

УДК 547.71

СИНТЕЗ 4,4,6-ТРИМЕТИЛ-8-R-4Н-ПІРРОЛО[3,2,1-ij]ХІНОЛІН-1,2-ДИОНОВ

Е.В.Лещева, С.М.Медведева, Х.С.Шихалиев

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»
394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1. E-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Ключевые слова: реакция Штолле; 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолины; оксалилхлорид; пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2-дионы

Изучены особенности реакции Штолле в ряду замещенных 2,2,4-триметил-1,2-ди(тетра)гидрохинолинов. При проведении взаимодействия оксалилхлорида не с самими 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолинами и 2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинами, а с их гидрохлоридами удалось избежать побочных процессов образования диамидов щавелевой кислоты 2 и увеличить выходы пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2-дионов 3а-г до 90%. Установлено, что проведение реакции в хлористом метиле требует кипячения в течение 1,5-2 ч, в четыреххлористом углероде – 40-50 мин, а в толуоле – всего 20-30 мин. Найдено, что в вышеперечисленных условиях метокси- и бензоилокси-группы не гидролизуются, и в результате синтезированы не описанные ранее 4,4,6-триметил-8-R-4Н-пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2-дионы, содержащие алкокси-, ацилокси- и окси-группы. При изучении реакции Штолле для бифункционального 6-окси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина установлено, что ацилирование оксалилхлоридом и последующая циклизация идут селективно только по вторичной аминогруппе гидрохинолинового кольца с сохранением гидроксильной группы. Показано, что использование двухстадийного модифицированного метода Штолле при синтезе пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2-дионов не приносит никаких преимуществ по сравнению с классическим методом прямого взаимодействия субстратов с оксалилхлоридом. Строение полученных соединений подтверждено данными ИК- и ЯМР ¹H спектроскопии и элементного анализа.

SYNTHESIS OF 4,4,6-TRIMETHYL-8-R-4H-PYRROLO [3,2,1-ij] QUINOLINE-1,2-DIONES

E.V.Lescheva, S.M.Medvedeva, Kh.S.Shikhaliev

Key words: Stolle reaction; 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline; oxalylchloride; pyrrolo[3,2,1-ij]quinoline-1,2-dione

The features of the Stolle reaction in a series of substituted 2,2,4-trimethyl-1,2-bis (tetra) hydroquinoline have been investigated. When carrying out the reaction of oxalyl chloride not with 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline and 2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline themselves, but with their hydrochlorides we have succeeded in avoiding the side formation of oxalic diamides 2 and increased the yields of pyrrolo[3,2,1-ij]quinoline-1,2-dione 3a-g up to 90%. It has been determined that carrying out the reaction in methylene chloride requires boiling for 1.5-2 h, in carbon tetrachloride it is 40-50 min, and in toluene it is only 20-30 min. It has been found that in the abovementioned conditions methoxy and benzyloxy groups are not hydrolyzed and, thus, the previously unknown 4,4,6-trimethyl-8-R-4H-pyrrolo [3,2,1-ij]quinoline-1,2-diones containing alkoxy, acyloxy and hydroxy groups have been synthesized. When studying the Stolle reaction for bifunctional 6-hydroxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline it has been found that acylation with oxalyl chloride and the subsequent cyclization proceed selectively only by the secondary amine group of the hydroquinoline ring with saving the hydroxyl group. It has been shown that the use of a two-stage modification of the Stolle method for the synthesis of pyrrolo [3,2,1-ij] quinoline-1,2-diones brings no advantages compared to the classical method of direct interaction of the substrates with oxalyl chloride. The structure of the compounds obtained have been confirmed by IR and ¹H NMR spectroscopy and elemental analysis.

СИНТЕЗ 4,4,6-ТРИМЕТИЛ-8-R-4Н-ПІРРОЛО[3,2,1-ij]ХІНОЛІН-1,2-ДІОНІВ

Е.В.Лещева, С.М.Медведева, Х.С.Шихалиев

Ключові слова: реакція Штолле; 2,2,4-триметил-1,2-дигідрохіноліни; оксалілхлорид; піроло[3,2,1-ij]хінолін-1,2-діони

Досліджені особливості реакції Штолле у ряду заміщених 2,2,4-триметил-1,2-ди (тетра) гідрохінолінів. При проведенні взаємодії оксалілхлориду не з самими 2,2,4-триметил-1,2-дигідрохінолінами і 2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагідрохінолінами, а з їх гідрохлоридами вдалося уникнути побічних процесів утворення діаміду щавлевої кислоти 2 і збільшити виходи піроло[3,2,1-ij]хінолін-1,2-діонів 3а-г до 90%. Встановлено, що проведення реакції у хлористому метилі потребує кип'ятіння протягом 1,5-2 год, у чотирихлористому вуглеці – 40-50 хв, а у толуолі – всього 20-30 хв. Знайдено, що у вищеперелічених умовах метокси- і бензоїлокси-групи не гідролізуються, внаслідок чого були синтезовані не описані раніше 4,4,6-триметил-8-R-4Н-піроло[3,2,1-ij]хінолін-1,2-діони, які містять алкокси-, ацилокси- і окси-групи. При вивченні реакції Штолле для бифункціонального 6-окси-2,2,4-триметил-1,2-дигідрохіноліну встановлено, що ацилювання оксалілхлоридом і наступна циклізація проходять селективно тільки по вторинній аміногрупі гідрохінолінового кільця зі збереженням гідроксильної групи. Показано, що використання двостадійного модифікованого методу Штолле при синтезі піроло[3,2,1-ij]хінолін-1,2-діонів не має жодних переваг порівняно з класичним методом прямої взаємодії субстратів з оксалілхлоридом. Їх будова підтверджена даними ІЧ- і ЯМР ¹H спектроскопії та елементного аналізу.

Реакция Штолле является одним из удобных и хорошо изученных методов синтеза изатинового скелета [1-3]. При подробном изучении применимости этой реакции для 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолинов **1** установлено, что ее проведение в варианте, указанном в работе [4] (кипячение субстрата и оксалилхлорида в абсолютном хлористом метиле в атмосфере азота), является неудобным и неэффективным. Реакция сопровождается осмолением и образованием побочных продуктов, в числе которых могут быть продукты полимеризации [5, 6] и диамид щавелевой кислоты **2** [1]. Скорее всего, именно поэтому авторам удалось выделить целевые 4,4,6-триметил-8-*R*-4Н-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионы **3a,b** с невысокими (40-44 %) выходами. При этом не описаны пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионы и их тетрагидроаналоги с алкокси-, ацилокси- и гидроксигруппами (схема 1).

Избежать побочных процессов и увеличить выходы пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионов **3** (до 90%) удалось при проведении реакции не с самими 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолинами **1a-g**, а с их гидрохлоридами. Проведение реакции в хлористом метиле требует кипячения в течение 1,5-2 ч, в четыреххлористом углеводе – 40-50 мин, а в толуоле – всего 20-30 мин. При этом не требуются кислотные катализаторы и не наблюдается образование побочных диамидов **2**.

В результате синтезированы 4,4,6-триметил-8-*R*-4Н-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионы **3a-g**, причем метокси- и бензоилокси-группы в этих

условиях не гидролизуются. Следует отметить, что введение в 7-ое положение гидрохинолинового кольца метильного заместителя не влияет на время реакции и выходы целевых продуктов, а также то, что при проведении реакции в толуоле последний не присоединяется к кратной связи молекулы дигидрохинолина по типу реакции Фриделя-Крафтса [7].

Аналогичные закономерности наблюдаются и для 4-*R*¹-6-*R*²-7-*R*³-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов **4a-f**, из которых получены также с высокими выходами (70-90%) соответствующие 1,2-дионы **5a-f** (схема 2).

На примере соединения **5d** показана возможность аннелирования пирролдионного фрагмента к гидрохинолиновому альтернативным путем через соответствующее *N*-этоксалилпроизводное по модифицированному методу Штолле [1]. Установлено, что этилоксалат **6**, полученный кипячением тетрагидрохинолина **4d** с этоксалилхлоридом в сухом толуоле, циклизуется в соответствующий пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дион **5d** при действии кислотных катализаторов по внутримолекулярной реакции Фриделя-Крафтса. Были опробованы такие системы, как эфират трехфтористого бора с хлороформом либо с дихлорэтаном, AlCl₃ с петролейным эфиром; температурный режим варьировался от 0° до температур кипения соответствующих растворителей. Оказалось, что в этих условиях реакция идет очень медленно (до 100 ч) и сопровождается осмолением реакционной смеси; выходы целевого продукта **5d** не превышали 20-30%.

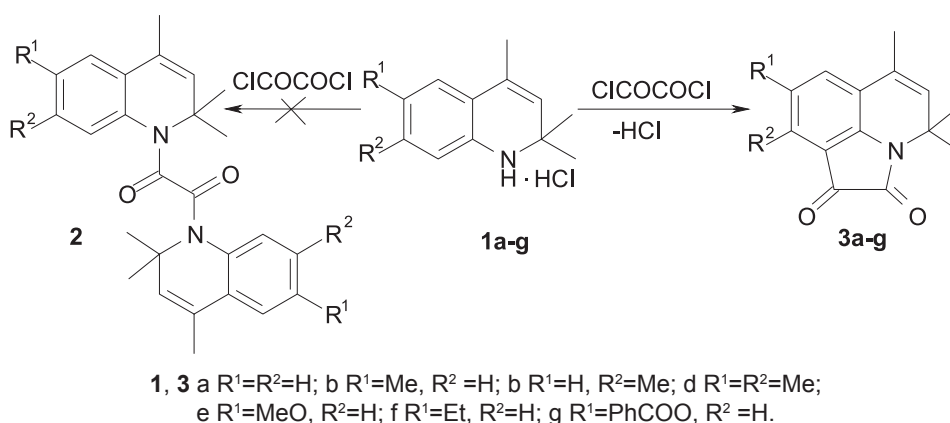


Схема 1

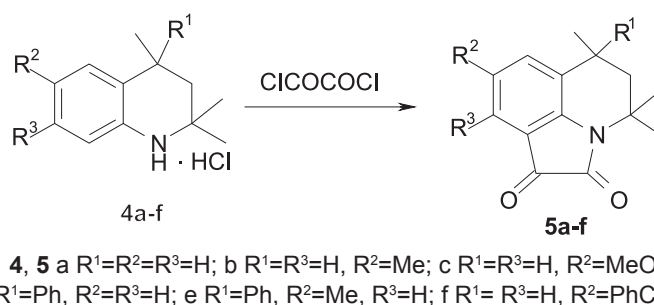


Схема 2

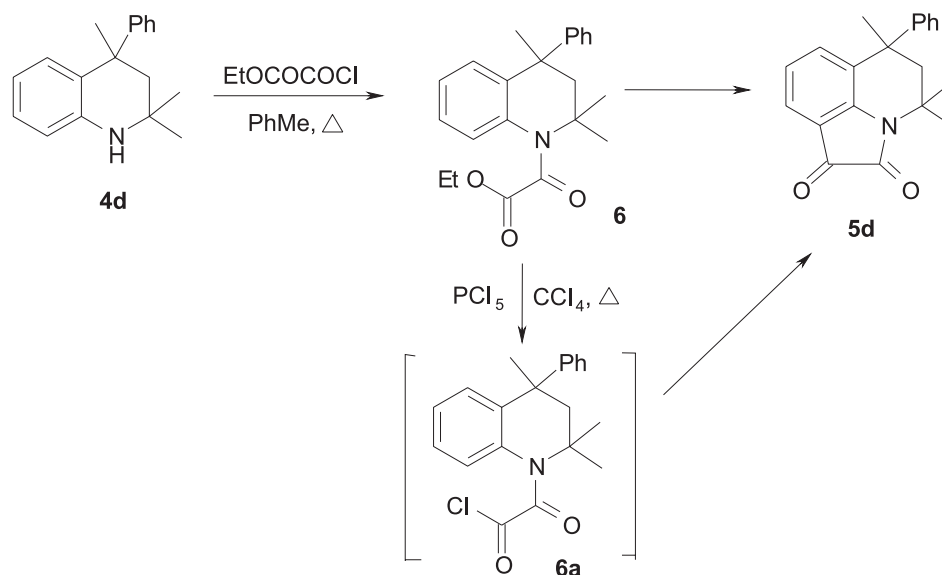


Схема 3

Однако выход пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-диона **5d** удалось повысить до 65% при проведении реакции циклизации исходного этоксиалилпроизводного **6** под действием PCl_5 в четыреххлористом углеводе. В этом случае реакция, очевидно, протекает через стадию образования интермедиата **6a** (схема 3).

Таким образом, исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что использование двухстадийного модифицированного метода Штолле при синтезе пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионов не приносит никаких преимуществ по сравнению с классическим методом прямого взаимодействия субстратов с оксалилхлоридом.

При изучении реакции Штолле для бифункционального 6-окси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина установлено, что ацилирование оксалилхлоридом и последующая циклизация идут селективно только по вторичной аминогруппе гидрохинолинового кольца с сохранением гидроксильной группы. Очевидно, это связано с тем, что последняя ацилируется только в присутствии оснований, генерирующих фенолят ион [8].

Циклизацию проводили кипячением гидрохлорида **1h** с оксалилхлоридом в абсолютном четыреххлористом углеводе. В результате синтези-

рован 8-окси-4,4,6-триметил-4H-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дион **3h**, который также получен встречным синтезом гидролизом 8-бензоилокси-группы 1,2-диона **3g**. Во избежание размыкания изатинного цикла гидролиз осуществляли в кислых условиях действием концентрированной HBr в ледяной уксусной кислоте. Выход соединения **3h** в первом варианте составляет 65%, во втором – 55%.

Оба способа синтеза и в тех же условиях были осуществлены также и для получения гидрированного аналога **5g** из **4g** и **4f** (схема 4).

Строение всех синтезированных 1,2-дионов **3a-h**, **5a-g** и нециклического **6** подтверждено данными ИК- и ЯМР ^1H спектроскопии и элементного анализа (табл. 1).

В ИК-спектрах 4,4,6-триметил-4H-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионов **3a-h** (табл. 1) полоса валентных колебаний двойной связи дигидрохинолинового цикла наблюдается в области 1625-1630 cm^{-1} . Полосы валентных колебаний двух карбонильных групп изатинного цикла были отнесены, в соответствии с литературными данными [1], следующим образом: низкочастотный интенсивный пик при 1735-1750 cm^{-1} отнесен к валентным колебаниям карбонила в β -положении к ато-

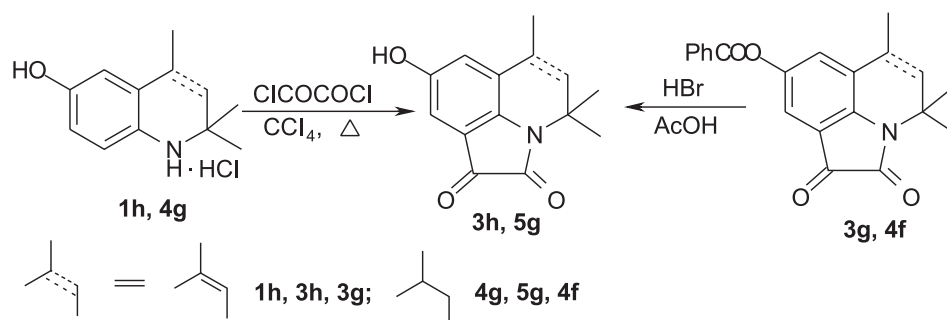


Схема 4

Таблица 1

ИК- и ЯМР ^1H спектры соединений **3a-h**, **5a-g** и **6**

| Соединение | ЯМР ^1H спектр, химический сдвиг, δ , м. д. | ИК-спектр, ν , cm^{-1} | | |
|------------|--|-------------------------------------|-------------------|-------------------|
| | | C=C | C ₁ =O | C ₂ =O |
| 3a | 1,73 (6H, с, CMe ₂); 2,07 (3H, с, 6-Me); 5,32 (1H, с, C=CH); 6,95, 7,25 (2H, 2д, аром.); 7,13 (1H, т, аром.) | 1625 | 1740 | 1770 |
| 3b | 1,70 (6H, с, CMe ₂); 2,09 (3H, с, 6-Me); 2,32 (3H, с, 8-Me); 5,30 (1H, с, C=CH); 7,12, 7,19 (2H, 2с, аром.) | 1630 | 1735 | 1773 |
| 3c | 1,75 (6H, с, CMe ₂); 2,03 (3H, с, 6-Me); 2,30 (3H, с, 9-Me); 5,32 (1H, с, C=CH); 7,15, 7,28 (2H, 2д, аром.) | 1625 | 1738 | 1770 |
| 3d | 1,73 (6H, с, CMe ₂); 2,07 (3H, с, 6-Me); 2,30, 2,33 (6H, 2с, 8,9-Me ₂); 5,30 (1H, с, C=CH); 7,25 (1H, с, аром.) | 1630 | 1740 | 1775 |
| 3e | 1,70 (6H, с, CMe ₂); 2,10 (3H, с, 6-Me); 3,77 (3H, с, 8-MeO); 5,32 (1H, с, C=CH); 7,08, 7,25 (2H, 2с, аром.) | 1628 | 1735 | 1770 |
| 3f | 1,25 (3H, т, CH ₂ CH ₃); 1,73 (6H, с, CMe ₂); 2,05 (3H, с, 6-Me); 2,57 (2H, м, CH ₂ CH ₃); 5,32 (1H, с, C=CH); 7,05, 7,25 (2H, 2с, аром.) | 1630 | 1738 | 1770 |
| 3g | 1,77 (6H, с, CMe ₂); 2,01 (3H, с, 6-Me); 5,38 (1H, с, C=CH); 7,05- 7,35 (7H, м, аром.) | 1625 | 1740 | 1775 |
| 3h | 1,73 (6H, с, CMe ₂); 2,05 (3H, с, 6-Me); 5,32 (1H, с, C=CH); 7,05, 7,25 (2H, 2с, аром.); 9,52 (1H, с, OH) | 1625 | 1738 | 1770 |
| 5a | 1,33 (3H, д, 6-Me); 1,37; 1,75 (6H, 2с, CMe ₂); 1,71 (2H, м, CH ₂); 2,93 (1H, м, 6-CH); 7,05, 7,25 (2H, 2д, аром.); 7,13 (1H, т, аром.) | – | 1738 | 1770 |
| 5b | 1,30 (3H, д, 6-Me); 1,35; 1,75 (6H, 2с, CMe ₂); 1,71 (2H, м, CH ₂); 2,31 (3H, с, 8-Me); 2,95 (1H, м, 6-CH); 7,15, 7,31 (2H, 2с, аром.) | – | 1740 | 1775 |
| 5c | 1,33 (3H, д, 6-Me); 1,37; 1,75 (6H, 2с, CMe ₂); 1,75 (2H, м, CH ₂); 2,93 (1H, м, 6-CH); 3,87 (3H, с, 8-MeO); 7,07, 7,28 (2H, 2с, аром.); | – | 1738 | 1770 |
| 5d | 0,87; 1,68 (6H, 2с, CMe ₂); 1,73 (3H, с, 6-Me); 2,13, 2,48 (2H, 2д, 5-CH ₂); 7,05- 7,45 (9H, м, аром.) | – | 1735 | 1775 |
| 5e | 0,89; 1,70 (6H, 2с, CMe ₂); 1,73 (3H, с, 6-Me); 2,17, 2,46 (2H, 2д, 5-CH ₂); 2,33 (3H, с, 8-Me); 7,05- 7,45 (8H, м, аром.) | – | 1738 | 1770 |
| 5f | 1,33 (3H, д, 6-Me); 1,39; 1,75 (6H, 2с, CMe ₂); 1,71 (2H, м, CH ₂); 2,95 (1H, м, 4-CH); 7,05-7,55 (8H, м, аром.) | – | 1740 | 1770 |
| 5g | 1,30 (3H, д, 6-Me); 1,37; 1,78 (6H, 2с, CMe ₂); 1,74 (2H, м, CH ₂); 2,93 (1H, м, 4-CH); 7,05, 7,25 (2H, 2с, аром.); 9,53 (1H, с, OH) | – | 1735 | 1773 |
| 6 | 0,90; 1,30 (6H, 2с, CMe ₂); 1,12 (3H, т, OCH ₂ CH ₃); 1,63 (3H, с, 6-Me); 1,83, 2,48 (2H, 2д, 5-CH ₂); 3,97 (2H, т, OCH ₂ CH ₃); 7,05- 7,25 (9H, м, аром.) | – | 1730 | 1755 |

му азота, менее интенсивный высокочастотный пик при 1770-1778 cm^{-1} – к валентным колебаниям карбонила в α -положении к атому азота.

В ИК-спектрах гидрированных аналогов **5a-g** сохраняются пики валентных колебаний карбонильных групп, но отсутствует пик валентных колебаний двойной связи.

В спектрах ЯМР ^1H 1,2-дионов **3a-h** и **5a-g** (табл. 1) по сравнению со спектрами исходных 2,2,4-триметилгидрохинолинов отсутствует химический сдвиг NH-протона, а в ароматической части – сигнал протона H¹⁰ (орто-положение к атому азота).

При этом для незамещенных соединений **3a** и **5a** сигналы ароматических протонов проявляются в виде двух синглетов и одного триплета, для 8-замещенных – в виде двух синглетов, для 9-замещенных – в виде двух дублетов, для

8,9-дизамещенных – в виде одного синглета. Кроме этого, следует обратить внимание на тот факт, что сигналы протонов гем-диметильных групп негидрированных соединений **3a-h** не расщепляются и наблюдаются в виде синглета шести протонов, в то время как в спектрах гидрированных соединений **5a-g** они расщепляются на два синглета. Это говорит об их магнитной неэквивалентности, связанной с инверсией именно гидропиридинового цикла. Причем эта неэквивалентность возрастает при введении объемного фенильного заместителя в 6 положение молекул **5d,e**.

В спектрах ЯМР ^1H 8-оксипроизводных дионов **3h** и **5g** химический сдвиг OH-протона наблюдается в области слабого поля 9,5 м.д.

Выходы и характеристики синтезированных 4,4,6-триметил-4Н-пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2-

Таблиця 2

Характеристики соединений **3a-h**, **5a-g** и **6**

| Соединение | Брутто-формула | Найдено / вычислено, % | | | Т. пл., °С | Выход, % |
|------------|--|------------------------|-------------|-------------|------------|----------|
| | | С | Н | N | | |
| 3a | C ₁₄ H ₁₃ NO ₂ | 74,08 / 73,99 | 5,83 / 5,77 | 6,21 / 6,15 | 168-169* | 46 |
| 3b | C ₁₅ H ₁₅ NO ₂ | 74,82 / 74,67 | 6,14 / 6,27 | 5,97 / 5,81 | 176-177* | 86 |
| 3c | C ₁₅ H ₁₅ NO ₂ | 74,75 / 74,67 | 6,21 / 6,27 | 5,69 / 5,81 | 157-159 | 74 |
| 3d | C ₁₆ H ₁₇ NO ₂ | 75,92 / 75,86 | 6,68 / 6,76 | 5,66 / 5,53 | 187-189 | 88 |
| 3e | C ₁₅ H ₁₅ NO ₃ | 70,19 / 70,02 | 5,74 / 5,88 | 5,30 / 5,44 | 140-142 | 71 |
| 3f | C ₁₆ H ₁₇ NO ₂ | 75,94 / 75,86 | 6,80 / 6,76 | 5,67 / 5,53 | 114-116 | 45 |
| 3g | C ₂₁ H ₁₇ NO ₄ | 72,94 / 72,62 | 4,80 / 4,90 | 4,27 / 4,03 | 185-186 | 65 |
| 3h | C ₁₄ H ₁₃ NO ₂₃ | 69,34 / 69,14 | 5,50 / 5,35 | 5,67 / 5,76 | 263-265 | 59 |
| 5a | C ₁₄ H ₁₅ NO ₂ | 73,41 / 73,34 | 6,67 / 6,59 | 6,24 / 6,11 | 170-172 | 68 |
| 5b | C ₁₅ H ₁₇ NO ₂ | 74,17 / 74,05 | 7,11 / 7,04 | 5,69 / 5,76 | 135-137 | 88 |
| 5c | C ₁₅ H ₁₇ NO ₃ | 69,56 / 69,48 | 6,61 / 6,56 | 5,53 / 5,40 | 117-119 | 91 |
| 5d | C ₂₀ H ₁₉ NO ₂ | 78,70 / 78,66 | 6,34 / 6,27 | 4,45 / 4,59 | 173-174 | 65 |
| 5e | C ₂₁ H ₂₁ NO ₂ | 79,08 / 78,97 | 6,71 / 6,63 | 4,48 / 4,39 | 180-181 | 44 |
| 5f | C ₂₁ H ₁₉ NO ₄ | 72,08 / 72,20 | 5,71 / 5,44 | 4,38 / 4,01 | 187-188 | 84 |
| 5g | C ₁₄ H ₁₅ NO ₃ | 68,38 / 68,57 | 6,31 / 6,12 | 7,48 / 5,71 | 266-267 | 65 |
| 6 | C ₂₂ H ₂₅ NO ₃ | 75,38 / 75,21 | 7,20 / 7,12 | 4,13 / 4,00 | 156-158 | 64 |

*Лит. Т. пл. **3a** 164-166, **3b** 176-177 [4].

дионов **3a-h**, **5a-g**, а также нециклического этоксиаллилпроизводного **6** приведены в табл. 2.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР снимали на приборе Bruker AM-300, внутренний стандарт – тетраметилсилан, растворитель – дейтеродиметилсульфоксид. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластине Silufol UV-254, проявитель – пары йода. В качестве элюентов использовались индивидуальные растворители (гексан, хлороформ) или их смеси в различных соотношениях.

4,4,6-Триметил-пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2-дионы **3a-h**, **5a-g**

В круглодонную колбу с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой помещали 0,01 Моль соответствующего гидрохлорида 2,2,4-триметилгидрохинолина **1a-h** или **4a-g**, 20 мл сухого хлористого метилена, четыреххлористого углерода или толуола и 0,011 Моль свежеперегнанного оксалилхлорида. Реакционную смесь кипятили 0,5-2 ч (в зависимости от растворителя) до полного растворения соли, охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из изопропанола, получали темно-красный **3a-h** или оранжевый **5a-g** порошок, соответственно.

Этокси-(2,2,4-триметил-4-фенил-(1,2,3,4-тетрагидро-1-хинолин)оксалат **6**

В круглодонную колбу с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой помещали 0,01 Моль

2,2,4-триметилгидрохинолина **4d**, 20 мл сухого толуола, прибавляли 0,011 Моль этоксиаллилхлорида и кипятили в течение суток. Затем отгоняли растворитель, остаток кристаллизовали из изопропанола.

4,4,6-Триметил-пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2-дион **5d**

К раствору 0,01 Моль этоксиаллилпроизводного **6** в 30 мл сухого четыреххлористого углерода прибавляли при охлаждении 0,01 Моль PCl₅, выдерживали при комнатной температуре 30 мин, а затем кипятили в течение 1 ч. Растворитель и POCl₃ отгоняли при пониженном давлении, остаток кристаллизовали из изопропанола, получали оранжевый порошок **5d**.

Общая методика гидролиза 8-бензоилокси-4,4,6-триметилпирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2-дионон **1g и **4f**.** Смесь 0,01 Моль **1g** или **4f**, 20 мл концентрированной HBr и 100 мл уксусной кислоты кипятили 2-3 ч, охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из диметилформамида, получали темно-красный **3h** или оранжевый **5g** порошок, соответственно.

Выводы

1. Установлено, что оптимальными условиями проведения реакции Штолле, приводящей к 4,4,6-триметил-8-R-4H-пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2-дионам, является кипячение гидрохлоридов замещенных 2,2,4-триметил-1,2-ди(тетра)гидрохинолинов с оксалилхлоридом в толуоле.

2. Показано, что этил-2-(2,2,4-триметил-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-1-хинолил)-оксалат, полученный при кипячении 2,2,4-триметил-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина с этоксалилхлоридом

в сухом толуоле, циклизуется в соответствующий пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2-дион при действии кислотных катализаторов по внутримолекулярной реакции Фриделя-Крафтса.

Литература

1. Zhungiyetu G.I., Rekhter M.A. *Izatin i yego proizvodnyye (Isatin and its derivatives)*. Chisinau, Shtiintsa, 1977, 228 p.
2. Petyunin P.A. *Khimija geterotsiklicheskih soyedinenij – Chem. Heterocycl. compd.*, 1966, No.5, pp.944-945.
3. Silva J.F.M., Gardin S.J., Pinto A.C. *J. of the Brazilian Chemical Society*, 2001, 12(3), pp.276. Cited 4 times. doi: 10.1590/S0103-50532001000300002
4. Pat. 4198414 USA, 424/258. *Compounds and methods for treating diabetic complications* / H. R. Munson, 1977.
5. Knoevenagel E. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (B Series)*, 1922, 55(8), pp.2309-2321. Cited 3 times. doi: 10.1002/cber.19220550811
6. Zobian E.J., Kelloy W.S., Dunathan H.C. *J. of Organic Chemistry*, 1964, 29 (3), pp.584-588. Cited 7 times. doi: 10.1021/jo01026a016
7. Lugovik B.A., Borodin P.V., Yudin L.G., Kost A.N. *Khimija geterotsiklicheskih soyedinenij – Chem. Heterocycl. compd.*, 1970, No.11, pp.1512-1514.
8. Ivanov YU.A., Zaychenko N.A., Rykov S.V., Grinberg O.YA., Dubinskiy A.A., Pirogov S.D., Rozantsev E.G., Pokrovskaya I.S., Shapiro A.B. *Izvestiya AN SSSR. Seriya khimicheskaya (Math. USSR Academy of Sciences. Ser. chem)*, 1979, No.8, pp.1800-1807.

Надійшла до редакції 22.05.2014 р.