

А. В. Аксенов\*, Н. В. Демидова, О. П. Демидов, В. И. Гончаров<sup>а</sup>

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ 2,3'-БИХИНОЛИНА

### 26.\* РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ НИТРОВАНИЯ 1'-АЛКИЛ-1',4'-ДИГИДРО-2,3'-БИХИНОЛИН-4'-ОНОВ И 1'-АЛКИЛ-1',2'-ДИГИДРО-2,3'-БИХИНОЛИН-2'-ОНОВ

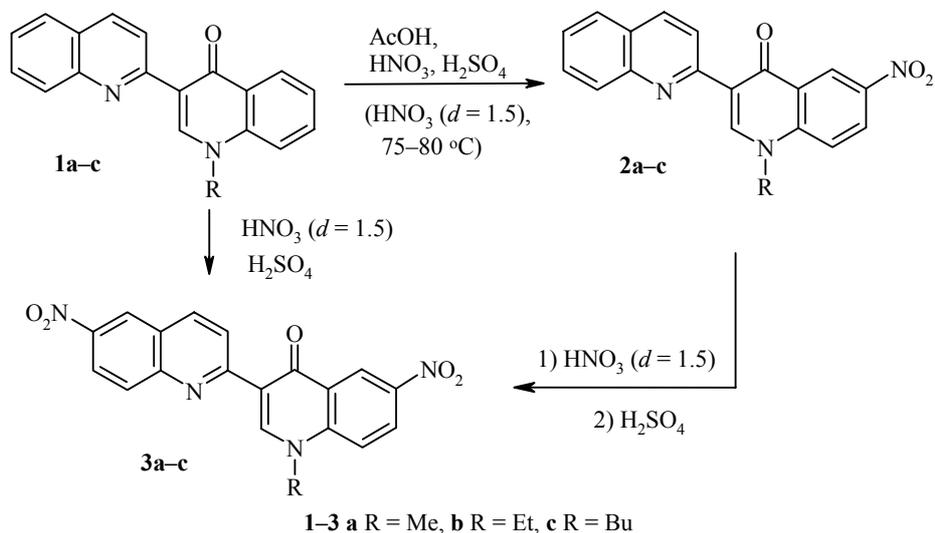
Исследовано нитрование 1'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-онов и 1'-алкил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолин-2'-онов. Показано, что региоселективность нитрования первых зависит от кислотности среды и порядка прибавления реагентов. В сильнокислой среде образуется 5,6'-динитро-1'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-оны или их смесь с 5-нитро-1'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-онами. В менее кислых средах образуются 6'-нитро-1'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-оны и далее 6,6'-динитро-1'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-оны. Нитрование 1'-алкил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолин-2'-онов приводит к 6'-нитро-1'-алкил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолин-2'-ону и далее 6,6',8'-тринитро-1'-алкил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолин-2'-онам.

**Ключевые слова:** 1'-алкил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолин-2'-оны, 1'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-оны, 2,3'-бихинолин, нитро-1'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-оны, нитро-1'-алкил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолин-2'-оны, нитрование, региоселективность.

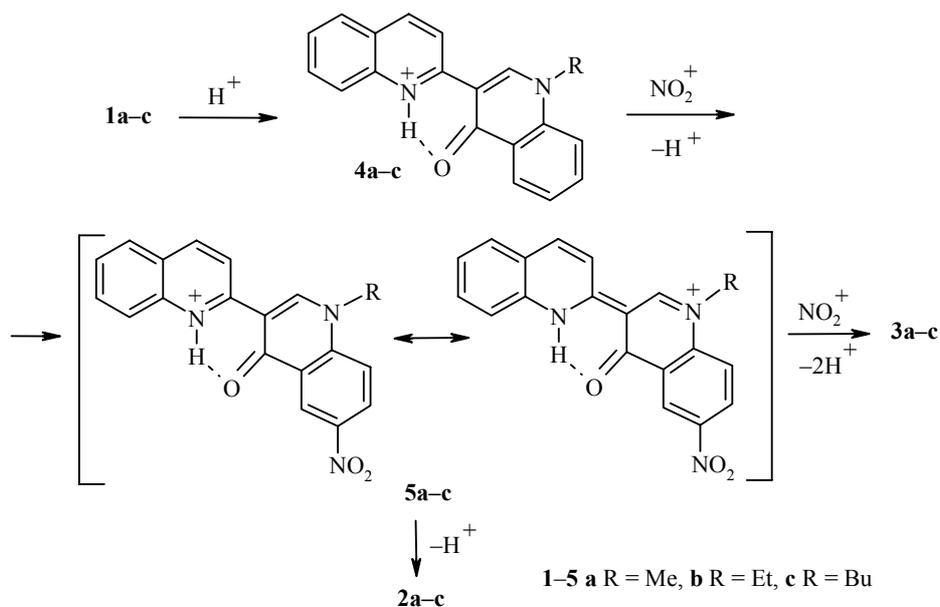
Региоселективность электрофильного замещения в хинолинах зависит от кислотности среды [2, 3]. В сильнокислых средах в реакциях электрофильного замещения участвует его сопряженная кислота. Галогенирование и нитрование в этих условиях идет в положения 5 и 8. Считается, что такая ориентация является следствием дезактивации пиридинового ядра за счет протонирования. В менее кислых средах хинолин замещается сначала в положение 3, а затем в положения 6 и 8, что объясняется образованием соответствующих дигидропроизводных. Ранее [4], мы показали, что нитрование 2,3'-бихинолинов осуществляется по положениям 5 и 8, что объяснялось направлением их монопротонирования по положению 1'. Направление галогенирования зависит от кислотности среды и осуществляется по положениям 5 и 8 в сильнокислых средах и по положению 6' в слабокислых средах [5]. Можно было ожидать, что направление нитрования 1'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-онов **1** и 1'-алкил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолин-2'-онов **9** также будет изменяться в зависимости от кислотности среды. Поэтому целью настоящей работы является исследование региоселективности нитрования соединений **1** и **9**.

\* Сообщение 25 см. [1].

Мы показали, что при кипячении соединений **1** в ледяной уксусной кислоте в течение 5–6 ч с нитрующей смесью на основе азотной кислоты ( $d = 1.41$  г/мл) (в этих условиях нитрование хинолина не протекает) образуются с близким к количественному выходу продукты мононитрования **2** по положению **6'**. Аналогичным образом протекает нитрование соединений **1** азотной кислотой ( $d = 1.5$  г/мл) при 75–80 °С.

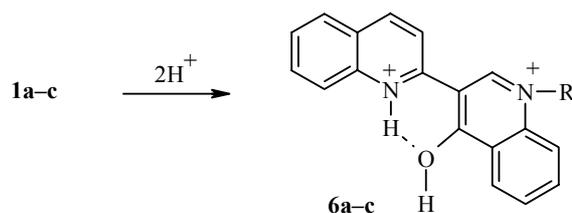


Если нитрование соединений **1** осуществлять нитрующей смесью на основе азотной кислоты плотностью 1.5 г/мл при комнатной температуре или к раствору соединения **1** в азотной кислоте ( $d = 1.5$  г/мл) добавлять серную кислоту, единственным продуктом реакции являются 6,6'-динитробихинолоны **3**. Соединения **3** также образуются при нитровании 6'-нитропроизводных **2** в условиях динитрования бихинолонов **1**.



Такой результат нитрования и динитрования согласуется с направлением монопротонирования бихинолонов **1** по атому азота в положении 1, которое не влияет на ориентирующее действие атома азота в положении 1'. Протонированные бихинолоны **4** нитруются в положение 6' с образованием протонированных нитробихинолонов **5**, дальнейшее нитрование которых идет в положение 6.

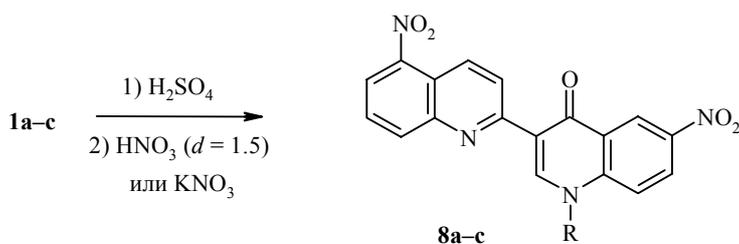
Очевидно, что увеличение кислотности среды будет приводить к образованию дипротонированных бихинолонов. При этом региоселективность нитрования должна изменяться. Наиболее вероятными направлениями дипротонирования являются атомы азота в положении 1 и атом кислорода.



**1, 6 a** R = Me, **b** R = Et, **c** R = Bu

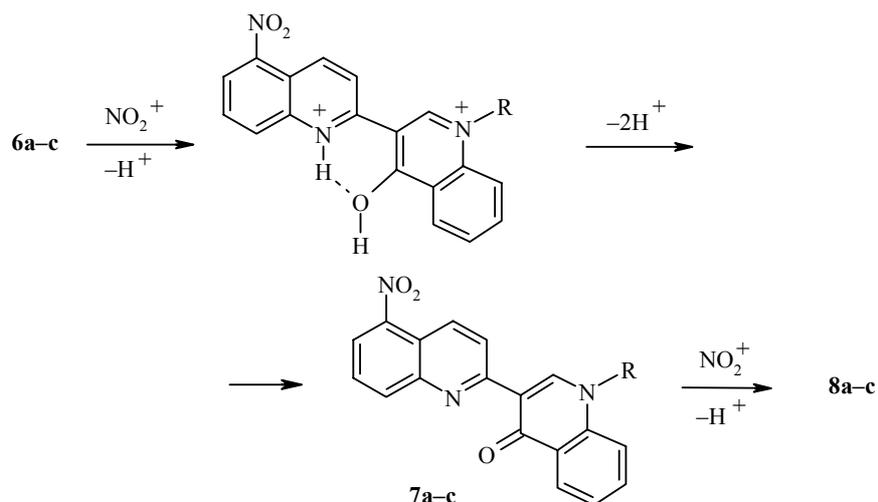
Такое направление дипротонирования должно, в первую очередь, пассивировать 3'-хинолиновый фрагмент, поэтому ожидалось образование продуктов нитрования по другому хинолиновому ядру в положения 5 и 8, причем с учетом стерического фактора должен преобладать 5-нитроизомер.

Мы показали, что изменения региоселективности можно достичь, изменив порядок прибавления реагентов в ходе динитрования. Если азотную кислоту ( $d = 1.5$  г/мл) или  $\text{KNO}_3$  добавлять после растворения соединений **1a-c** в серной кислоте, то с высоким выходом образуются 5,6'-динитробихинолоны **8a-c**.



**1, 8 a** R = Me, **b** R = Et, **c** R = Bu

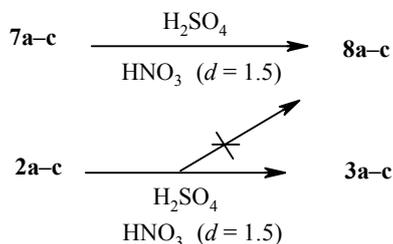
Вероятно, при растворении бихинолонов **1** в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  происходит их дипротонирование. Далее протекает мононитрование по положению 5. Введение нитрогруппы снижает основность и пассивирует 2-хинолиновый фрагмент, поэтому следующее нитрование осуществляется по 3-хинолиновому фрагменту. Причем, с учетом влияния атома N(1') и стерических препятствий, создаваемых алкильным заместителем, замещение протекает в положение 6'.



6-8 a R = Me, b R = Et, c R = Bu

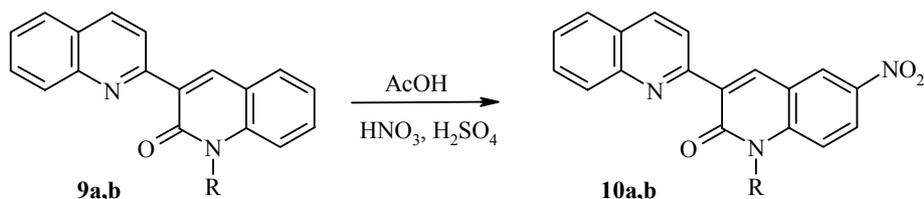
Предлагаемую схему нитрования подтверждают следующие экспериментальные данные:

1. Если реакцию не доводить до конца, то образуется смесь 5-нитропроизводных **7a-c** и 5,6'-динитропроизводных **8a-c**;
2. При использовании в качестве субстратов соединений **7a-c** в условиях описанной выше реакции с количественным выходом образуются динитропроизводные **8a-c**, тогда как 6'-нитробихинолоны **2a-c** в этих условиях образуют исключительно 6,6'-динитробихинолоны **3a-c**.



Вероятно, отсутствие продукта замещения в положении 8 при первом нитровании соединения связано, как и в случае N-оксидов хинолина [6], со стерическими факторами.

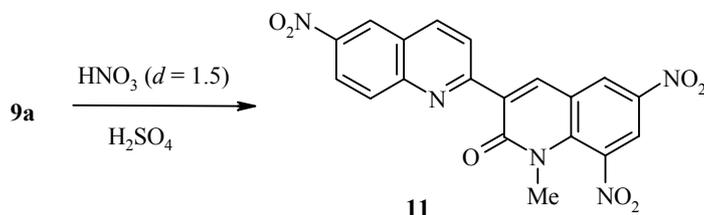
Нитрование бихинолонов **9** нитрующей смесью на основе азотной кислоты плотностью 1.41 г/мл при кипячении в ледяной уксусной кислоте приводит к образованию 6'-нитропроизводных **10** с выходом 82–86%.



9, 10 a R = Me; b R = Et

К тем же результатам приводит и обработка соединений **9** нитрующей смесью на основе азотной кислоты ( $d = 1.41$  г/мл) при комнатной температуре без растворителя, но в этом случае реакция протекает за 30 мин, в отличие от первого случая, когда реакция идет 5–6 ч.

В более жестких условиях из соединения **9a** образуется продукт тринитрования **11**.



Продуктов нитрования по положению 5 получить не удалось, что объясняется более низкой основностью бихинолонов **9** по сравнению с соединениями **1**.

Таким образом, региоселективность нитрования бихинолонов **1**, в отличие от бихинолонов **9** зависит от кислотности среды. При монопротонировании нитрование идет в положение 6' и далее в положение 6. В условиях дипротонирования в первую очередь образуется 5-нитропроизводное.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР записаны на приборе Bruker WP-200 (200 МГц), внутренний стандарт ТМС. Контроль за протеканием реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществлялся на пластинках Silufol UV-254, растворитель этилацетат.

**6'-Нитро-1'-акил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-оны 2a–c** (общая методика). К раствору 1 ммоль соответствующего 1'-акил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-она **1** в ледяной уксусной кислоте приливают 1 мл нитрующей смеси, приготовленной при 0 °С из 2 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2 мл HNO<sub>3</sub> ( $d = 1.41$  г/мл), кипятят 1 ч 30 мин, прибавляют еще 0.5 мл HNO<sub>3</sub> и кипятят 3 ч. Затем реакционную смесь выливают в 20 мл воды и нейтрализуют раствором аммиака, выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из спирта.

**6'-Нитро-1'-метил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-он (2a)** получают из 1'-метил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-она (**1a**), выход 0.28 г (84%). Желтые кристаллы, т. пл. 312–313 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.09 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.58 (1H, д. д. д,  $J_{5,6} = 8.2, J_{6,7} = 7.0, J_{6,8} = 1.2$ , H-6); 7.76 (1H, д. д. д,  $J_{6,7} = 7.0, J_{7,8} = 8.2, J_{5,7} = 1.2$ , H-7); 7.97 (1H, д. д,  $J_{5,6} = 8.2, J_{5,7} = 1.2$ , H-5); 8.00 (1H, д,  $J_{7,8'} = 9.5$ , H-8'); 8.04 (1H, д. д,  $J_{7,8} = 8.2, J_{6,8} = 1.2$ , H-8); 8.38 (1H, д,  $J_{3,4} = 8.5$ , H-3); 8.53 (1H, д. д,  $J_{7,8'} = 9.5, J_{5,7'} = 2.4$ , H-7'); 8.64 (1H, д,  $J_{3,4} = 8.5$ , H-4); 9.07 (1H, д,  $J_{5,7'} = 2.4$ , H-5'); 9.09 (1H, с, H-2'). Найдено, %: С 68.99; Н 3.88; N 12.64. С<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 68.88; Н 3.95; N 12.68.

**6'-Нитро-1'-этил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-он (2b)** получают из 1'-этил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-она (**1b**), выход 0.3 г (88%). Желтые кристаллы, т. пл. 273–274 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.43 (3H, т,  $J = 6.8$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.57 (2H, к,  $J = 6.8$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.58 (1H, д. д. д,  $J_{5,6} = 8.2, J_{6,7} = 7.0, J_{6,8} = 1.2$ , H-6); 7.76 (1H, д. д. д,  $J_{6,7} = 7.0, J_{7,8} = 8.2, J_{5,7} = 1.2$ , H-7); 7.97 (1H, д. д,  $J_{5,6} = 8.2, J_{5,7} = 1.2$ , H-5); 8.00 (1H, д,  $J_{7,8'} = 9.5$ , H-8'); 8.04 (1H,

д. д,  $J_{7,8} = 8.2$ ,  $J_{6,8} = 1.2$ , Н-8); 8.38 (1Н, д,  $J_{3,4} = 8.5$ , Н-3); 8.53 (1Н, д. д,  $J_{7,8} = 9.5$ ,  $J_{5,7} = 2.4$ , Н-7'); 8.64 (1Н, д,  $J_{3,4} = 8.5$ , Н-4); 9.07 (1Н, д,  $J_{5,7} = 2.4$ , Н-5'); 9.09 (1Н, с, Н-2'). Найдено, %: С 69.63; Н 4.32; N 12.14.  $C_{20}H_{15}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 69.56; Н 4.38; N 12.17.

**6'-Нитро-1'-бутил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-он (2с)** получают из 1'-бу-тил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-она (**1с**), выход 0.33 г (89%). Желтые кристаллы, т. пл. 203–204 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.04 (3Н, т,  $J = 7.3$ , 1'- $CH_2CH_2CH_2CH_3$ ); 1.52 (2Н, м, 1'- $CH_2CH_2CH_2CH_3$ ); 1.96 (2Н, м, 1'- $CH_2CH_2CH_2CH_3$ ); 4.36 (2Н, т,  $J = 7.3$ , 1'- $CH_2CH_2CH_2CH_3$ ); 7.53 (1Н, д. д. д,  $J_{5,6} = 8.0$ ,  $J_{6,7} = 7.1$ ,  $J_{6,8} = 1.2$ , Н-6); 7.59 (1Н, д,  $J_{7,8} = 9.1$ , Н-8'); 7.72 (1Н, д. д. д,  $J_{6,7} = 7.1$ ,  $J_{7,8} = 8.4$ ,  $J_{5,7} = 1.2$ , Н-7); 7.84 (1Н, д. д,  $J_{5,6} = 8.0$ ,  $J_{5,7} = 1.2$ , Н-5); 8.08 (1Н, д. д,  $J_{7,8} = 8.4$ ,  $J_{6,8} = 1.2$ , Н-8); 8.25 (1Н, д,  $J_{3,4} = 8.4$ , Н-4); 8.46 (1Н, д. д,  $J_{7,8} = 9.1$ ,  $J_{5,7} = 2.6$ , Н-7'); 8.79 (1Н, д,  $J_{3,4} = 8.4$ , Н-3); 9.02 (1Н, с, Н-2'); 9.44 (1Н, д,  $J_{5,7} = 2.6$ , Н-5'). Найдено, %: С 70.89; Н 5.07; N 11.19.  $C_{22}H_{19}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 70.76; Н-5.13; N 11.25.

**6,6'-Динитро-1'-акил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-оны 3а–с** (общая методика). К раствору 1 ммоль соответствующего соединения **1** в 5 мл конц.  $HNO_3$  ( $d = 1.5$  г/мл) приливают 2 мл конц.  $H_2SO_4$ , выдерживают 30 мин при  $\sim 20$  °С, реакционную смесь выливают в 20 мл воды и нейтрализуют раствором аммиака, выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из ДМФА.

**6,6'-Динитро-1'-метил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-он (3а)** получают из соединения **1а**, выход 0.35 г (92%). Желтые кристаллы, т. пл.  $>350$  °С (из ДМФА). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.13 (3Н, с,  $CH_3$ ); 8.04 (1Н, д,  $J_{7,8} = 9.35$ , Н-8); 8.23 (1Н, д,  $J_{7,8} = 9.35$ , Н-8); 8.47 (1Н, д. д,  $J_{6,7} = 8.1$ ,  $J_{7,8} = 8.5$ , Н-7); 8.56 (1Н, д. д,  $J_{7,8} = 9.35$ ,  $J_{5,7} = 2.2$ , Н-7'); 8.71 (1Н, д,  $J_{3,4} = 8.8$ , Н-4); 8.90 (1Н, д,  $J_{3,4} = 8.8$ , Н-3); 9.01 (1Н, д,  $J_{5,7} = 2.2$ , Н-5); 9.12 (1Н, д,  $J_{5,7} = 2.2$ , Н-5'); 9.22 (1Н, с, Н-2'). Найдено, %: С 60.85; Н 3.17; N 14.77.  $C_{19}H_{12}N_4O_5$ . Вычислено, %: С 60.64; Н 3.21; N 14.89.

**6,6'-Динитро-1'-этил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-он (3б)** получают из соединения **1б**, выход 0.34 г (88%). Желтые кристаллы, т. пл. 314–316 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.49 (3Н, т,  $J = 7.15$ , 1'- $CH_2CH_3$ ); 4.59 (2Н, к,  $J = 7.15$ , 1'- $CH_2CH_3$ ); 8.10 (1Н, д,  $J_{7,8} = 9.35$ , Н-8'); 8.20 (1Н, д,  $J_{7,8} = 9.35$ , Н-8); 8.45 (1Н, д. д,  $J_{6,7} = 9.35$ ,  $J_{5,7} = 2.75$ , Н-7); 8.52 (1Н, д. д,  $J_{7,8} = 9.35$ ,  $J_{5,7} = 2.75$ , Н-7'); 8.69 (1Н, д,  $J_{3,4} = 8.8$ , Н-4), 8.88 (1Н, д,  $J_{3,4} = 8.8$ , Н-3); 8.98 (1Н, д,  $J_{5,7} = 2.75$ , Н-5); 9.10 (1Н, д,  $J_{5,7} = 2.75$ , Н-5'); 9.22 (1Н, с, Н-2'). Найдено, %: С 61.74; Н 3.57; N 14.23.  $C_{20}H_{14}N_4O_5$ . Вычислено, %: С 61.54; Н 3.62; N 14.35.

**6,6'-Динитро-1'-бутил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-он (3с)** получают из соединения **1с**, выход 0.37 г (89%). Желтые кристаллы, т. пл. 270–272 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.97 (3Н, т,  $J = 7.7$ , 1'- $CH_2CH_2CH_2CH_3$ ); 1.46 (2Н, м, 1'- $CH_2CH_2CH_2CH_3$ ); 1.87 (2Н, м, 1'- $CH_2CH_2CH_2CH_3$ ); 4.55 (2Н, т,  $J = 7.7$ , 1'- $CH_2CH_2CH_2CH_3$ ); 8.11 (1Н, д,  $J_{7,8} = 9.35$ , Н-8'), 8.21 (1Н, д,  $J_{7,8} = 9.35$ , Н-8); 8.46 (1Н, д. д,  $J_{7,8} = 9.35$ ,  $J_{5,7} = 2.2$ , Н-7); 8.52 (1Н, д. д,  $J_{7,8} = 9.35$ ,  $J_{5,7} = 2.75$ , Н-7'); 8.70 (1Н, д,  $J_{3,4} = 8.8$ , Н-4); 8.88 (1Н, д,  $J_{3,4} = 8.8$ , Н-3); 9.00 (1Н, д,  $J_{5,7} = 2.2$ , Н-5); 9.11 (1Н, д,  $J_{5,7} = 2.75$ , Н-5'); 9.21 (1Н, с, Н-2'). Найдено, %: С 62.93; Н 4.28; N 13.27.  $C_{22}H_{18}N_4O_5$ . Вычислено, %: С 63.15; Н 4.34; N 13.39.

**5,6'-Динитро-1'-акил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-оны 8а–с** (общая методика). К раствору 5 ммоль соответствующего соединения **1** в 5 мл конц.  $H_2SO_4$  осторожно добавляют 0.38 г (6 ммоль)  $HNO_3$  ( $d = 1.5$  г/мл) и выдерживают 30 мин при  $\sim 20$  °С, раствор осторожно выливают в 20 мл воды и нейтрализуют раствором аммиака, выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из ДМФА.

**5,6'-Динитро-1'-метил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-он (8a)** получают из соединения **1a**, выход 1.27 г (67%). Желтые кристаллы, т. пл. 325–326 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.63 (3H, с, 1'-CH<sub>3</sub>); 7.95 (1H, д, д,  $J_{6,7} = 8.25$ ,  $J_{5,6} = 8.25$ , H-6); 8.11 (1H, д,  $J_{7,8'} = 9.35$ , H-8'); 8.42 (1H, д, д,  $J_{5,6} = 8.25$ ,  $J_{5,7} = 1.1$ , H-5); 8.47 (1H, д, д,  $J_{6,7} = 8.25$ ,  $J_{5,7} = 1.1$ , H-7); 8.51 (1H, д, д,  $J_{7,8'} = 9.35$ ,  $J_{5,7} = 2.75$ , H-7'); 8.59 (1H, д,  $J_{3,4} = 8.8$ , H-4); 8.86 (1H, д,  $J_{3,4} = 8.8$ , H-3); 9.09 (1H, д,  $J_{5,7} = 2.75$ , H-5'); 9.19 (1H, с, H-2'). Найдено, %: С 60.73; Н 3.15; N 14.82. C<sub>29</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 60.64; Н 3.21; N 14.89.

**5,6'-Динитро-1'-этил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-он (8b)** получают из соединения **1b**, выход 1.23 г (63%). Желтые кристаллы, т. пл. 295–296 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.50 (3H, т,  $J = 7.15$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.60 (2H, к,  $J = 7.15$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.94 (1H, д, д,  $J_{6,7} = 8.25$ ,  $J_{5,6} = 8.25$ , H-6); 8.12 (1H, д,  $J_{7,8'} = 9.35$ , H-8'); 8.39 (1H, д, д,  $J_{5,6} = 8.25$ ,  $J_{5,7} = 1.1$ , H-5); 8.45 (1H, д, д,  $J_{6,7} = 8.25$ ,  $J_{5,7} = 1.1$ , H-7); 8.53 (1H, д, д,  $J_{7,8'} = 9.35$ ,  $J_{5,7} = 2.75$ , H-7'); 8.59 (1H, д,  $J_{3,4} = 8.8$ , H-4); 8.86 (1H, д,  $J_{3,4} = 8.8$ , H-3); 9.12 (1H, д,  $J_{5,7} = 2.75$ , H-5'); 9.21 (1H, с, H-2'). Найдено, %: С 61.73; Н 3.55; N 14.24. C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 61.54; Н 3.62; N 14.35.

**5,6'-Динитро-1'-бутил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-он (8c)** получают из соединения **1c**, выход 1.32 г (63%). Желтые кристаллы, т. пл. 270–272 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CD<sub>3</sub>CN),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.00 (3H, т,  $J = 7.3$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.48 (2H, м, 1'-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.89 (2H, м, 1'-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.36 (2H, т,  $J = 7.3$ , 1'-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.59 (1H, д, д,  $J_{5,6} = 7.7$ ,  $J_{6,7} = 8.0$ , H-6); 7.83 (1H, д,  $J_{7,8'} = 9.5$ , H-8'); 8.07 (1H, д, д,  $J_{5,6} = 7.7$ ,  $J_{5,7} = 1.1$ , H-5); 8.11 (1H, д, д,  $J_{6,7} = 8.0$ ,  $J_{5,7} = 1.1$ , H-7); 8.39 (1H, д,  $J_{3,4} = 8.9$ , H-4); 8.42 (1H, д, д,  $J_{7,8'} = 9.5$ ,  $J_{5,7} = 2.8$ , H-7'); 8.93 (1H, д,  $J_{3,4} = 8.9$ , H-3); 8.95 (1H, с, H-2'); 9.12 (1H, д,  $J_{5,7} = 2.8$ , H-5'). Найдено, %: С 62.92; Н 4.29; N 13.25. C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 63.15; Н 4.34; N 13.39.

**5-Нитро-1'-метил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолин-4'-он (7a)** получают из соединения **1a**, уменьшив количество азотной кислоты до 0.12 г. Смесь разделяют экстракцией соединения **7a** этилацетатом и затем хроматографией. Выход 0.07 г (21%). Ярко-желтые кристаллы. Т. пл. 245–247 °С (из этилацетата). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.02 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.54 (1H, д, д, д,  $J_{5,6'} = 8.4$ ,  $J_{5,7} = 7.9$ ,  $J_{6,8'} = 1.4$ , H-6'); 7.68 (1H, д, д,  $J_{6,7} = 7.6$ ,  $J_{7,8} = 7.6$ , H-7); 7.81 (2H, м, H-7',8'); 8.26 (2H, д,  $J_{6,7} = 7.6$ ,  $J_{7,8} = 7.6$ , H-6,8); 8.40 (1H, д,  $J_{5,6'} = 8.4$ , H-5'); 8.54 (1H, д,  $J_{3,4} = 8.85$ , H-3); 8.86 (1H, с, H-4'); 8.96 (1H, д,  $J_{3,4} = 8.85$ , H-4). Найдено, %: С 68.97; Н 3.89; N 12.65. C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 68.88; Н 3.95; N 12.68.

**6'-Нитро-1'-алкил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолин-2'-оны 10a,b** (общая методика). А. Смесь 2 ммоль соответствующего 1'-алкил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолин-2'-она **9**, 0.19 мл HNO<sub>3</sub> ( $d = 1.41$  г/мл), 0.63 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 5 мл ледяной уксусной кислоты выдерживают 5–6 ч при 80 °С, выливают в 100 мл воды, нейтрализуют раствором NaOH, осадок отфильтровывают, сушат.

Б. Смесь 2 ммоль соответствующего 1'-алкил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолин-2'-она и 10 мл азотной кислоты ( $d = 1.5$  г/мл) выдерживают 30 мин при 60 °С, выливают в 50 мл воды, нейтрализуют раствором аммиака, осадок отфильтровывают, сушат.

**6'-Нитро-1'-метил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолин-2'-он (10a)** получают из 1'-метил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолин-2'-она (**9a**). Выход по методу А 0.56 г (84%), по методу Б 0.59 г (88.5%). Светло-желтые кристаллы, т. пл. 295–296 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.51 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 7.65 (1H, д, д, д,  $J_{5,6} = 7.95$ ,  $J_{6,7} = 7.0$ ,  $J_{6,8} = 1.2$ , H-6); 7.79 (1H, д,  $J_{7,8'} = 9.2$ , H-8'); 7.82 (1H, д, д, д,  $J_{6,7} = 7.0$ ,  $J_{7,8} = 8.85$ ,  $J_{5,7} = 1.2$ , H-7); 8.03 (1H, д, д,  $J_{5,6} = 7.95$ ,  $J_{5,7} = 1.2$ , H-5); 8.11 (1H, д, д,  $J_{7,8} = 8.85$ ,  $J_{6,8} = 1.2$ , H-8); 8.29 (1H, д,  $J_{3,4} = 8.85$ , H-4);

8.43 (1H, д,  $J_{3,4} = 8.85$ , H-3); 8.46 (1H, д. д,  $J_{7,8'} = 9.2$ ,  $J_{5,7'} = 2.4$ , H-7'); 8.90 (1H, с, H-4'); 8.96 (1H, д,  $J_{5,7'} = 2.4$ , H-5'). Найдено, %: С 69.01; Н 3.89; N 12.62.  $C_{19}H_{13}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 68.88; Н 3.95; N 12.68.

**6'-Нитро-1'-этил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолин-2'-он (10b)** получают из соединения **9b**. Выход по методу А 0.6 г (87%), по методу Б 0.64 г (93%). Светло-желтые кристаллы, т. пл. 205–206 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР  $^1H$  (ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.43 (3H, т,  $J = 6.8$ , 1'- $CH_2CH_3$ ); 4.57 (2H, к,  $J = 6.8$ , 1'- $CH_2CH_3$ ); 7.64 (1H, д. д. д,  $J_{5,6} = 8.5$ ,  $J_{6,7} = 8.1$ ,  $J_{6,8} = 1.3$ , H-6); 7.81 (1H, д. д. д,  $J_{6,7} = 8.1$ ,  $J_{7,8} = 8.5$ ,  $J_{5,7} = 1.3$ , H-7); 7.88 (1H, д,  $J_{7,8'} = 9.4$ , H-8'); 8.01 (1H, д. д,  $J_{5,6} = 8.5$ ,  $J_{5,7} = 1.3$ , H-5); 8.14 (1H, д. д,  $J_{7,8} = 8.5$ ,  $J_{6,8} = 1.3$ , H-8); 8.39 (1H, д,  $J_{3,4} = 8.5$ , H-4); 8.49 (1H, д. д,  $J_{7,8'} = 9.4$ ,  $J_{5,7'} = 3.0$ , H-7'); 8.52 (1H, д,  $J_{3,4} = 8.5$ , H-3); 8.90 (1H, д,  $J_{5,7'} = 3.0$ , H-5'); 9.00 (1H, с, H-4'). Найдено, %: С 69.64; Н 4.32; N 12.13.  $C_{20}H_{15}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 69.56; Н 4.38; N 12.17.

**6,6',8'-Тринитро-1'-метил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолин-2'-он (11)**. К раствору 0.286 г (1 ммоль) соединения **9a** в 5 мл  $HNO_3$  ( $d = 1.5$  г/мл) приливают 3 мл конц.  $H_2SO_4$  и выдерживают 30 мин при  $\sim 20$  °С, выливают в 30 мл воды, нейтрализуют раствором аммиака, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 0.35 г (83%). Желтые кристаллы. Т. пл. 345–346 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.49 (3H, с,  $CH_3$ ); 8.30 (1H, д,  $J_{7,8} = 9.2$ , H-8); 8.48 (1H, д,  $J_{3,4} = 8.85$ , H-4); 8.52 (1H, д. д,  $J_{7,8} = 9.2$ ,  $J_{5,7} = 2.75$ , H-7); 8.82 (1H, д,  $J_{3,4} = 8.85$ , H-3); 8.95 (1H, д,  $J_{5,7'} = 2.45$ , H-5'); 9.11 (1H, д,  $J_{5,7} = 2.75$ , H-5); 9.14 (1H, с, H-4'); 9.28 (1H, д,  $J_{5,7'} = 2.45$ , H-7'). Найдено, %: С 54.29; Н 2.58; N 16.57.  $C_{19}H_{13}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 54.16; Н 2.63; N 16.62.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. П. Глущенко, А. В. Аксенов, В. И. Гончаров, *ХГС*, 433 (2009).
2. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1985, т. 9, с. 216.
3. *Физические методы в химии гетероциклических соединений*, под ред. А. П. Катрицкого, Химия, Москва, 1966, с. 140.
4. Н. В. Демидова, А. В. Аксенов, *ХГС*, 1047 (2002). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **38**, 908 (2002)].
5. Н. В. Демидова, Н. Ц. Караиванов, В. И. Гончаров, А. В. Аксенов, *ХГС*, 1372 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 1167 (2005)].
6. А. Yokoyama, Т. Ohwada, S. Saito, K. Shudo, *Chem. Pharm. Bull.*, **45**, 279 (1997).

Ставропольский государственный университет,  
Ставрополь 355009, Россия  
e-mail: k-biochem-org@stavsru.ru

Поступило 10.10.2007

<sup>a</sup>Ставропольская государственная  
медицинская академия,  
Ставрополь 355017, Россия  
e-mail: sigma@statel.stavropol.ru