

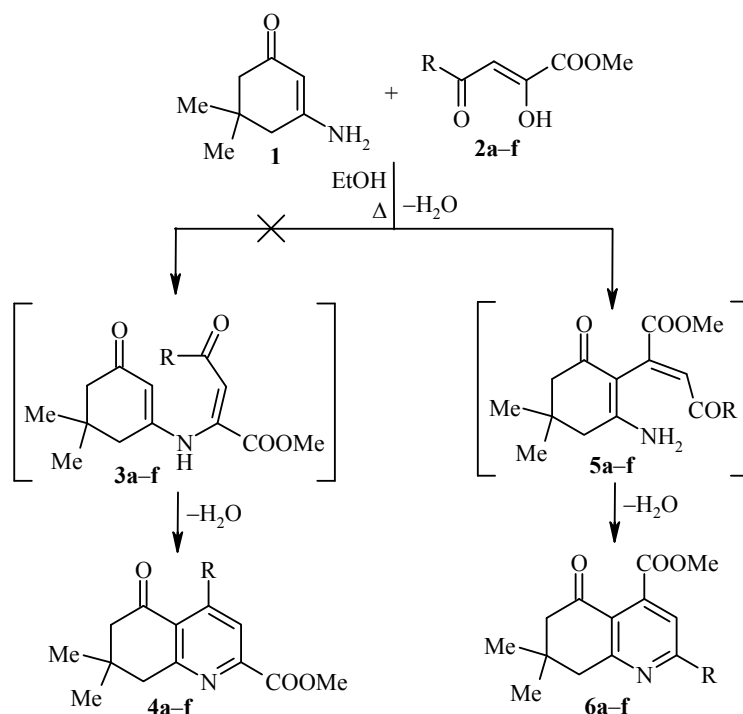
Д. А. Руденко, М. В. Артемова, П. А. Слепухин^а,
В. И. Карманов^б, С. Н. Шуров*

**СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРЫ
МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 2-ЗАМЕЩЁННЫХ
7,7-ДИМЕТИЛ-5-ОКСО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИН-
4-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

В результате взаимодействия 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-енона с метиловыми эфирами ацил(ароил)пировиноградных кислот получены метиловые эфиры 2-замещённых 7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновых кислот. Структура метилового эфира 7,7-диметил-5-оксо-2-фенил-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновой кислоты установлено РСА.

Ключевые слова: 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-енон, метиловые эфиры ацил(ароил)пировиноградных кислот, метиловые эфиры 2-замещённых 7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновых кислот.

Известно, что взаимодействие метиловых эфиров ароилпировиноградных кислот с анилином начинается с атаки атомом азота амина атома углерода С-2 эфира [1]. С учётом этого можно было бы предположить, что продуктами взаимодействия 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-енона (**1**) с метиловыми эфирами ацил(ароил)пировиноградных кислот **2a-f** будут метиловые эфиры 4-арил-2-[(5,5-диметил-3-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)амино]-4-оксо-2-бутеновых



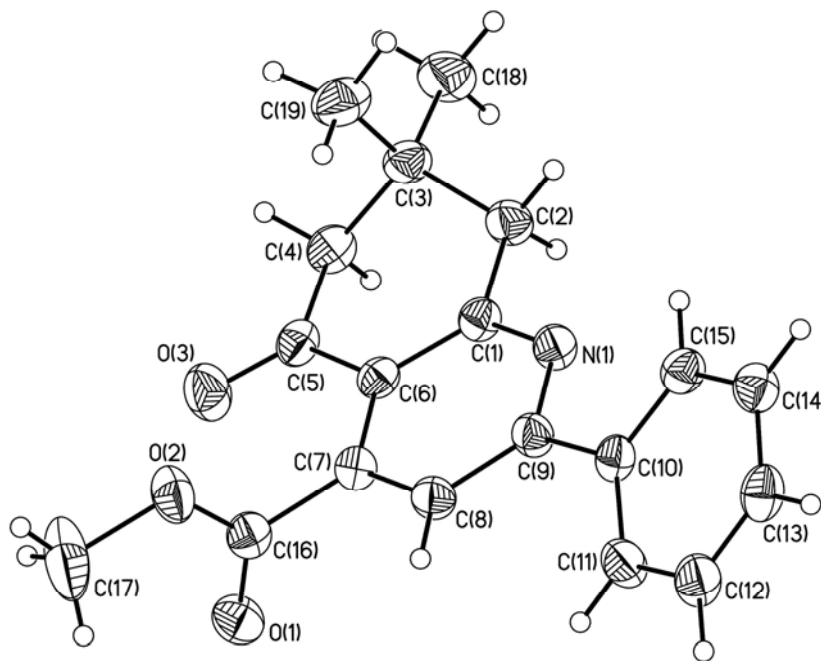
a R = *t*-Bu, **b** R = Ph, **c** R = 4-MeC₆H₄, **d** R = 4-MeOC₆H₄, **e** R = 4-BrC₆H₄, **f** R = 4-O₂NC₆H₄

кислот **3a–f** или продукты их дегидратации – хинолины **4a–f**. Кроме того, для енаминона **1** многие реакции с электрофилами начинаются с атаки атома углерода C-2 [2]. Поэтому в исследуемой реакции могут образовываться изомерные метиловые эфиры 2-замещённых 7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновых кислот **6a–f**. Интермедиаты типа **5a–f**, образование которых постулируется для реакций енаминона **1** с β -дикарбонильными соединениями, из реакционной смеси, как правило, не выделяются [2].

Нами установлено, что в результате реакции соединений **1** и **2a–f** образуются метиловые эфиры 2-замещённых 7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновых кислот **6a–f** (таблица).

Поскольку данные ИК и ЯМР ^1H спектроскопии не позволяют сделать однозначный выбор между изомерными структурами **4** и **6**, были проведены рентгеноструктурные исследования монокристалла соединения **6b**. Общий вид молекулы представлен на рисунке.

Согласно данным РСА, соединение **6b** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе моноклинной сингонии. Система сопряжения гетероцикла плоская в пределах 0.05 \AA , атом C(3) выходит из плоскости цикла на 0.63 \AA . Распределение длин связей и валентных углов в молекуле близко к стандартным, значимые укороченные контакты в молекулярной упаковке отсутствуют. Остаточная электронная плотность характеризуется значительным максимумом ($0.726 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$) при x 0.5737, y 0.8412, z 0.4340. Интенсивность данного пика превосходит интенсивность, соответствующую локализации атома водорода, однако она значительно ниже интенсивности, соответствующей локализации атомов середины второго периода. Появление данного пика, вероятно, обусловлено общим низким качеством кристалла.



Общий вид молекулы соединения **6b** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Спектральные характеристики соединений ба–ф

Соединение	ИК спектр, ν , см ⁻¹		Спектр ЯМР ¹ H, δ , м. д. (J, Гц)					
	C=O	COOMe	7-C(CH ₃) ₂ (6H, c)	6-CH ₂ (2H, c)	8-CH ₂ (2H, c)	H-3 (1H, c)	OCH ₃ (3H, c)	R
ба	1686	1735	1.09	2.56	3.06	7.33	3.84	1.36 (9H, c, C(CH ₃) ₃)
бб	1686	1732	1.12	2.60	3.15	7.86	3.89	7.50–7.54 (3H, м, H Ph); 8.21–8.24 (2H, м, H Ph)
бс	1689	1741	1.13	2.60	3.15	7.82	3.99	2.40 (3H, c, CH ₃); 7.34 (2H, д, J = 9.0, H Ar); 8.14 (2H, д, J = 9.0, H Ar)
бд	1679	1736	1.13	2.60	3.13	7.78	3.88	3.87 (3H, c, OCH ₃); 7.07 (2H, д, J = 9.0, H Ar); 8.22 (2H, д, J = 9.0, H Ar)
бе	1683	1736	1.13	2.61	3.16	7.89	3.88	7.71 (2H, д, J = 9.0, H Ar); 8.19 (2H, д, J = 9.0, H Ar)
бф	1695	1744	1.15	2.65	3.22	8.05	3.90	8.39 (2H, д, J = 9.0, H Ar); 8.52 (2H, д, J = 9.0, H Ar)

Таким образом, проведённые рентгеноструктурные исследования показали, что продуктами взаимодействия 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-енона с метиловыми эфирами ацил(ароил)пировиноградных кислот являются метиловые эфиры 2-замещённых 7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-4-карбоновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на ИК-Фурье спектрометре IFS 66ps Bruker в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на приборе Varian Mercury 300 Plus (300 МГц) в ацетоне-d₆, внутренний стандарт ГМДС (δ 0.059 м. д.). Элементный анализ выполнен на приборе LECO CHNS-932. Температуры плавления определены на приборе ПТП.

Метиловый эфир 2-(трет-бутил)-7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-4-карбоновой кислоты (ба). Смесь 4.14 г (22 ммоль) эфира **2а** и 3.10 г (22 ммоль) енаминона **1** кипятят в течение 5 ч в 50 мл EtOH. Реакционную смесь охлаждают до 0 °С, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 1.09 г (17%). Белые кристаллы. Т. пл. 135–136 °С (MeOH). Найдено, %: С 70.50; Н 7.90; N 4.70. C₁₇H₂₃NO₃. Вычислено, %: С 70.56; Н 8.01; N 4.84.

Метиловый эфир 7,7-диметил-5-оксо-2-фенил-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-4-карбоновой кислоты (бб) получен аналогично эфиру **ба** из 7.88 г (38 ммоль) эфира **2б** и 5.32 г (38 ммоль) енаминона **1**. Выход 7.57 г (64%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 132–134 °С (EtOH). Найдено, %: С 73.61; Н 5.97; N 4.46. C₁₉H₁₉NO₃. Вычислено, %: С 73.77; Н 6.19; N 4.53.

Метиловый эфир 7,7-диметил-2-(4-метилфенил)-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-4-карбоновой кислоты (бс) получен аналогично эфиру **ба** из 4.75 г (22 ммоль) эфира **2с** и 3.10 г (22 ммоль) енаминона **1**. Выход 2.61 г (37%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 139–140 °С (EtOH). Найдено, %: С 74.34; Н 6.37; N 4.34. C₂₀H₂₁NO₃. Вычислено, %: С 74.28; Н 6.55; N 4.33.

Метиловый эфир 7,7-диметил-2-(4-метоксифенил)-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-4-карбоновой кислоты (бд) получен аналогично эфиру **ба** из 4.45 г (19 ммоль) эфира **2д** и 2.64 г (19 ммоль) енаминона **1**. Выход 2.54 г (39%). Бледно-

жёлтые кристаллы. Т. пл. 137–139 °С (MeOH). Найдено, %: С 70.64; Н 6.00; N 4.23. $C_{20}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: С 70.78; Н 6.24; N 4.13.

Метилловый эфир 2-(4-бромфенил)-7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновой кислоты (6e) получен аналогично эфиру **6a** из 4.50 г (16 ммоль) эфира **2e** и 2.20 г (16 ммоль) енаминона **1**. Выход 1.96 г (32%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 114–115 °С (2-PrOH). Найдено, %: С 59.00; Н 4.50; N 3.55. $C_{19}H_{18}BrNO_3$. Вычислено, %: С 58.78; Н 4.67; N 3.61.

Метилловый эфир 7,7-диметил-2-(*n*-нитрофенил)-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновой кислоты (6f) получен аналогично эфиру **6a** из 3.00 г (14 ммоль) эфира **2f** и 1.90 г (14 ммоль) енаминона **1**. Выход 1.50 г (31%). Жёлто-коричневые кристаллы. Т. пл. 131–133 °С (EtOH). Найдено, %: С 64.30; Н 5.00; N 7.82. $C_{19}H_{18}N_2O_5$. Вычислено, %: С 64.40; Н 5.12; N 7.91.

Рентгеноструктурное исследование соединения 6b ($C_{19}H_{19}NO_3$, M 309.37) выполнено на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Xcalibur 3 с CCD-детектором с использованием пакета программ SHELXTL-97 [3] по стандартной методике (MoK α -излучение, T 130(2) К, ω -сканирование с шагом 1°). Кристаллы 0.51×0.46×0.39 мм, бесцветные, выращенные в 2-PrOH, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$, параметры элементарной ячейки: a 12.9499(14), b 7.6102(12), c 17.196(2) Å; β 100.424(10)°; Z 4. Полнота эксперимента на углах $\theta \leq 26.0^\circ$ 97.9%. Собрано 4956 отражений, из них независимых 3335 (R_{int} 0.0236), 1768 с $I > 2\sigma(I)$. Структура расшифрована прямым методом в изотропном приближении и уточнена в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели "наездник" в изотропном приближении. Поправка на поглощение не вводилась, μ 0.083 мм⁻¹. Окончательное значение параметров расходимости R_1 0.0427, wR_2 0.0917 (для отражений с $I > 2\sigma(I)$) при факторе добротности S 1.006. Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.726 и –0.262 е·Å⁻³. Результаты рентгеноструктурного исследования депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 843787).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. С. Андрейчиков, А. П. Козлов, Ю. А. Налимова, С. П. Тендрякова, *Журн. орган. химии*, **13**, 2559 (1977).
2. A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke, J. J. Vanden Eynde, N. De Pauw, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **88**, 671 (1979).
3. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

Пермский государственный университет,
ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Россия
e-mail: seshurov@yandex.ru

Поступило 14.07.2011

^a Институт органического синтеза
им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22 / ул. Академическая, 20,
Екатеринбург 620990, Россия
e-mail: slepukhin@ios.uran.ru

^b Институт технической химии УрО РАН,
ул. Академика Королева, 3, Пермь 614013, Россия
e-mail: karmanovvi@rambler.ru