

4,4,6-ТРИМЕТИЛ-1,2-ДИГИДРО-4Н-ПИРРОЛО[3,2,1-*ij*]ХИНОЛИН-1,2-ДИОНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

С. М. Медведева, Л. Ф. Пономарева

Воронежский государственный университет

Установлено, что окисление 8-*R*-4,4,6-триметил-1,2-дигидро-4*H*-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионов и 8-*R*-4,4,6-триметил-1-*R*'-имино-1,2-дигидро-4*H*-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-2-онов перекисью водорода в присутствии оснований приводит к образованию 6-*R*-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин-8-карбоновых кислот.

ВВЕДЕНИЕ

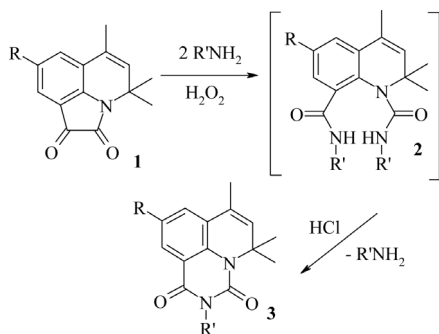
В продолжение ранее проведенных работ по изучению замещенных пирролохинолиндионов [1—3], а также с целью получения новых потенциально биологически активных соединений для 4,4,6-триметил-1,2-дигидро-4*H*-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионов и некоторых их производных были проведены реакции окисления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

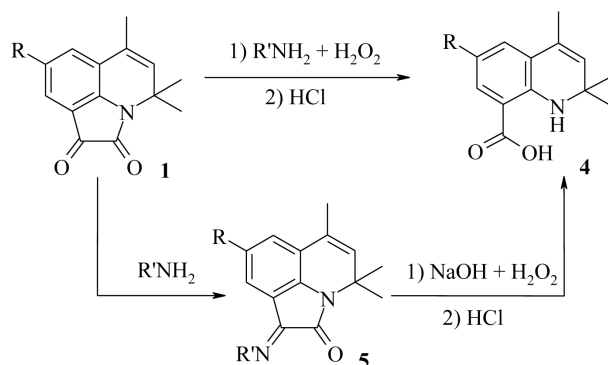
Известно, что окисление незамещенного изатина перекисью водорода в присутствии аммиака или аминов сопровождается рециклизацией с образованием 3-замещенных-2,4-дикетотетрагидрохиназолинов [4].

В аналогичных условиях нами проводилось взаимодействие 8-*R*-4,4,6-триметил-1,2-дигидро-4*H*-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионов **1** с перекисью водорода в присутствии двухкратного избытка ароматического амина, а также в растворе аммиака.

Ожидалось, что взаимодействие пройдет через раскрытие изатинового фрагмента с последующим замыканием цикла. При этом должны образовываться промежуточные *N*1,*N*8-*R*',*R*'-6-*R*-2,2,4-триметил-1,2-дигидро-1,8-хинолиндикарбоксамиды **2**, обработка кислотой которых приведет к отщеплению молекулы амина (или аммиака) и образованию 9-*R*-5,5,7-триметил-2-*R*'-2,3-дигидро-1*H*,5*H*-пиридо[3,2,1-*ij*]хиназолин-1,3-дионов **3**.



Оказалось, что в результате окисления перекисью водорода в присутствии как первичных ароматических аминов, так в растворе аммиака соединения **1** претерпевают раскрытие изатинового фрагмента с выделением диоксида углерода и образованием 6-*R*-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин-8-карбоновых кислот **4**



R = H (a), CH₃ (b); *R*' = C₆H₅, 4-CH₃-C₆H₄, 4-CH₃O-C₆H₄, H

К образованию ожидаемых 9-*R*-5,5,7-триметил-2-*R*'-2,3-дигидро-1*H*,5*H*-пиридо[3,2,1-*ij*]хиназолин-1,3-дионов **3** также не привело окисление 8-*R*-4,4,6-триметил-1-*R*'-имино-1,2-дигидро-4*H*-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-2-онов **5** полученных по ранее описанной методике [1]. В результате окисления соединений **5** перекисью водорода в условиях межфазного катализа с последующей обработкой кислотой были получены продукты по данным тонкослойной хроматографии и температуре плавления полностью идентичные ранее полученным **4**, но с меньшим выходом.

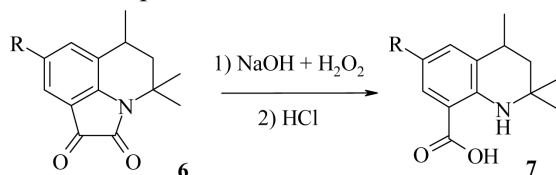
Была разработана оптимальная методика синтеза соединений **4**: действием 30% водного раствора гидроксида натрия и двухкратного избытка перекиси водорода на 8-*R*-4,4,6-триметил-1,2-дигидро-4*H*-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионы с последующим подкислением разбавленной соляной кислоты.

Характеристики полученных соединений 4

№ соединения	Брутто-формула	Найдено/вычислено				$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
		C, %	H, %	N, %	M*		
4a	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	$\frac{71,71}{71,87}$	$\frac{7,01}{6,96}$	$\frac{6,48}{6,45}$	$\frac{217}{217,27}$	174—175	72
4b	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$	$\frac{72,76}{72,70}$	$\frac{7,44}{7,41}$	$\frac{6,05}{6,06}$	$\frac{231}{231,29}$	196—198	78
7a	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$	$\frac{71,15}{71,21}$	$\frac{7,71}{7,81}$	$\frac{6,54}{6,39}$	$\frac{219}{219,28}$	142—143	67
7b	$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2$	$\frac{72,69}{72,84}$	$\frac{7,47}{8,56}$	$\frac{5,75}{5,66}$	$\frac{247}{247,33}$	158—159	81

* — масс-спектрометрически

Также было проведено окисление гидрированных аналогов **1** — 8-R-4,4,6-триметил-1,2,5,6-тетрагидро-4H-пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2-дионов **6** — в аналогичных условиях. В результате были получены 6-R-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-8-карбоновых кислот **7**

R = H (a), C_2H_5 (b).

Полученные соединения **4** и **7** представляют собой желтые порошкообразные вещества с высокими температурами плавления, строение их доказано данными ^1H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общая методика синтеза 6-R-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин-8-карбоновых кислот **4** и 6-R-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-8-карбоновых кислот **7**: к 0,1 моль соответствующего соединения **1** или **6** в 20 мл. 30% водного раствора NaOH добавляют 0,2 моль H_2O_2 и перемешивают при комнатной температуре в течение 3—5 ч. Затем реакционную массу выливают в 200 мл. воды и подкисляют 10% HCl до слабокислой реакции. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. В перекристаллизации полученные продукты **4** и **7** не нуждаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Medvedeva S.M., Shikhaliev Kh.S., Leshcheva E.V. Abstracts. International conference "Chemistry of nitrogen containing heterocycles CNCH-2003." Kharkiv. 2003. 106.
2. Медведева С.М., Шихалиев Х.С., Ермолова Е.А., и др. Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов Саратов: Научная книга. 2004. 184.
3. Медведева С.М., Шихалиев Х.С., Лецева Е.В., Соловьев А.С. Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2005. 2. 54.
4. Жунгвету Г.И., Рехтер М.А. Изатин и его производные. Кишинев: Штиинца. 1977. 230.