

С. В. Толкунов, А. И. Хижан, С. В. Шишкина<sup>а</sup>, О. В. Шишкин<sup>а</sup>,  
В. И. Дуленко

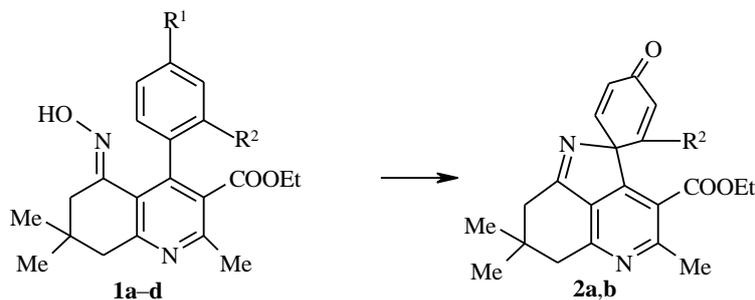
АНОМАЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ БЕКМАНА В РЯДУ ОКСИМОВ  
4-АРИЛ-2,7,7-ТРИМЕТИЛ-5-ОКСО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНОВ  
В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

2\*. НЕОЖИДАННЫЙ СИНТЕЗ 4,7,7'-ТРИМЕТИЛ-4-ОКСО-3'-  
ЭТОКСИКАРБОНИЛ-2',6',7',8'-ТЕТРАГИДРОСПИРО(ЦИКЛОГЕКСА-2,5-ДИЕН-  
1,2'-ПИРРОЛО[4,3,2-*d,e*]ХИНОЛИНОВ)

Оксимы 4-галоген(метокси)фенил-2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолинов в ПФК превращаются в 4,7,7'-триметил-4-оксо-3'-этоксикарбонил-2',6',7',8'-тетрагидроспиро(циклогекса-2,5-диен-1,2'-пирроло[4,3,2-*d,e*]хинолин). Проведен РСА одного из синтезированных соединений.

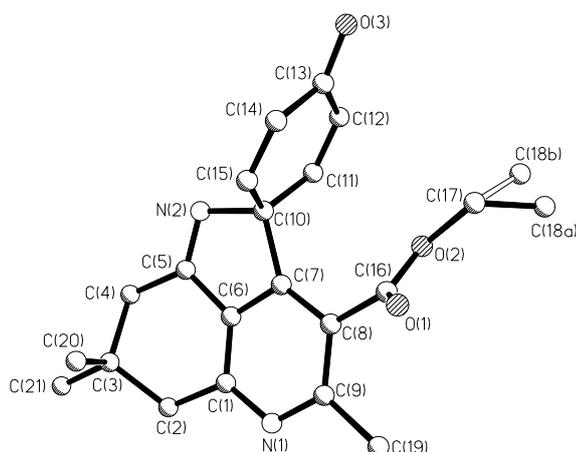
**Ключевые слова:** оксимы 4-арил-2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолинов, 4,7,7'-триметил-4-оксо-3'-этоксикарбонил-2',6',7',8'-тетрагидроспиро(циклогекса-2,5-диен-1,2'-пирроло[4,3,2-*d,e*]хинолины), ПФК.

Ранее нами сообщалось об аномальной реакции Бекмана в ряду оксимов 4-арил-2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолинов в ПФК [1]. Было показано, что в зависимости от заместителя в положении 4 хинолинового цикла реакция может протекать по трем направлениям: с ароматизацией насыщенного цикла (ароматизация Земмлера–Вольфа), с образованием азепинонов — нормальных продуктов перегруппировки Бекмана и с образованием пиридоакридинов. Изучая превращения оксимов 2,7,7-триметил-5-оксо-4-хлор(бром, метокси)фенил-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолинов в ПФК, мы обнаружили новый путь протекания реакции. Как оказалось, при нагревании оксимов **1a–c**



**1 a** R<sup>1</sup> = Cl, **b** R<sup>1</sup> = Br, **c** R<sup>1</sup> = OMe, **d** R<sup>1</sup> = Cl; **a–c** R<sup>2</sup> = H, **d** R<sup>2</sup> = Cl; **2 a** R<sup>2</sup> = H, **b** R<sup>2</sup> = Cl

\* Сообщение 1 см. [1].



Строение соединения **2a**

в ПФК происходит элиминирование заместителя, находящегося в положении 4 фенильного кольца, и образование одного и того же продукта – 4',7',7'-триметил-4-оксо-3'-этоксикарбонил-2',6',7',8'-тетрагидроспиро(циклогекса-2,5-диен-1,2'-пирроло[4',3',2'-*d,e*]хинолина) (**2a**). При  $R^1 = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$  из реакционной смеси выделяется галогеноводород.

Строение соединения **2a** установлено рентгеноструктурным исследованием (табл. 1–3).

Тетрагидроцикл находится в конформации *sofa*. Отклонение атома  $\text{C}_{(3)}$  от среднеквадратичной плоскости остальных атомов цикла составляет 0.65 Å. Один из метильных заместителей при атоме  $\text{C}_{(3)}$  имеет аксиальную ориентацию относительно плоскости тетрагидроцикла, второй – экваториальную (торсионные углы  $\text{C}_{(1)}\text{--C}_{(2)}\text{--C}_{(3)}\text{--C}_{(20)}$   $-67.4(3)^\circ$ ,  $\text{C}_{(1)}\text{--C}_{(2)}\text{--C}_{(3)}\text{--C}_{(21)}$   $172.9(2)^\circ$ ). Отталкивание между атомом  $\text{H}_{(20\text{C})}$  и атомами цикла (укороченные внутримолекулярные контакты  $\text{H}_{(20\text{C})}\dots\text{C}_{(1)}$  2.79,  $\text{H}_{(20\text{C})}\dots\text{C}_{(5)}$  2.67,  $\text{H}_{(20\text{C})}\dots\text{C}_{(6)}$  2.73 Å (сумма ван-дерваальсовых радиусов 2.87 Å [2])) приводит, очевидно, к удлинению связи  $\text{C}_{(3)}\text{--C}_{(4)}$  до 1.557(3) Å по сравнению с ее средним значением 1.538 Å [3].

Спиросочлененный с трициклическим фрагментом дигидроцикл плоский с точностью 0.02 Å и развернут практически перпендикулярно плоскости циклов (торсионный угол  $\text{C}_{(6)}\text{--C}_{(7)}\text{--C}_{(10)}\text{--C}_{(15)}$   $113.4(2)^\circ$ ). Связь  $\text{C}_{(13)}\text{--O}_{(3)}$  1.225(3) Å несколько удлинена по сравнению со средним значением 1.210 Å.

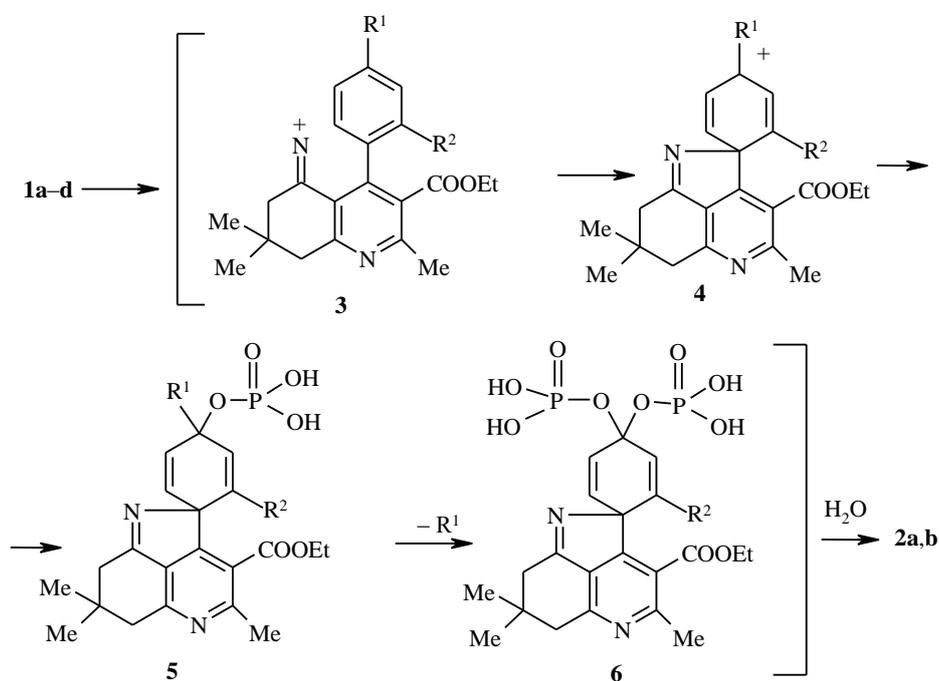
Атом  $\text{C}_{(16)}$  сложнэфирного заместителя при атоме  $\text{C}_{(8)}$  несколько не-копланарен плоскости пиридинового кольца (торсионный угол  $\text{C}_{(6)}\text{--C}_{(7)}\text{--C}_{(8)}\text{--C}_{(16)}$   $-171.0(2)^\circ$ ), а карбонильная группа развернута практически перпендикулярно плоскости трициклического фрагмента (торсионный угол  $\text{C}_{(7)}\text{--C}_{(8)}\text{--C}_{(16)}\text{--O}_{(1)}$   $118.1(3)^\circ$ , что, вероятно, объясняется отталкиванием между этим заместителем и дигидроциклом. Атом  $\text{C}_{(18)}$  разупорядочен с равновероятной заселенностью по двум положениям **A** и **B**. В конформере **A** атом  $\text{C}_{(18)}$  занимает *ac*-положение относительно связи  $\text{C}_{(16)}\text{--O}_{(2)}$ , а в конформере **B** – положение, близкое к *ap* (торсионный угол  $\text{C}_{(16)}\text{--O}_{(2)}\text{--C}_{(17)}\text{--C}_{(18)}$   $129.7(5)^\circ$  **A**,  $163.4(4)^\circ$  **B**).

В кристалле соединения **2a** обнаружены укороченные межмолекулярные контакты  $\text{O}_{(1)}\dots\text{H}_{(15)}$  (0.5–*x*, *y*–0.5, 1.5–*z*) 2.43 и  $\text{O}_{(3)}\dots\text{H}_{(1b)}$  (0.5–*x*, 0.5+*y*, 1.5–*z*)

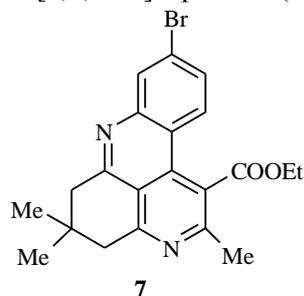
2.43 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.46 Å), которые вряд ли можно считать водородными связями, принимая во внимание величины углов  $C_{(15)}-H_{(15)}\dots O_{(1)}$  ( $105^\circ$ ) и  $C_{(19)}-H_{(19b)}\dots O_{(3)}$  ( $74^\circ$ ).

Спектры ЯМР  $^1H$  полностью согласуются со структурами **2a,b**. Однако обращают на себя внимание особенности спектра ЯМР  $^1H$  пирролохинолина **2b** ( $R^2 = Cl$ ) при сравнении со спектром соединения **2a**. Протоны группы  $CH_2$  в карбоксиэтильном фрагменте магнитно-неэквивалентны и проявляются в виде мультиплета из 10 линий. Магнитно-неэквивалентны также протоны группы  $8-CH_2$ , что обусловлено разной пространственной ориентацией связей  $C-N$  и сдвигом одной из них за счет влияния магнитной анизотропии атома хлора.

Формирование такой конденсированной системы объясняется несогласованной ориентацией в замещенном фенильном кольце, и, как следствие, атака нитрениевым катионом **3** протекает по положению 1 фенильного заместителя с образованием катиона **4**, который далее в результате обычных реакций присоединения-отщепления превращается в пирролохинолины **2a,b**.



Кроме пирролохинолина **2a** в реакции оксима 4-(4'-бромфенил)-2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолина (**1b**) обнаружено образование небольших количеств 2,5,5-триметил-1-этоксикарбонил-5,6-дигидро-4H-пиридо[2,3,4-*k,l*]акридина (**7**).



Т а б л и ц а 1

Координаты ( $\times 10^4$ ) и эквивалентные изотопные тепловые параметры  
( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) неводородных атомов в структуре 2a

Атом	x	y	z	$U_{\text{ЭКВ}}$
N <sub>(1)</sub>	1425(2)	-1138(2)	10764 (2)	53(1)
N <sub>(2)</sub>	3210(3)	2071(2)	11184(2)	61(1)
O <sub>(1)</sub>	3122(2)	-664(2)	8271(1)	77(1)
O <sub>(2)</sub>	1772(2)	675(2)	8017(1)	65(1)
O <sub>(3)</sub>	4517(2)	3372(2)	8194(2)	95(1)
C <sub>(1)</sub>	1789(2)	-372(2)	11386(2)	45(1)
C <sub>(2)</sub>	1770(3)	-428(2)	12442(2)	55(1)
C <sub>(3)</sub>	2858(3)	249(2)	13087(2)	55(1)
C <sub>(4)</sub>	2743(3)	1354(2)	12709(2)	62(1)
C <sub>(5)</sub>	2754(3)	1382(2)	11658(2)	52(1)
C <sub>(6)</sub>	2235(3)	514(2)	11076(2)	46(1)
C <sub>(7)</sub>	2374(3)	658(2)	10150(2)	47(1)
C <sub>(8)</sub>	2056(2)	-142(2)	9502(2)	47(1)
C <sub>(9)</sub>	1547(3)	-1021(2)	9847(2)	50(1)
C <sub>(10)</sub>	3044(3)	1694(2)	10153(2)	51(1)
C <sub>(11)</sub>	2205(3)	2439(2)	9477(2)	58(1)
C <sub>(12)</sub>	2669(3)	2965(2)	8846(2)	61(1)
C <sub>(13)</sub>	4051(3)	2848(2)	8747(2)	63(1)
C <sub>(14)</sub>	4873(3)	2077(2)	9342(2)	61(1)
C <sub>(15)</sub>	4428(3)	1563(2)	9995(2)	57(1)
C <sub>(16)</sub>	2372(3)	-95(2)	8531(2)	51(1)
C <sub>(17)</sub>	2183(3)	850(3)	7112(2)	93(1)
C <sub>(18a)</sub>	914(6)	944(8)	6274(4)	93(3)
C <sub>(18b)</sub>	1089(7)	1540(6)	6504(6)	76(2)
C <sub>(19)</sub>	1105(4)	-1917(2)	9200(2)	72(1)
C <sub>(20)</sub>	4256(3)	-156(3)	13107(2)	77(1)
C <sub>(21)</sub>	2652(4)	251(3)	14117(2)	79(1)

Т а б л и ц а 2

Длины связей ( $l$ ) в структуре пирролохинолина 2a

Связь	$l, \text{Å}$	Связь	$l, \text{Å}$	Связь	$l, \text{Å}$
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub>	1.339(2)	C <sub>(8)</sub> -C <sub>(16)</sub>	1.494(3)	C <sub>(3)</sub> -C <sub>(20)</sub>	1.519(4)
N <sub>(2)</sub> -C <sub>(5)</sub>	1.288(3)	C <sub>(10)</sub> -C <sub>(11)</sub>	1.495(4)	C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.555(4)
O <sub>(1)</sub> -C <sub>(16)</sub>	1.197(3)	C <sub>(11)</sub> -C <sub>(12)</sub>	1.314(4)	C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.441(4)
O <sub>(2)</sub> -C <sub>(17)</sub>	1.466(3)	C <sub>(13)</sub> -C <sub>(14)</sub>	1.457(4)	C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.391(4)
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.371(3)	C <sub>(17)</sub> -C <sub>(18b)</sub>	1.538(1)	C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.412(4)
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1.545(4)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.348(3)	C <sub>(9)</sub> -C <sub>(19)</sub>	1.503(4)
C <sub>(3)</sub> -C <sub>(21)</sub>	1.531(4)	N <sub>(2)</sub> -C <sub>(10)</sub>	1.519(3)	C <sub>(10)</sub> -C <sub>(15)</sub>	1.494(4)
C <sub>(4)</sub> -C <sub>(5)</sub>	1.498(4)	O <sub>(2)</sub> -C <sub>(16)</sub>	1.317(3)	C <sub>(12)</sub> -C <sub>(13)</sub>	1.460(4)
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	1.373(3)	O <sub>(3)</sub> -C <sub>(13)</sub>	1.229(3)	C <sub>(14)</sub> -C <sub>(15)</sub>	1.319(4)
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(10)</sub>	1.534(4)	C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	1.509(4)	C <sub>(17)</sub> -C <sub>(19a)</sub>	1.538(1)

Валентные углы ( $\omega$ ) в структуре 2a

Угол	$\omega$ , град.	Угол	$\omega$ , град.
C <sub>(1)</sub> -N <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub>	118.4(2)	C <sub>(5)</sub> -N <sub>(2)</sub> -C <sub>(10)</sub>	107.6(2)
C <sub>(16)</sub> -O <sub>(2)</sub> -C <sub>(17)</sub>	114.6(2)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub>	119.9(2)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	123.5(2)	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	116.6(2)
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	112.4(2)	C <sub>(20)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(21)</sub>	109.2(2)
C <sub>(20)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(2)</sub>	110.1(2)	C <sub>(21)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(2)</sub>	108.8(2)
C <sub>(20)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	109.4(2)	C <sub>(21)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	108.3(2)
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	111.0(2)	C <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(3)</sub>	110.5(2)
N <sub>(2)</sub> -C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	113.3(2)	N <sub>(2)</sub> -C <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub>	129.2(3)
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub>	117.5(2)	C <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	123.2(2)
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(5)</sub>	127.2(2)	C <sub>(7)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(5)</sub>	109.4(2)
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	117.9(2)	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(10)</sub>	105.7 (2)
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(10)</sub>	135.8(2)	C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	116.4(2)
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(16)</sub>	120.8(2)	C <sub>(9)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(16)</sub>	122.5(2)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub> -C <sub>(8)</sub>	124.0(2)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub> -C <sub>(19)</sub>	114.7(2)
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub> -C <sub>(19)</sub>	121.3(2)	C <sub>(11)</sub> -C <sub>(10)</sub> -C <sub>(15)</sub>	113.3(2)
C <sub>(11)</sub> -C <sub>(10)</sub> -N <sub>(2)</sub>	108.4(2)	C <sub>(15)</sub> -C <sub>(10)</sub> -N <sub>(2)</sub>	107.2(2)
C <sub>(11)</sub> -C <sub>(10)</sub> -C <sub>(7)</sub>	113.8(2)	C <sub>(15)</sub> -C <sub>(10)</sub> -C <sub>(7)</sub>	109.5(2)
N <sub>(2)</sub> -C <sub>(10)</sub> -C <sub>(7)</sub>	104.1(2)	C <sub>(12)</sub> -C <sub>(11)</sub> -C <sub>(10)</sub>	123.0(3)
C <sub>(11)</sub> -C <sub>(12)</sub> -C <sub>(13)</sub>	121.8(3)	O <sub>(3)</sub> -C <sub>(13)</sub> -C <sub>(14)</sub>	120.7(3)
O <sub>(3)</sub> -C <sub>(13)</sub> -C <sub>(12)</sub>	122.3(3)	C <sub>(14)</sub> -C <sub>(13)</sub> -C <sub>(12)</sub>	117.0(2)
C <sub>(15)</sub> -C <sub>(14)</sub> -C <sub>(13)</sub>	121.5(3)	C <sub>(14)</sub> -C <sub>(15)</sub> -C <sub>(10)</sub>	123.1(3)
O <sub>(1)</sub> -C <sub>(16)</sub> -O <sub>(2)</sub>	124.3(2)	O <sub>(1)</sub> -C <sub>(16)</sub> -C <sub>(8)</sub>	123.9(3)
O <sub>(2)</sub> -C <sub>(16)</sub> -C <sub>(8)</sub>	111.7(2)	O <sub>(2)</sub> -C <sub>(17)</sub> -C <sub>(18b)</sub>	105.3(4)
O <sub>(2)</sub> -C <sub>(17)</sub> -C <sub>(18a)</sub>	109.1(4)	C <sub>(18b)</sub> -C <sub>(17)</sub> -C <sub>(18a)</sub>	32.4(4)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записаны на приборе Varian VXR-300 (300 МГц) и на приборе Gemini-200 (200 МГц), внутренний стандарт TMS. Контроль за чистотой полученных соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Проявление в УФ свете или парами иода.

**Рентгеноструктурное исследование.** Кристаллы соединения **2a** моноклинные, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при температуре 20 °C:  $a = 10.212(4)$ ,  $b = 13.258(5)$ ,  $c = 14.226(5)$  Å,  $\beta = 104.04(2)^\circ$ ,  $V = 1869(1)$  Å<sup>3</sup>,  $M_r = 349.40$ ,  $Z = 4$ , пространственная группа  $P2_1/n$ ,  $d_{\text{выч}} = 1.242$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.084$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 740$ . Параметры элементарной ячейки и интенсивности 3174 отражений (3001 независимых,  $R_{\text{int}} = 0.025$ ) измерены на автоматическом четырехлучевом дифрактометре Siemens P3/PC (MoK $\alpha$ , графитовый монохроматор,  $2\theta/\theta$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX97 [4]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели "наездника" с  $U_{\text{изо}} - nU_{\text{экв}}$  ( $n = 1.5$  для метильной группы и  $n = 1.2$  для остальных атомов водорода). При уточнении структуры налагались ограничения на длины связей в разупорядоченном фрагменте (C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) 1.54(1) Å). Структура уточнена по  $F^2$  полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до  $wR_2 = 0.155$  по 3001 отражению ( $R_1 = 0.052$  по 1827 отражениям с  $F > 4\sigma(F)$ ,  $S = 0.971$ ).

4-Арил-2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолины получены по методикам [5, 6].

**Общая методика получения оксимов 4-арил-2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолинов (1a–d).** К раствору 10 ммоль соответствующего тетрагидрохинолина в 50 мл этанола прибавляют 6.9 г (100 ммоль) солянокислого гидроксил-амина и 8 мл пиридина. Смесь кипятят 6 ч, выливают в воду, нейтрализуют разбавленной соляной кислотой до нейтральной реакции, продукт отфильтровывают.

**Оксим 2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-4-(4'-хлорфенил)-5,6,7,8-тетрагидрохинолина (1a).** Выход 56.6 %. Т. пл. 170 °С (спирт). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 0.95 (3H, т, J = 7.1, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.02 (6H, с, 7-, 7-CH<sub>3</sub>); 2.45 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 2.55 (2H, с, 8-CH<sub>2</sub>); 2.78 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>); 3.96 (2H, к, J = 7.1, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.18 (2H, д, J<sub>2,3</sub> = 8.2, 3'-, 5'-H); 7.50 (2H, д, J<sub>5,6</sub> = 8.2, 2'-, 6'-H); 10.90 (1H, с, NOH). Найдено, %: С 65.33; Н 6.05; Cl 9.23; N 7.35. C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 65.20; Н 5.99; Cl 9.16; N 7.24.

**Оксим 4-(4'-бромфенил)-2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолина (1b).** Выход 61.5%. Т. пл. 213 °С (спирт). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 0.95 (3H, т, J = 7.1, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.02 (6H, с, 7-, 7-CH<sub>3</sub>); 2.45 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 2.55 (2H, с, 8-CH<sub>2</sub>); 2.78 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>); 3.96 (2H, к, J = 7.1, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.15 (2H, д, J<sub>2,3</sub> = 8.2, 3'-, 5'-H); 7.57 (2H, д, J<sub>5,6</sub> = 8.2, 2'-, 6'-H); 10.90 (1H, с, NOH). Найдено, %: С 58.61; Н 5.31; Br 18.60; N 6.30. C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 58.48; Н 5.37; Br 18.52; N 6.49.

**Оксим 2,7,7-триметил-4-(4'-метоксифенил)-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолина (1c).** Выход 77.47%. Т. пл. 190–192 °С (спирт). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 0.95 (3H, т, J = 7.1, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.02 (6H, с, 7-, 7-CH<sub>3</sub>); 2.45 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 2.55 (2H, с, 8-CH<sub>2</sub>); 2.78 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>); 3.79 (3H, с, 4'-OCH<sub>3</sub>); 4.01 (2H, к, J = 7.1, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.92 (2H, д, J<sub>2,3</sub> = 8.6, 3'-, 5'-H); 7.05 (2H, д, J<sub>5,6</sub> = 8.6, 2'-, 6'-H); 10.92 (1H, с, NOH). Найдено, %: С 69.37; Н 6.67; N 7.21. C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 69.09; Н 6.85; N 7.32.

**Оксим 4-(2,4'-дихлорфенил)-2,7,7-триметил-5-оксо-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохинолина (1d).** Выход 57.5%. Т. пл. 158–159 °С (спирт). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 0.90 (3H, т, J = 7.1, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.92 (3H, с, 7-CH<sub>3</sub>); 1.03 (3H, с, 7-CH<sub>3</sub>); 2.46 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 2.50 (2H, с, 8-CH<sub>2</sub>); 2.78 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>); 3.93 (2H, к, J = 7.1, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.15 (1H, д, J<sub>5,6</sub> = 8.2, 6-H); 7.41 (1H, д, J<sub>5,6</sub> = 8.2, J<sub>3,5</sub> = 2.1, 5-H); 7.57 (1H, д, J<sub>3,5</sub> = 2.1, 3-H); 10.88 (1H, с, NOH). Найдено, %: С 59.91; Н 5.15; Cl 16.75; N 6.45. C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 59.87; Н 5.26; Cl 16.83; N 6.65.

**Общая методика получения соединений 2a,b, 7.** Смесь 10 г ПФК и 1 г соответствующего оксима (1a–d) выдерживают 1 ч при 100 °С. Реакционную смесь выливают в 100 мл воды, нейтрализуют водным раствором аммиака и выпавший осадок экстрагируют хлороформом. Очищают хроматографированием на силикагеле. Для 2a элюент хлороформ–спирт, 10:0.5, для 2b элюент толуол–хлороформ–спирт, 5:1:0.4.

**4',7',7'-Триметил-4-оксо-3'-этоксикарбонил-2',6',7',8'-тетрагидроспиро(циклогекса-2,5-диен-1,2'-пирроло[4',3',2'-d,e]хинолин) (2a).** Выход 28.4%. Т. пл. 110–112 °С (гексан). R<sub>f</sub> 0.60. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 1.07 (6H, с, 7-, 7-CH<sub>3</sub>); 1.16 (3H, т, J = 7.1, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.62 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 2.72 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>); 2.86 (2H, с, 8-CH<sub>2</sub>); 4.08 (2H, к, J = 7.1, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.43 (4H, с, CH=CH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (пиридин-d<sub>5</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 0.98 (6H, с, 7-, 7-CH<sub>3</sub>); 1.21 (3H, т, J = 7.1, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.72 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 2.89 (4H, с, 6-, 8-CH<sub>2</sub>); 4.25 (2H, к, J = 7.1, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.55 (2H, д, J<sub>2,3</sub> = 10, 2,6-CH=CH); 6.75 (2H, д, J<sub>5,6</sub> = 10, 3,5-CH=CH). Найдено, %: С 71.79; Н 6.45; N 7.80. C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 71.98; Н 6.33; N 7.99.

**4',7',7'-Триметил-4-оксо-2-хлор-3'-этоксикарбонил-2',6',7',8'-тетрагидроспиро(циклогекса-2,5-диен-1,2'-пирроло[4',3',2'-d,e]хинолин) (2b).** Выход 31.4%. Т. пл. 110 °С (гексан). R<sub>f</sub> 0.33. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 1.02 (3H, с, 7-CH<sub>3</sub>); 1.16 (3H, с, 7-CH<sub>3</sub>); 1.19 (3H, т, J = 7.1, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.71 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 2.78 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>); 2.90 и 2.91 (2H, с, 8-CH<sub>2</sub>); 4.14 (2H, м, J = 7.1, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.48 (2H, с, 2,3-CH=CH); 6.80 (1H, с, 5-CH=). Найдено, %: С 65.67; Н 5.65; Cl 9.05; N 7.41. C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 65.54; Н 5.50; Cl 9.21; N 7.28.

**9-Бром-2,5,5-триметил-1-этоксикарбонил-5,6-дигидро-4H-пиридо[2,3,4-к,l]акридин (7).** Выход 7%. Т. пл. 178 °С (спирт). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 1.05 (6H, с, 5-, 5-CH<sub>3</sub>); 1.34 (3H, т, J = 7.1, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.58 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>); 3.04 (4H, с, 4- и 6-CH<sub>2</sub>); 4.40 (2H, к, J = 7.1, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.17 (1H, д, J<sub>10,11</sub> = 9.2, J<sub>8,10</sub> = 2.8, 10-H); 7.32 (1H, д, J<sub>8,10</sub> = 2.8, 8-H); 7.95 (1H, д, J<sub>10,11</sub> = 9.2, 11-H). Найдено, %: С 61.36; Н 5.27; Br 19.08; N 6.67. C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 61.03; Н 5.12; Br 19.33; N 6.78.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. В. Толкунов, А. И. Хижан, В. И. Дуленко, *ХГС*, 1849 (2003).
2. Ю. В. Зефирова, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **58**, 713 (1989).
3. H.-B. Burgi, J. D. Dunitz, *Structure correlation*, VCH, Weinheim, 1994, **2**, 741.
4. G. M. Sheldrick, *SHELX97. PC Version*, A system of computer programs for the crystal structure solution and refinement, 1998, Rev. 2.
5. H. J. Antaki, *J. Chem. Soc.*, 4877 (1973).
6. Э. Э. Гринштейн, Э. И. Станкевич, Г. Я. Дубур, *ХГС*, 1118 (1966).

*Институт физико-органической химии  
и углехимии им. Л. М. Литвиненко  
НАН Украины, Донецк 83114  
e-mail: tolkunov@uvika.dn.ua*

*Поступило в редакцию 28.08.2001  
После доработки 31.01.2002*

<sup>a</sup>*Институт монокристаллов НАН Украины,  
Харьков 61001*

---