, м, H Ar); 7.22 (1H, д, $J = 1.6$ , H Ar); 7.33 (1H, д, д, $J = 7.2$ , $J = 7.2$ , H Ar); 7.46 (1H, д, $J = 7.7$ , H Ar); 10.33 (1H, с, NH)	22.2; 25.6; 31.2; 31.4; 32.0; 33.5; 33.8; 39.5; 39.6; 43.1; 57.7; 62.2; 110.6; 111.5; 115.0; 118.2; 118.7; 121.5; 122.1; 122.3; 125.5; 127.0; 129.6; 131.3; 132.3; 136.4; 139.2; 176.7	425 [M] <sup>+</sup> (65), 397 (100), 382 (29), 354 (97), 328 (21), 144 (50)
<b>5b</b>	3274, 3108 (NH), 1629 (NC=O)	Соотношение диастереомеров 1:1 – 1.38 (3H, д, $J = 7.2$ , CH <sub>3</sub> ); 1.40 (3H, д, $J = 7.2$ , CH <sub>3</sub> )*; 1.47–2.16 (8H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub> ); 2.70–3.22 (6H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , CH, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ); 3.59–3.62 (1H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ); 4.14–4.18 (1H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> )*; 6.76–7.53 (6H, м, H Ar); 10.40 (1H, с, NH)*; 10.43 (1H, с, NH)	18.5; 18.6*; 22.0; 22.1*; 25.33; 25.4*; 25.7; 25.9*; 27.3; 27.5*; 35.8; 35.9*; 37.9; 38.5*; 39.4 (C, C*); 43.8; 44.4*; 62.3; 62.5*; 64.1; 64.2*; 109.8; 110.0*; 110.6; 111.2*; 111.5; 111.5*; 112.4; 112.5*; 112.5; 112.7*; 118.2*; 118.3; 118.8*; 118.8; 121.6*; 121.7; 127.0*; 127.2; 131.6*; 131.7; 132.0; 132.1*; 132.5; 132.6*; 136.5; 136.7*; 157.9; 160.3*; 175.6; 176.0*	415 [M] <sup>+</sup> (64), 387 (69), 372 (100), 358 (54), 332 (18), 144 (61)
<b>6a</b>	3421, 3058 (NH), 1659 (NC=O), 1617 (NC=O)	1.12–1.24 (1H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 1.36 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> ); 1.51–1.75 (7H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 1.97 (1H, д, $J = 14.6$ , CH <sub>2</sub> ); 2.09 (1H, д, $J = 14.6$ , CH <sub>2</sub> ); 2.45–2.61 (2H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 6.62 (1H, д, $J = 8.0$ , H Ar); 6.68 (1H, т, $J = 7.5$ , H Ar); 7.07 (1H, т, $J = 7.6$ , H Ar); 7.22 (1H, д, т, $J = 8.0$ , $J = 1.2$ , H Ar); 7.30 (1H, уш. с, NH); 7.34 (1H, д, $J = 7.1$ , H Ar); 7.41 (1H, д, $J = 7.8$ , H Ar); 7.60 (1H, д, $J = 7.0$ , H Ar); 8.32 (1H, уш. с, NH)	22.2; 25.5; 31.2; 31.3; 31.8; 33.5; 34.1; 43.0; 57.5; 62.5; 71.9; 114.2; 114.7; 117.4; 122.8; 123.1; 127.2; 127.5; 127.8; 130.7; 133.6; 139.0; 147.3; 164.4; 174.7	386 [M–CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (1), 373 (62), 358 (41), 330 (100), 120 (14)

1	2	3	4	5
<b>6b</b>	3430, 3295 (NH), 1654 (NC=O), 1611 (NC=O)	1.34 (3H, д, $J = 6.0$ , CH <sub>3</sub> ); 1.46–2.05 (9H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub> , CH); 2.80–2.95 (2H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ); 6.62–6.70 (2H, м), 7.22–7.27 (3H, м) и 7.58–7.62 (1H, м, H Ar); 7.30 (1H, уш. с, NH), 7.37 (1H, уш. с, NH)*; 8.33 (1H, уш. с, NH)*; 8.40 (1H, уш. с, NH); соотношение диастереомеров 3:1	18.6; 18.7*; 25.3; 25.3*; 25.7; 25.8*; 27.2*; 27.2; 35.7; 35.8*; 38.0*; 38.2; 43.8; 44.9*; 63.9*; 63.9; 72.1; 72.1*; 110.6; 110.8*; 114.3; 114.3*; 114.4; 114.5*; 114.6; 114.7*; 117.6; 117.7*; 127.2; 127.2*; 127.4; 127.5*; 128.9*; 129.0; 133.7; 133.8*; 136.4*; 136.4; 147.4; 146.8*; 158.1; 160.5*; 164.1; 164.4*; 173.7; 173.9*	391 [M] <sup>+</sup> (1), 372 (3), 363 (57), 348 (100), 334 (66), 320 (12), 120 (19)
<b>7a</b>	3297, 3169 (NH <sub>2</sub> ), 2192 (CN), 1690 (C=O), 1670 (NC=O)	1.32 (3H, д, $J = 6.5$ , CH <sub>3</sub> ); 1.49–2.02 (11H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub> , CH, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ); 2.16–2.30 (2H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ); 2.62–2.68 (2H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ); 2.84–2.92 (2H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ); 6.83 (1H, д, $J = 7.5$ , H-7'); 6.98 (1H, д, $J = 10.2$ , H-9'); 7.25 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> )	18.5; 20.2; 25.5; 26.0; 27.1; 27.3; 36.0; 36.6; 36.9; 44.7; 57.3; 64.0; 64.6; 108.8; 111.7; 112.2; 117.4; 127.2; 133.9; 136.4; 159.0; 159.2; 166.8; 175.6; 195.5	433 [M] <sup>+</sup> (100), 418 (19), 390 (64), 362 (16), 352 (14), 321 (25), 306 (38)
<b>7b</b>	3276, 3149 (NH <sub>2</sub> ), 2192 (CN), 1678 (C=O), 1654 (NC=O)	1.13–1.98 (8H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> , CH <sub>2</sub> ); 1.35 (3H, д, $J = 6.5$ , CH <sub>3</sub> ); 2.13–2.30 (2H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ); 2.48–2.69 (4H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ); 2.80 (1H, м, CH); 3.22–3.50 (2H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 6.82–6.93 (3H, м, H-8', NH <sub>2</sub> ); 7.12 (1H, д, $J = 7.8$ , H-7'); 7.20 (1H, д, $J = 12.7$ , H-9')	–**	429 [M] <sup>+</sup> (100), 414 (14), 386 (43), 358 (31), 344 (19), 317 (52), 302 (20), 274 (32)
<b>7c</b>	3286, 3167 (NH <sub>2</sub> ), 2193 (CN), 1682 (C=O), 1652 (NC=O)	0.98 (3H, с) и 1.02 (3H, с, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C); 1.33 (3H, д, $J = 6.8$ , CH <sub>3</sub> ); 1.05–3.24 (17H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> , CH); 6.80–6.88 (2H, м, H-7',8'); 7.12–7.21 (3H, м, H-9', NH <sub>2</sub> );	–**	457 [M] <sup>+</sup> (100), 442 (18), 414 (45), 386 (34), 372 (28), 358 (19), 334 (17), 317 (29), 302 (14), 274 (18)
<b>7d</b>	3266, 3150 (NH <sub>2</sub> ), 1680 (C=O), 1674 (NC=O)	Соотношение диастереомеров 1:1 – 0.61 (3H, т, $J = 7.0$ , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 0.74 (3H, т, $J = 7.0$ , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )*; 1.30 (3H, д, $J = 6.2$ , CH <sub>3</sub> ); 1.32 (3H, д, $J = 6.2$ , CH <sub>3</sub> )*; 1.40–1.98 (9H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub> , CH, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ); 2.09–2.27 (4H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ); 2.61–2.65 (2H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ); 2.74–2.98 (2H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ); 3.46–3.50 (1H, м, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 3.65–3.69 (1H, м, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )*; 3.90–3.94 (1H, м, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )*; 3.98–4.02 (1H, м, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 6.68 (1H, м, H-7'); 6.87 (1H, м, H-9'); 7.91 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> ); 7.96 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> )*	14.2; 14.5*; 18.5; 18.7*; 20.0; 20.1*; 25.4; 25.5*; 25.6*; 25.8; 27.2*; 27.3; 27.4; 27.5*; 35.5*; 35.7; 37.2; 37.3*; 37.5*; 37.6; 44.8; 45.0*; 48.1; 58.6; 58.8*; 63.4; 63.8*; 76.1*; 76.3; 108.1; 108.3*; 110.0; 110.3*; 114.0; 114.6*; 124.5*; 124.8; 135.2; 135.3*; 138.2*; 138.5; 158.7 (C, C*); 159.9 (C, C*); 164.8; 164.9*; 167.8; 167.0*; 177.0*; 177.1; 195.4 (C, C*)	480 [M] <sup>+</sup> (100), 465 (15), 437 (51), 407 (28) 325 (15)

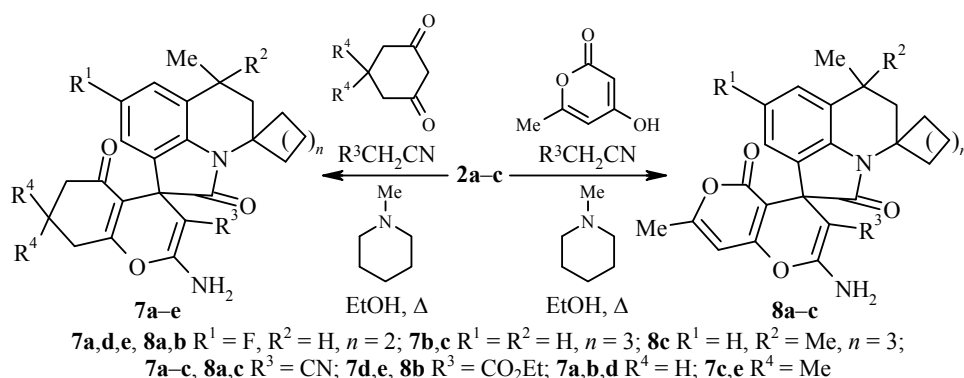
<b>7e</b>	3243, 3183 (NH <sub>2</sub> ), 1683 (C=O), 1669 (NC=O)	Соотношение диастереомеров 5:3 – 0.69 (3H, т, $J = 7.2$ , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 0.84 (3H, т, $J = 7.2$ , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )*; 1.01 (3H, с, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C)*; 1.02 (3H, с, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C)*; 1.09 (6H, с, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C); 1.34 (3H, д, $J = 6.8$ , CH <sub>3</sub> )*; 1.37 (3H, д, $J = 6.6$ , CH <sub>3</sub> ); 1.47–2.29 (7H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> ); 2.42 (1H, д, $J = 17.8$ , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> ); 2.53 (1H, д, $J = 17.8$ , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> )*; 2.56 (1H, м, CH)*; 2.73–2.88 (1H, м, CH); 2.91–3.00 (1H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ); 3.04–3.12 (1H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> )*; 3.52–3.61 (1H, м, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 3.72–3.81 (1H, м, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )*; 3.94–4.05 (1H, м, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )*; 4.08–4.17 (1H, м, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 6.47–6.52 (1H, м, H-7'); 6.72–6.78 (1H, м, H-9'); 7.21 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> ); 7.45 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> )*	13.7; 14.1*; 18.0; 18.2*; 25.0*; 25.2; 25.5; 25.5*; 27.0; 27.12*; 27.1*; 28.5; 35.5*; 35.5; 37.5*; 37.7; 40.1; 40.1*; 40.9*; 41.0; 44.7; 45.0*; 48.0; 51.0*; 51.2; 58.6; 58.9*; 63.5; 63.9*; 76.8; 76.9*; 77.0; 77.1*; 77.9; 107.4*; 107.7; 109.9; 110.2*; 113.1*; 113.7*; 124.3*; 124.6; 134.3*; 134.5; 137.7*; 138.0; 155.8*; 157.7; 159.2; 160.0*; 162.3; 162.4*; 167.8; 168.0*; 176.7; 176.8*; 193.8; 194.0*	508 [M] <sup>+</sup> (100), 493 (12), 465 (56), 435 (26), 353 (12)
<b>8a</b>	3265, 3205 (NH <sub>2</sub> ), 2207 (CN), 1736 (C=O), 1678 (NC=O)	1.33 (3H, д, $J = 6.2$ , CH <sub>3</sub> ); 1.48–2.00 (9H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub> , CH); 2.25 (3H, с, CH <sub>3</sub> C=C); 2.81–2.94 (2H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ); 6.36 (1H, с, HC=C); 6.99 (1H, д, $J_{H-F} = 4.2$ , H-7'); 7.07 (1H, д, $J_{H-F} = 5.3$ , H-9'); 7.51 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> )	18.5; 19.7; 25.5; 26.0; 27.3; 36.0; 37.4; 44.6; 56.7; 64.4; 64.9; 98.4; 98.7; 109.5; 112.4; 117.2; 126.5; 132.5; 136.6; 158.1; 159.2; 160.2; 160.6; 164.2; 174.8	447 [M] <sup>+</sup> (100), 432 (15), 404 (47), 376 (14), 366 (19), 350 (10), 322 (34), 296 (26), 281 (23), 258 (10)
<b>8b</b>	3252, 3177 (NH <sub>2</sub> ), 1735 (C=O), 1690 (NC=O)	Соотношение диастереомеров 1:1 – 0.62 (3H, т, $J = 7.0$ , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 0.75 (3H, т, $J = 7.0$ , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )*; 1.31 (3H, д, $J = 6.5$ , CH <sub>3</sub> ); 1.32 (3H, д, $J = 6.6$ , CH <sub>3</sub> )*; 1.40–2.08 (9H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub> , CH); 2.21 (3H, с, CH <sub>3</sub> C=C); 2.78–2.95 (2H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ); 3.47–3.54 (1H, м, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 3.67–3.74 (1H, м, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )*; 3.98–4.05 (1H, м, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )*; 4.08–4.17 (1H, м, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 6.29 (1H, д, $J = 1.0$ , HC=C); 6.30 (1H, д, $J = 1.0$ , HC=C)*; 6.78–6.80 (1H, м, H-7'); 6.91–6.94 (1H, м, H-9'); 8.06 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> ); 8.11 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> )*	14.1; 14.5*; 18.4; 18.7*; 19.5; 19.6*; 25.4*; 25.5; 25.6*; 25.9; 25.3; 25.3*; 35.5; 35.8*; 37.5*; 37.7; 44.6*; 44.9; 58.8*; 59.1; 63.7*; 64.2; 75.4*; 75.5; 98.1; 98.1*; 100.6*; 101.3; 108.6; 108.8*; 110.6; 111.0*; 124.9; 125.1*; 133.9*; 134.0; 138.3*; 138.5; 157.8; 158.8; 159.6; 159.8; 160.1 (C, C*); 163.6; 167.5; 167.7*; 167.5; 167.7*; 176.1*; 176.2	494 [M] <sup>+</sup> (100), 479 (16), 451 (43), 421 (47) 339 (13), 297 (14) 210 (8)
<b>8c</b>	3232, 3186 (NH <sub>2</sub> ), 2197 (CN), 1725 (C=O), 1642 (NC=O)	Соотношение диастереомеров 3:1 – 1.07–1.40 (2H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 1.34 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> ); 1.48–1.95 (8H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> , CH <sub>2</sub> ); 2.18 (3H, с, CH <sub>3</sub> C=C)*; 2.23 (3H, с, CH <sub>3</sub> C=C); 2.44–2.58 (1H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 2.76–2.82 (1H, м, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 6.35 (1H, с, HC=C); 6.95 (2H, уш. с, NH <sub>2</sub> ); 7.25 (1H, м, H-8'); 7.44 (2H, м H-7',9')	19.7; 22.2; 25.6; 30.8; 31.3; 32.0; 32.8; 34.5; 39.9; 43.5; 48.1; 57.8; 58.0; 98.2; 99.2; 117.3; 121.4; 122.6; 125.0; 129.1; 131.4; 139.2; 159.0; 159.9; 160.3; 164.0; 175.6	457 [M] <sup>+</sup> (100), 442 (38), 414 (43), 386 (51), 372 (19), 331 (35), 288 (31), 268 (29), 263 (23)

\* Обозначены сигналы одного (минорного) из диастереомеров.

\*\* Спектры ЯМР <sup>13</sup>C соединений **7b**, **8c** не удалось зарегистрировать из-за низкой растворимости в ДМСО.



Ранее мы установили, что пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионы [18], подобно изатину [19, 20], вступают в трёхкомпонентные реакции с метиленактивными нитрилами и метиленактивными карбонильными соединениями, в том числе и с гетероциклическими. Избирательная активность  $\beta$ -карбонильной группы позволила ввести полученные пирролохинолиндионы **2a–c** в качестве карбонильного компонента в трёхкомпонентные реакции с метиленактивными нитрилами и некоторыми С,О-динуклеофилами, в качестве третьего компонента. В роли С,О-динуклеофилов использовались циклогександион, димедон и лактон триацетовой кислоты. Енолизация и сильная С–Н-кислотность этих соединений существенно облегчают конденсацию. Реакции проводились при кратковременном (5–40 мин) кипячении реагентов в этаноле в присутствии каталитических количеств *N*-метилпиперазина. Взаимодействие проходило гладко как с малонитрилом, так и с менее реакционноспособным этилцианоацетатом, но с последним требуется более длительное кипячение. В результате были получены следующие новые конденсированные спирогетероциклические структуры: спирохромены **7a–e** и спиропирано[4,3-*b*]пираны **8a–c**.



Строение соединений **7, 8** подтверждается элементным анализом (табл. 1), а также стандартными методами спектроскопии (табл. 2). В ИК спектрах наблюдается полоса поглощения в области  $3265\text{--}3149\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям группы  $NH_2$ . В области  $1736\text{--}1642\text{ см}^{-1}$  проявляются интенсивные полосы поглощения карбонильной группы (карбонильных групп оксидольного фрагмента и заместителей). Интенсивная полоса поглощения в спектрах соединений **7a–c** и **8a,c** в области  $2207\text{--}2192\text{ см}^{-1}$  подтверждает присутствие группы  $CN$ , сопряжённой с енаминовым фрагментом [19, 20]. В то же время отнесение сигналов сложноэфирных карбонильных групп, сопряжённых с енаминовым фрагментом соединений **7d,e** и **8b**, затруднено, поскольку в области  $1620\text{--}1740\text{ см}^{-1}$  находятся несколько интенсивных перекрывающихся полос поглощения.

В масс-спектрах соединений **7** и **8** пики молекулярных ионов имеют максимальную интенсивность, их дальнейший распад происходит с последовательным элиминированием метильного радикала и молекулы  $CO$  [18].

Наличие двух асимметрических центров в молекулах синтезированных соединений **5b, 6b, 7a–e, 8a,b** обуславливает возможность существования стереоизомеров. Действительно, из реакционных смесей были выделены как индивидуальные вещества, так и смеси диастереоизомеров. Так, в виде смесей двух изомеров были получены продукты **5b, 6b, 7d,e, 8b**: в их спектрах ЯМР  $^1H$  наблюдается два набора сигналов. Мольное соотношение

компонентов смесей определено на основании сравнения интегральных интенсивностей сигналов однотипных протонов ароматических фрагментов (соединения **5b**, **7e**), аминогрупп (соединения **7d,e**, **8b**), метильных групп гидрохинолинового цикла (соединения **5b**, **7d,e**, **8b**), этильной группы (соединения **7d,e**, **8b**) или остатка димедона (соединение **7e**), групп NH карболинового (соединение **5b**) или хиноксалинового циклов (соединение **6b**) и составляет от 1:3 до 1:1. Это также подтверждается данными спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

Таким образом, на основе 3,4-дигидро-1*H*-спиро[хинолин-2,1'-циклоалканов] получена новая гетероциклическая система – 5,6-дигидроспиро[пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-4,1'-циклоалкан]-1,2-дион, обладающая реакционно-способной β-карбонильной (по отношению к атому азота) группой, по которой проведена циклоконденсация с различными 1,2- и 1,3-динуклеофилами и трёхкомпонентная циклоконденсация с некоторыми метилен-активными соединениями.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре Nicolet 6700 (ЦКП ФХИРУДН), образцы готовили и использовали в виде порошков, приставка НПВО (ZnSe), область 4000–650  $\text{cm}^{-1}$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на приборе Bruker AM-400 (400 и 125 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$  (соединения **2a–f**, **3a**, **7e**) и  $\text{DMSO-d}_6$  (соединения **3b**, **4a,b**, **5a,b**, **6a,b**, **7a–d**, **8a–c**). В качестве стандарта использованы сигналы остаточных протонов растворителя в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (для  $\text{DMSO-d}_6$  –  $\delta_{\text{H}}$  2.50 м. д., для  $\text{CDCl}_3$  –  $\delta_{\text{H}}$  7.26 м. д.) или сигнал атома  $^{13}\text{C}$  растворителя в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  (для  $\text{DMSO-d}_6$  –  $\delta_{\text{C}}$  39.5 м. д., для  $\text{CDCl}_3$  –  $\delta_{\text{C}}$  77.0 м. д.). Масс-спектры записаны на спектрометре MX-1321 с прямым вводом образца в источник ионов при 100–150 °С при ионизации ЭУ и ускоряющем напряжении 70 эВ. Элементный анализ проведён на приборе Perkin Elmer 2400. Температуры плавления определены на приборе ПТП-М. Контроль за протеканием реакций и чистотой полученных соединений осуществлён методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе  $\text{CHCl}_3$ – $\text{EtOAc}$ , 10:1.

В синтезе использованы коммерчески доступные реагенты фирмы Lancaster.

**8-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-6-Метил-5,6-дигидроспиро[пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-4,1'-циклоалкан]-1,2-дионы 2a–f** (общая методика). К 50 ммоль гидрохлорида соединения **1a–f** (полученного по методике [12]) в 50 мл абсолютного PhMe добавляют 4.7 мл (55 ммоль) оксалилхлорида, реакционную смесь кипятят в течение 1.5–2 ч до полного растворения соли. Избыток растворителя удаляют в вакууме, выпавший после охлаждения оранжево-красный порошкообразный осадок отфильтровывают, промывают  $\text{EtOH}$  и перекристаллизовывают из 2-PrOH.

**8'-R<sup>1</sup>-6'-R<sup>2</sup>-1,3-Дибензил-6'-метил-5',6'-дигидродиспиро[имидазолидин-2,1'-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-4',1''-циклоалкан]-2'-оны 3a,b** (общая методика). К 10 ммоль соответствующего соединения **2b,c** в 30 мл  $\text{MeOH}$  с 2–3 каплями ледяной  $\text{AcOH}$  добавляют 2.4 мл (10 ммоль) *N,N'*-дибензилэтилен-1,2-диамина, реакционную смесь кипятят в течение 20–30 мин до исчезновения окраски. Избыток растворителя удаляют в вакууме, выпавший после охлаждения бесцветный порошкообразный осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 2-PrOH.

**8'-R<sup>1</sup>-6'-R<sup>2</sup>-6'-Метил-5',6'-дигидродиспиро[1,3-диоксолан-2,1'-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-4',1''-циклоалкан]-2'-оны 4a,b** (общая методика). К 10 ммоль соответствующего соединения **2b,c** в 20 мл PhMe в присутствии каталитических количеств *para*-толуолсульфокислоты добавляют 0.56 мл (10 ммоль) этиленгликоля, реакционную смесь кипятят в течение 1.5–2 ч до исчезновения окраски. Избыток растворителя удаляют в вакууме, выпавший после охлаждения бесцветный порошкообразный осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 2-PrOH.

**8'-R<sup>1</sup>-6'-R<sup>2</sup>-6'-Метил-2,3,4,5',6',9-гексагидродиспиро[β-карболин-1,1'-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-4',1''-циклоалкан]-2'-оны 5a,b и 8'-R<sup>1</sup>-6'-R<sup>2</sup>-6'-метил-5',6'-дигидро-1*H*-диспиро[хиназолин-2,1'-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-4',1''-циклоалкан]-2',4(3*H*)-дионы 6a,b** (общая методика). К 10 ммоль соответствующего соединения **2b,c** в 20 мл ледяной АсОН добавляют 10 ммоль триптамина или 2-аминобензамида, реакционную смесь перемешивают при 22 °С в течение 10 ч до исчезновения окраски. Выпавший бесцветный порошкообразный осадок отфильтровывают, промывают H<sub>2</sub>O, EtOH и перекристаллизовывают из 2-PrOH.

**8'-R<sup>1</sup>-6'-R<sup>2</sup>-7,7-диR<sup>4</sup>-2-Амино-6'-метил-2',5-диоксо-5,5',6,6',7,8-гексагидродиспиро[хромен-4,1'-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-4',1''-циклоалкан]-3-карбонитрилы 7a-c, этил-8'-R<sup>1</sup>-6'-R<sup>2</sup>-7,7-диR<sup>4</sup>-2-амино-6'-метил-2',5-диоксо-5,5',6,6',7,8-гексагидродиспиро[хромен-4,1'-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-4',1''-циклоалкан]-3-карбоксилаты 7d-e, 8'-R<sup>1</sup>-6'-R<sup>2</sup>-2-амино-6',7-диметил-2',5-диоксо-5',6'-дигидро-5*H*-диспиро[пирано[4,3-*b*]пиран-4,1'-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-4',1''-циклоалкан]-3-карбонитрилы 8a,c, и этил-2-амино-8'-фтор-6',7-диметил-2',5-диоксо-5',6'-дигидро-5*H*-диспиро[пирано[4,3-*b*]пиран-4,1'-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-4',1''-циклоалкан]-3-карбоксилат (8b)** (общая методика). К смеси 0.5 ммоль соответствующего соединения **2a-c**, 0.5 ммоль малонитрила (или этилцианоацетата) и 0.5 моль соответствующего С,О-бинуклеофила (циклогександиона, димедона или лактона триацетовой кислоты) в 20 мл этанола добавляют 2–3 капли *N*-метилпиперазина. Реакционную смесь кипятят в течение 5–10 мин (для этилцианоацетата 30–40 мин). При этом первоначально ярко-оранжевый раствор становится бесцветным, и начинает образовываться осадок. Выпавший после охлаждения бесцветный порошкообразный осадок отфильтровывают, промывают EtOH и высушивают. В перекристаллизации полученные соединения не нуждаются.

Файлы дополнительной информации, содержащие ИК, масс-спектры и спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C соединений **2–8**, доступны на сайте <http://hgs.osi.lv>.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы (проект № 4.2100.2014/К).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. V. Galliford, K. A. Scheidt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 8748 (2007).
2. C. Marti, M. Carreira, *Eur. J. Org. Chem.*, 2209 (2003).
3. R. M. Williams, R. J. Cox, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 127 (2003).
4. P. V. Alper, C. Meyers, A. Lerchner, D. R. Siegel, E. M. Carreira, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 3186 (1999).
5. K. Mogilaiah, R.R. Babu, *Indian J. Chem., Sect. B*, **37**, 139 (1998).
6. M. Balasubramanian, J. G. Keay, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven (Eds.), Pergamon, Oxford, 1996, vol. 5, p. 245.
7. J. C. Ruble, A. R. Hurd, T. A. Johnson, D. A. Sherry, M. R. Barbachyn, P. L. Toogood, G. L. Bundy, D. R. Graber, G. M. Kamilar, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3991 (2009).
8. H. R. Munson, US Pat. Appl. 4198414.
9. R. Stolle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **46**, 3915 (1913).
10. Е. В. Лещева, С. М. Медведева, Х. С. Шихалиев, *Журн. орган. фарм. химии*, **12**, вып. 2, 15 (2014).
11. Г. И. Жунгиету, М. А. Рехтер, *Изатин и его производные*, Штиинца, Кишинев, 1977.
12. R. Alirio Palma, J. Silva, E. Stashenko, J. R. Martinez, V. Kouznetsov, *J. Heterocycl. Chem.*, **36**, 675 (1999).

13. F. I. Zubkov, E. V. Nikitina, V. V. Kouznetsov, L. D. Avellaneda Duarte, *Eur. J. Org. Chem.*, 5064 (2004).
14. Е. В. Лещева, Х. С. Шихалиев, Г. В. Шаталов, Г. И. Ермолова, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **46**, № 5, 105 (2003).
15. С. М. Медведева, Х. С. Шихалиев, Е. В. Лещёва, А. С. Соловьев, *Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Химия. Биология. Фармация*, № 2, 54 (2005).
16. Y. Horiguchi, M. Nakamura, T. Saitoh, T. Sano, *Chem. Pharm. Bull.*, **51**, 1368 (2003).
17. Y. Shen, Ch. Chen, P. Hsieh, Ch. Duh, Y. Lin, Ch. Ko, *Chem. Pharm. Bull.*, **53**, 32 (2005).
18. С. М. Медведева, Х. С. Шихалиев, Г. С. Санина, А. С. Соловьев, *Бутлеровские сообщения*, **8**, № 1, 37 (2006).
19. F. F. Abdel-Latif, R. M. Shaker, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **127**, 87 (1991).
20. V. Yu. Mortikov, Yu. M. Litvinov, A. A. Shestopalov, L. A. Rodionovskaya, A. M. Shestopalov, *Russ. Chem. Bull.*, **57**, 2373 (2008). [*Изв. АН, Сер. хим.*, 2326 (2008).]

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394006, Россия  
e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Поступило 30.07.2014  
После доработки 23.09.2014

<sup>2</sup> Российский университет дружбы народов,  
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Россия  
e-mail: fzubkov@sci.pfu.edu.ru