

В. И. Теренин*, А. А. Волков, А. С. Иванов, Е. В. Кабанова

НОВАЯ НУКЛЕОФИЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА
1-ЗАМЕЩЁННЫХ ИЗОХИНОЛИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
СПИРТОВОГО РАСТВОРА ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Изучены превращения 1-замещенных изохинолиниевых солей на примере иодидов 1-изопропил-2-метил- и 2-метил-1-циклогексизохинолиния под действием раствора гидроксида натрия в спирте. Показана возможность получения широкого круга соединений: спироциклических кетонов, спиртов, аминоспиртов, изохроман-3-онов.

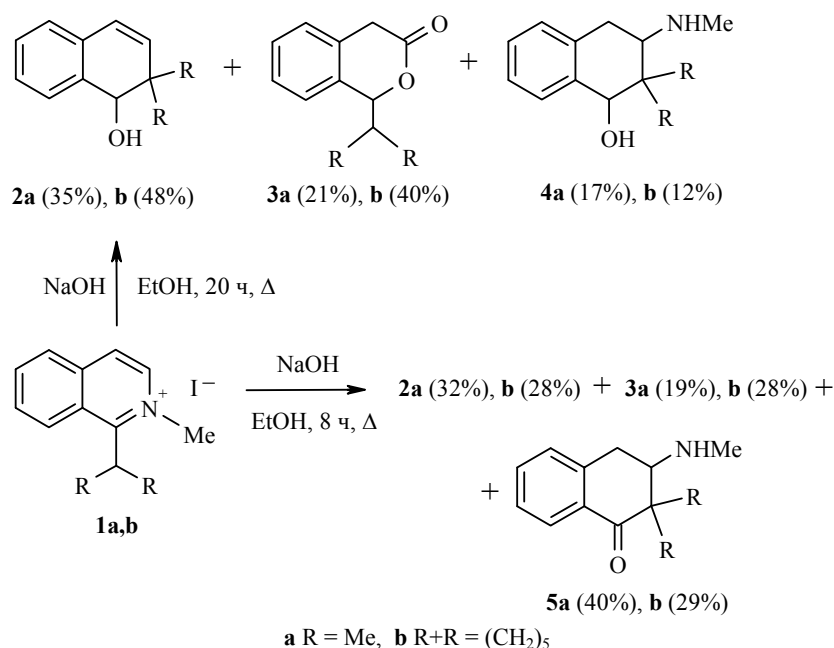
Ключевые слова: изохинолин, изохроман-3-он, этилат натрия, восстановление, нуклеофильная перегруппировка.

Ранее в нашей лаборатории была проведена перегруппировка четвертичных изохинолиниевых солей с метиновой группой в положении 1 под действием спиртового раствора алкиламина [1]. Данная рециклизация приводила к γ -амино- α -тетралонам с низким выходом, так как основным направлением являлась реакция N-деалкилирования, приводящая к исходным изохинолинам. Можно было ожидать, что замена N-нуклеофила на O-нуклеофил позволит снизить выходы продуктов побочной реакции.

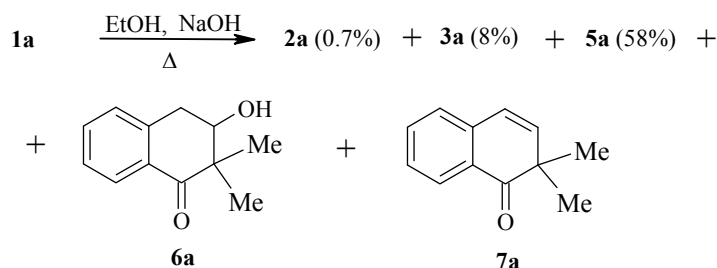
Иодиды 1-изопропил-2-метил- (**1a**) и 2-метил-1-циклогексизохинолиния (**1b**), полученные в результате кватернизации соответствующих изохинолинов иодистым метилом, запаивали в ампулы с раствором гидроксида натрия в спирте и нагревали 18–20 ч при 150 °С. Анализ реакционных смесей методом спектроскопии ЯМР показал, что в результате реакции образуются смеси сложного состава. Для первоначального разделения продуктов реакции экстракцию проводили последовательно из кислой среды, а затем из щелочной.

В случае иодида 1-изопропил-2-метилизохинолиния (**1a**) при экстракции реакционной смеси при pH < 7 были выделены 2,2-диметил-1,2-дигидронафталин-1-ол (**2a**) [2–4] и 1-изопропил-1,4-дигидро(3H)изохроман-3-он (**3a**) [4]. При экстракции из щелочной среды удалось выделить 2,2-диметил-3-метиламино-1,2,3,4-тетрагидронафталин-1-ол (**4a**). При наличии в положении 1 исходной соли **1b** циклогексильного заместителя были получены соединения спироциклического строения **2b**, **4b** и изохроманон с циклогексильной группой в положении 1 (соединение **3b**).

При менее длительном нагревании (8 ч) образования аминоспиртов **4a,b** обнаружить не удалось, а из щелочной среды были выделены 2,2-диметил-3-метиламино-3,4-дигидронафталин-1(2H)-он (**5a**) и 3'-(метиламино)-3',4'-дигидро-1'H-спиро(циклогексан-1,2'-нафталин)-1'-он (**5b**), описанные ранее как продукты реакции солей **1a,b** со спиртовым раствором метиламина [1].



Для сравнения выходов реакции рециклизацию соли **1a** проводили при температуре кипения растворителя. В данных условиях резко падает выход соединений **2a** и **3a** до ~ 1 и 8%, соответственно, а вместо амина **4a** образуется тетралон **5a**. Также при анализе с помощью спектров ЯМР ¹H смеси удалось идентифицировать ряд соединений, выделенных позднее: 2,2-диметил-3,4-дигидронафталин-1(2H)-он-3-ол (**6a**) [5], 2,2-диметилнафталин-1(2H)-он (**7a**) [5, 6].

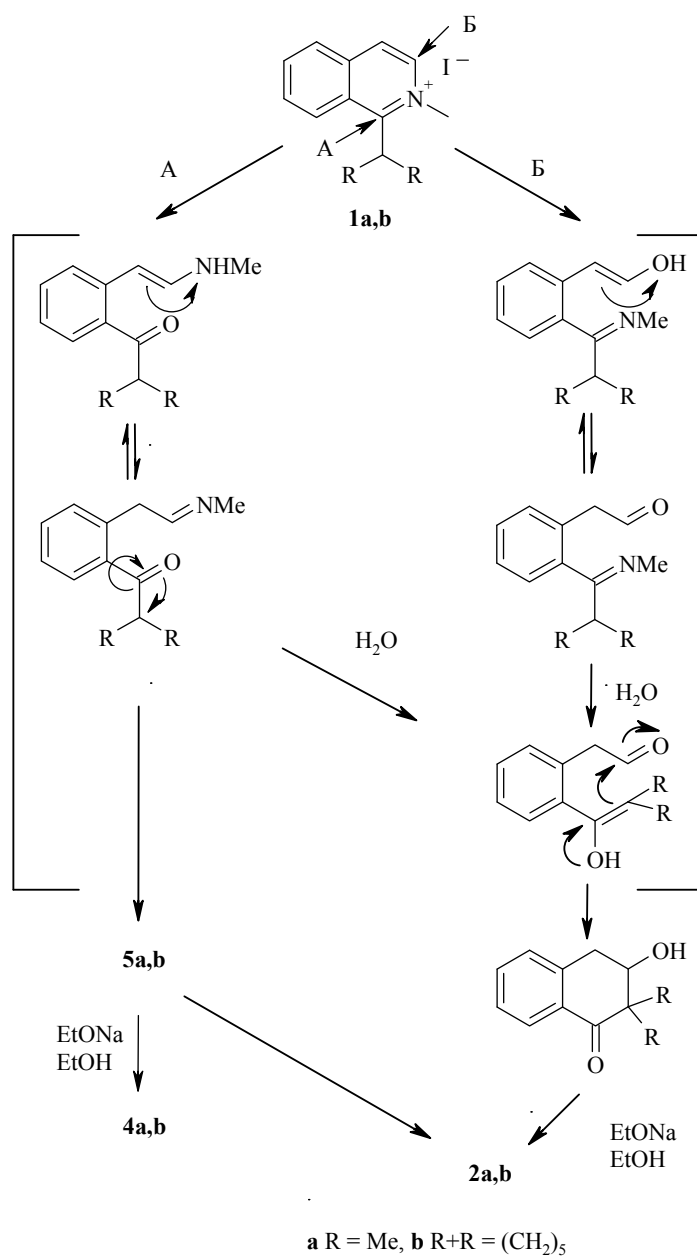


Механизм образования соединений **3a,b** описан ранее на примере 1-фенил-1,4-дигидро-3H-изохроман-3-она [7].

Анализ строения продуктов рециклизации под действием спиртового раствора гидроксида натрия – соединений **2a,b**, **3a,b** и **4a,b** – позволяет сделать вывод о том, что в процессе реакции идёт восстановление карбонильных функций до спиртовых по механизму, по-видимому, схожему с механизмом восстановления по Каницарро–Тищенко. В пользу данного предположения говорит тот факт, что при уменьшении времени реакции или температуры образуются не аминоспирты **4a,b**, а аминокетоны **5a,b**.

Был предложен следующий механизм образования соединений **2a,b**,

4a,b и **5a,b** из изохинолиниевых солей **1a,b**. Если образование спирта **3a,b** может происходить в результате раскрытия изохинолинового ядра, вызванного атакой нуклеофила как по положению 1, так и по положению 3 исходной соли, то аминоспирты **4a,b** и аминокетоны **5a,b** могут образоваться только при атаке гидроксил-иона по положению 1 и разрыву связи C(1)–N.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Avance-400 фирмы Bruker (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 при температуре 23 °С, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры полученных соединений записаны на приборе Kratos MS-90 при энергии ионизации 70 эВ. Спектры высокого разрешения были зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II методом электрораспылительной ионизации (ESI) [9]. Измерения выполнены на положительных (напряжение на капилляре – 4500 В) или отрицательных (напряжение на капилляре 3200 В) ионах. Диапазон сканирования масс – m/z 50–3000 Д, калибровка – внешняя или внутренняя (Electrospray Calibrant Solution, Fluka). Использовался шприцевой ввод вещества для растворов в ацетонитриле, метаноле или воде, скорость потока – 3 мкл/мин. Газ-распылитель – азот (4 л/мин), температура интерфейса 180 °С. Контроль за ходом реакций и чистотой соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках Silufol-254 (254 нм), Alufol в системах бензол и бензол–этилацетат, 1:1.

Взаимодействие солей 1-замещённых изохинолинов с раствором гидроксида натрия в спирте (общая методика). Смесь 1 ммоль соли изохинолиния **1a,b** и 4–5 мл 10% раствора гидроксида натрия в спирте нагревают от 8 до 20 ч, охлаждают до комнатной температуры, растворитель упаривают. Остаток растворяют в воде, добавляют раствор HCl до $\text{pH} < 7$, экстрагируют бензолом, органическую фазу сушат CaCl_2 , растворитель упаривают в вакууме. Продукты реакции выделяют методом колоночной хроматографии на SiO_2 35–60 нм, элюируя бензолом с последующим увеличением полярности элюента до системы бензол–этилацетат, 1:1. Маточный раствор нейтрализуют Na_2CO_3 , экстрагируют бензолом, органическую фазу сушат CaCl_2 , растворитель упаривают в вакууме, выделяют амины.

Из 0.313 г (1 ммоль) иодида 1-изопропил-2-метилизохинолиния (**1a**) получают при нагревании в запаянной ампуле при 150 °С: в течение 18–20 ч – соединение **2a**, выход 0.062 г (35%), соединение **3a**, выход 0.040 г (21%), соединение **4a** (диастереомерная пара), выход 0.033 г (17%), в течение 8 ч – соединение **2a**, выход 0.055 г (32%), соединение **3a**, выход 0.036 г (19%), соединение **5a**, выход 0.080 г (40%); при кипячении в течение 14 ч – соединение **2a**, выход 0.002 г (1%); соедине-ние **3a**, выход 0.015 г (8%); соединение **5a**, выход 0.118 г (58%); соединение **6a**, следовые количества; соединение **7a**, следовые количества.

Из 0.345 г (1 ммоль) иодида 2-метил-1-циклогексизохинолиния (**1b**) получают при нагревании в запаянной ампуле при 150 °С: в течение 18–20 ч – соединение **2b**, выход 0.103 г (48%), соединение **3b**, выход 0.092 г (40%), соединение **4b** (смесь двух диастереомеров), выход 0.030 г (12%); в течение 8 ч – соединение **2b**, выход 0.060 г (28%), соединение **3b**, выход 0.092 г (40%); при кипячении в течение 8 ч – соединение **2b**, выход 0.060 г (28%), соединение **3b**, выход 0.065 г (28%), соединение **5b**, выход 0.070 г (25%).

Взаимодействие солей 1-замещённых изохинолинов с раствором гидроксида натрия в воде. А. Смесь 1 ммоль иодида изохинолиния **1a,b** и 4–5 мл 10% водного раствора гидроксида натрия нагревают в запаянной ампуле 9 ч при 150 °С, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 20 мл воды, экстрагируют бензолом. Органическую фазу сушат CaCl_2 , растворитель упаривают в вакууме. К остатку прибавляют 20 мл 5% водного раствора соляной кислоты, перемешивают 30 мин при комнатной температуре, экстрагируют бензолом. Органическую фазу сушат CaCl_2 , растворитель упаривают в вакууме. Продукты реакции выделяют методом колоночной хроматографии на SiO_2 35–60 нм, элюируя бензолом с последующим увеличением полярности элюента до системы бензол–этилацетат, 1:1. Маточный раствор подщелачивают Na_2CO_3 , экстрагируют бензолом, сушат CaCl_2 , растворитель упаривают в вакууме,

выделяют амины.

Из 0.313 г (1 ммоль) иодида 1-изопропил-2-метилизохинолиния (**1a**) получают:

соединение **6a**, выход 0.009 г (4.7%); соединение **7a**, выход 0.034 г (20%); соединение **8**, выход 0.009 г (6%); соединение **5a**, выход 0.013 г (6%).

Из 0.345 г (1 ммоль) иодида 2-метил-1-циклогексизохинолиния (**1b**) получают: соединение **6b**, выход 0.035 г (15%); соединение **7b**, выход 0.010 г (5%); соединение **8**, выход 0.016 г (10%); соединение **5b**, выход 0.030 г (12%).

Б. Смесь 1 ммоль иодида изохинолиния **1a,b** и 4–5 мл 10% водного раствора гидроксида натрия нагревают в ампуле 9 ч при 150 °С, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 20 мл воды, экстрагируют бензолом. Органическую фазу сушат CaCl₂, растворитель упаривают в вакууме. Остаток растворяют в спирте, прибавляют боргидрид натрия, перемешивают 1 ч. Остаток боргидрида натрия нейтрализуют раствором конц. HCl, растворитель упаривают в вакууме. К остатку добавляют 20 мл воды, добавляют раствор HCl до pH < 7, экстрагируют бензолом. Органическую фазу сушат CaCl₂, растворитель упаривают в вакууме. Продукты реакции выделяют методом колоночной хроматографии на SiO₂ 35–60 нм, элюируя бензолом с последующим увеличением полярности элюента до системы бензол–этилацетат, 1:1. Маточный раствор подщелачивают Na₂CO₃, экстрагируют бензолом. Органическую фазу сушат CaCl₂, растворитель упаривают в вакууме, выделяют амины.

Из 0.313 г (1 ммоль) иодида 1-изопропил-2-метилизохинолиния (**1a**) получают: соединение **2a**, выход 0.015 г (9%); соединение **8**, выход 0.026 г (16%); соединение **4a** (один диастереомер), выход 0.049 г (24%).

Из 0.345 г (1 ммоль) иодида 2-метил-1-циклогексизохинолиния (**1b**) получают: соединение **2b**, выход 0.010 г (4%); соединение **9b**, выход 0.012 г (5%); соединение **8**, выход 0.012 г (8%); соединение **4b**, выход 0.054 г (22%).

2,2-Диметил-1,2-дигидронафталин-1-ол (2a). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.09 (3H, с, CH₃); 1.14 (3H, с, CH₃); 1.74 (1H, уш. с, OH); 4.41 (1H, с, H-1); 5.78 (1H, д, *J*_{3,4} = 9.6, H-3); 6.40 (1H, д, *J*_{4,3} = 9.5, H-4); 7.11–7.09 (1H, м, H-5); 7.28–7.25 (2H, м, H-6,7); 7.43–7.40 (1H, м, H-8). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 21.18 (CH₃); 25.62 (CH₃); 37.41 (C-2); 77.11 (C-1); 124.88 (C-8); 126.17 (C-5); 126.91 (C-7); 127.63 (C-6); 128.04 (C-4); 131.95 (C-4a); 136.62 (C-8a); 138.15 (C-3). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 174 [M]⁺ (28.05), 159 (45.88), 141 (22.77), 131 (100.00), 128 (31.25), 118 (75.83), 115 (46.40), 103 (13.65), 91 (28.82).

1H-Спиро(циклогексан-1,2'-нафталин)-1'-ол (2b). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.71–1.28 (10H, м, C₅H₁₀); 1.80 (1H, уш. с, OH); 4.37 (1H, с, H-1); 6.05 (1H, д, *J*_{3,4} = 9.7, H-3); 6.49 (1H, д, *J*_{4,3} = 9.8, H-4); 7.13–7.11 (1H, м, H-5); 7.31–7.23 (2H, м, H-6,7); 7.36–7.34 (1H, м, H-8). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 21.52, 22.35, 26.11, 30.37, 33.62 (C₅H₁₀); 39.96 (C-2); 76.12 (C-1); 125.22 (C-8); 126.31 (C-5); 127.63 (C-7); 128.00 (C-6); 128.32 (C-4); 132.11 (C-8a); 135.57 (C-3); 136.33 (C-4a). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 214 [M]⁺ (10.14), 196 (5.93), 171 (10.23), 159 (28.43), 141 (26.69), 131 (69.10), 115 (69.92), 99 (46.07), 77 (49.09). Найдено, %: C 84.01; H 8.45. C₁₅H₁₈O. Вычислено, %: C 84.07; H 8.47.

1-Изопропил-1,4-дигидро(3H)изохроман-3-он (3a). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.08 (6H, д, *J* = 6.7, CHCH₃); 2.23 (1H, кв, *J* = 6.7, CHCH₃); 3.70 (1H, д, *J*_{4',4''} = 19.3, H-4'); 3.80 (1H, д, *J*_{4',4''} = 19.3, H-4''); 5.11 (1H, д, *J*_{1,9} = 6.36, H-1); 7.21–7.19 (2H, м, H-5,8); 7.34–7.31 (2H, м, H-6,7). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 17.32 (1-CH₃); 19.47 (2-CH₃); 33.15 (CHCH₃); 35.38 (C-5); 86.71 (C-1); 125.60 (C-7); 126.93 (C-5); 127.51 (C-6); 128.30 (C-8); 130.22 (C-4a); 133.27 (C-8a); 170.48 (C-3). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 190 [M]⁺ (47.45), 170 (11.56), 149 (56.53), 147 (80.31), 146 (35.58), 121 (51.64), 119 (100.00), 91 (67.82), 89 (17.49).

1-Циклогексил-1,4-дигидро(3H)изохроман-3-он (3b). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.96–1.17 (11H, м, C₆H₁₁); 3.70 (1H, д, *J*_{4',4''} = 19.4, H-4'); 3.80 (1H, д, *J*_{4',4''} =

= 19.4, H-4"); 5.13 (1H, д, $J_{1,9} = 6.9$, H-1); 7.20–7.16 (2H, м, H-5,8); 7.34–7.31 (2H, м, H-6,7). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.74, 25.95 (2C), 27.88, 29.57, 42.90 (C₆H₁₁); 35.35 (C-4); 86.38 (C-1); 125.79 (C-7); 126.80 (C-5); 127.52 (C-6); 128.23 (C-8); 130.10 (C-4a); 133.04 (C-8a); 170.53 (C-3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 230 [M]⁺ (2.70), 149 (15.06), 148 (61.52), 147 (61.20), 146 (11.03), 128 (8.64), 119 (87.97), 105 (33.16), 91 (92.46), 77 (15.16). Найдено: 231.1386 [M+1]. C₁₅H₁₈O₂. Вычислено: 231.1380.

2,2-Диметил-3-метиламино-1,2,3,4-тетрагидронафталин-1-ол (4a) (смесь двух диастереомеров, ~3:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.99 (0.93) (3H, с, CH₃); 1.28 (1.24) (3H, с, CH₃); 2.45 (2.59) (3H, с, NHCH₃); 2.77 (1H, д, д, $J_{3,4'} = 4.9$, $J_{3,4''} = 3.6$, H-3); 2.92 (1H, д, д, $J_{4,3} = 3.7$, $J_{4',4''} = 17.6$, H-4'); 3.09 (1H, д, д, $J_{4',3} = 5.0$, $J_{4'',4'} = 17.6$, H-4"); 4.17 (4.33) (1H, с, H-1); 7.14–7.11 (1H, м, H-5); 7.26–7.21 (2H, м, H-6,7); 7.45–7.42 (1H, м, H-8). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 205 [M]⁺ (7.05), 174 (2.67), 159 (3.77), 144 (12.109), 131 (9.03), 119 (9.52), 91 (12.29), 85 (15.49). Найдено, %: C 75.89; H 9.31; N 6.72. C₁₃H₁₉NO. Вычислено, %: C 76.06; H 9.33; N 6.82.

3'-(Метиламино)-3',4'-дигидро-1'H-спиро(циклогексан-1,2'-нафталин)-1'-ол (4b) (смесь двух диастереомеров, ~3:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.73–1.30 (10H, м, C₅H₁₀); 2.55 (2.42) (3H, с, NHCH₃); 2.69 (1H, д, д, $J_{4,3} = 8.0$, $J_{4',4''} = 16.8$, H-4'); 3.04 (1H, д, д, $J_{3,4'} = 8.1$, $J_{3,4''} = 5.3$, H-3); 3.15 (1H, д, д, $J_{4',3} = 5.2$, $J_{4'',4'} = 16.8$, H-4"); 4.84 (4.41) (1H, с, H-1); 7.16–7.11 (1H, м, H-5); 7.25–7.22 (2H, м, H-6,7); 7.45–7.39 (1H, м, H-8). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 245 [M]⁺ (2.65), 214 (9.78), 162 (1.39), 144 (7.57), 120 (7.44), 119 (12.31), 91 (30.81), 83 (19.27), 77 (14.10).. Найдено: 246.1859 [M+1]. C₁₆H₂₃NO. Вычислено: 246.1852.

2,2-Диметил-3-метиламино-3,4-дигидронафталин-1(2H)-он (5a). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.20 (3H, с, CH₃); 1.31 (3H, с, CH₃); 2.49 (1H, с, NHCH₃); 2.88 (1H, д, д, $J_{3,4'} = 3.7$, $J_{3,4''} = 7.2$, H-3); 2.95 (1H, д, д, $J_{4',3} = 3.7$, $J_{4'',4'} = 16.7$, H-4'); 3.27 (1H, д, д, $J_{4',3} = 7.2$, $J_{4'',4'} = 16.7$, H-4"); 7.25 (1H, д, $J_{5,6} = 7.6$, H-5); 7.31 (1H, д, д, $J_{7,6} = 7.3$, $J_{7,8} = 7.8$, H-7); 7.50 (1H, д, д, $J_{6,7} = 7.4$, $J_{6,5} = 7.6$, H-6); 8.04 (1H, д, $J_{8,7} = 7.7$, H-8).

3'-(Метиламино)-3',4'-дигидро-1'H-спиро(циклогексан-1,2'-нафталин)-1'-он (5b). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.16–1.46 (10H, м, H-10 – 14); 2.40 (1H, с, H-9); 3.07 (1H, д, д, $J_{4,3} = 2.8$, $J_{4',4''} = 17.4$, H-4'); 3.16 (1H, д, д, $J_{3,4'} = 2.9$, $J_{3,4''} = 3.3$, H-3); 3.24 (1H, д, д, $J_{4',3} = 3.4$, $J_{4'',4'} = 17.4$, H-4"); 7.22 (1H, д, $J_{5,6} = 7.7$, H-5); 7.29 (1H, д, д, $J_{7,6} = 7.3$, $J_{7,8} = 7.8$, H-7); 7.46 (1H, д, д, $J_{6,7} = 7.4$, $J_{6,5} = 7.6$, H-6); 7.99 (1H, д, $J_{8,7} = 7.8$, H-8).

2,2-Диметил-3,4-дигидронафталин-1(2H)-он-3-ол (6a). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.25 (3H, с, CH₃); 1.29 (3H, с, CH₃); 3.10 (1H, д, д, $J_{4,3} = 7.1$, $J_{4',4''} = 17.0$, H-4'); 3.32 (1H, д, д, $J_{4',3} = 4.0$, $J_{4'',4'} = 17.1$, H-4"); 4.08 (1H, д, д, $J_{3,4'} = 7.1$, $J_{3,4''} = 4.0$, H-3); 7.28 (1H, д, $J_{5,6} = 7.4$, H-5); 7.35 (1H, д, д, $J_{7,8} = 7.7$, $J_{7,6} = 7.5$, H-7); 7.52 (1H, д, д, $J_{6,7} = 7.5$, $J_{6,5} = 7.5$, H-6); 8.06 (1H, д, $J = 7.8$, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 18.73 (CH₃); 21.99 (CH₃); 34.20 (C-4); 47.86 (C-2); 74.71 (C-3); 127.04 (C-7); 127.84 (C-5); 129.33 (C-8); 130.91 (C-8a); 133.65 (C-6); 138.94 (C-4a); 201.68 (C-1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 190 [M]⁺ (60.75), 172 (81.17), 157 (63.30), 147 (98.03), 134 (100.00), 129 (63.40), 118 (70.67), 105 (8.35), 90 (75.05).

1'H-Спиро(циклогексан-1,2'-нафталин)-1'-он-3'-ол (6b). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.21–1.43 (10H, м, C₆H₁₀); 3.08 (1H, д, д, $J_{4,3} = 3.7$, $J_{4',4''} = 17.7$, H-4'); 3.42 (1H, д, д, $J_{4',3} = 3.4$, $J_{4'',4'} = 17.6$, H-4"); 4.32 (1H, д, д, $J_{3,4'} = 3.5$, $J_{3,4''} = 3.5$, H-3); 7.24 (1H, д, $J_{5,6} = 7.6$, H-5); 7.34 (1H, д, д, $J_{7,8} = 7.6$, $J_{7,6} = 7.5$, H-7); 7.51 (1H, д, д, $J_{6,7} = 7.5$, $J_{6,5} = 7.6$, H-6); 8.02 (1H, д, $J = 7.7$, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21.60, 22.34, 25.75, 28.07, 31.40 (C₅H₁₀); 33.35 (C-4); 50.32 (C-2); 73.14 (C-3); 126.83 (C-7); 127.41 (C-5); 129.36 (C-8); 131.75 (C-8a); 133.39 (C-6); 138.14 (C-4a); 202.27 (C-1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 230 [M]⁺ (20.33), 212 (6.10), 186 (7.04), 175 (34.43), 161 (35.07), 147 (19.10), 115 (24.47), 95 (100.00), 91 (85.60). Найдено, %: C 78.29; H 7.94. C₁₅H₁₈O₂. Вычислено, %: C 78.23; H 7.88.

2,2-Диметилнафталин-1(2H)-он (7a). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.28

(6H, c, 2 CH₃); 6.10 (1H, д, $J_{3,4} = 9.7$, H-3); 6.50 (1H, д, $J_{4,3} = 9.7$, H-4); 7.22 (1H, д, $J_{5,6} = 7.6$, H-5); 7.36 (1H, д, д, $J_{7,8} = 7.7$, $J_{7,6} = 7.5$, H-7); 7.57 (1H, д, д, $J_{6,7} = 7.5$, $J_{6,5} = 7.6$, H-6); 8.06 (1H, д, $J_{8,7} = 7.8$, H-8). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 25.88 (2CH₃); 45.23 (C-2); 122.53 (C-6); 127.15 (C-4,8); 127.75 (C-7); 128.82 (C-8a); 134.28 (C-5); 138.39 (C-4a); 141.26 (C-3); 203.68 (C-1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 172 [M]⁺ (78.84), 157 (51.96), 143 (13.49), 129 (100.00), 128 (76.60), 127 (30.23), 115 (25.09), 102 (18.80), 89 (12.24).

1'Н-Спиро(циклогексан-1,2'-нафталин)-1'-он (7b). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.95–1.45 (10H, м, C₆H₁₀); 6.61 (2H, с, H-3,4); 7.25 (1H, д, $J_{5,6} = 7.5$, H-5); 7.36 (1H, д, д, $J_{7,8} = 7.7$, $J_{7,6} = 7.5$, H-7); 7.57 (1H, д, д, $J_{6,7} = 7.5$, $J_{6,5} = 7.6$, H-6); 8.06 (1H, д, $J_{8,7} = 7.9$, H-8). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 21.45 (2C), 25.56, 34.18 (2C), (C₅H₁₀); 48.86 (C-2); 123.30 (C-4); 126.99 (C-5); 127.14 (C-8); 127.73 (C-7); 129.20 (C-8a); 134.14 (C-6); 135.82 (C-4a); 137.50 (C-3); 204.02 (C-1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 212 [M]⁺ (61.55), 183 (21.20), 170 (20.04), 157 (100.00), 141 (54.16), 128 (96.11), 115 (80.16), 102 (37.59), 77 (44.37). Найдено, %: C 85.04; H 7.58. C₁₅H₁₈O. Вычислено, %: C 84.87; H 7.60.

2-Метилизохинолин-1(2H)-он (8). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 3.62 (3H, с, CH₃); 6.51 (1H, д, $J_{3,4} = 7.2$, H-3); 7.09 (1H, д, $J_{4,3} = 7.3$, H-4); 7.54–7.49 (2H, м, H-5,6); 7.67 (1H, д, д, $J_{7,8} = 8.0$, $J = 6.9$, H-7); 8.46 (1H, д, $J_{8,7} = 8.0$, H-8). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 159 [M]⁺ (100.00), 130 (32.35), 118 (24.97), 116 (39.36), 103 (11.68), 90 (28.21), 89 (50.65), 77 (23.74), 63 (41.05).

1'Н-Спиро(циклогексан-1,2'-нафталин)-1',3'-диол (9b). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.67–1.30 (10H, м, C₆H₁₀); 2.82 (1H, д, д, $J_{4,3} = 8.1$, $J_{4,4'} = 17.2$, H-4'); 3.15 (1H, д, д, $J_{4,3} = 5.6$, $J_{4,4'} = 17.3$, H-4''); 4.31 (1H, д, д, $J_{3,4'} = 5.7$, $J_{3,4} = 8.1$, H-3); 4.88 (1H, с, H-1); 7.14–7.11 (1H, м, H-5); 7.25–7.21 (1H, м, H-6,7); 7.44–7.42 (1H, м, H-8). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 21.23, 21.32, 25.53, 26.24, 27.63 (C₅H₁₀); 34.15 (C-4); 40.63 (C-2); 68.65 (C-1); 71.77 (C-3); 126.66 (C-6); 127.83 (C-7); 129.05 (C-5); 129.24 (C-8); 134.07 (C-4a); 137.28 (C-8a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 214 [M–18]⁺ (60.45), 185 (2.20), 171 (18.58), 158 (17.01), 132 (24.85), 120 (100.00), 119 (72.65), 104 (19.41), 91 (72.30), 77 (40.07). Найдено: 233.1544 [M+1]. C₁₅H₂₀O₂. Вычислено: 233.1538.

Измерения масс-спектров высокого разрешения выполнены в Отделе структурных исследований ИОХ РАН, Москва.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. И. Теренин, А. С. Иванов, *XГС*, 296 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 265 (2005)].
2. D. Armesto, M. J. Ortiz, A. R. Agarrabeitia, M. Martin-Fontecha, *Org. Lett.*, **6**, 2261 (2004).
3. J. Shabtai, H. Klemm, D. R. Taylor, *J. Org. Chem.*, **3**, 1489 (1968).
4. В. Wuench, *Arch. Pharm.*, **323**, 493 (1990).
5. М. Р. Coogan, R. Haigh, A. Hall, L. D. Harris, D. E. Hibbs, R. L. Jenkins, C. L. Jones, N. C. O. Tomkinson, *Tetrahedron*, **59**, 7389 (2003).
6. С. Almansa, L. A. Gomez, F. L. Cavalcanti, R. Rodriguez, E. Carceller, J. Bartroli, J. Garcia-Rafanell, J. Forn, *J. Med. Chem.*, **36**, 2121 (1993).
7. В. И. Теренин, А. А. Волков, А. С. Иванов, Е. В. Кабанова, *XГС*, 454, (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 361 (2010)].
8. А. Р. Venkov, S. M. Statkova-Abeghe, *Tetrahedron*, **52**, 1451 (1996).
9. Р. А. Belyakov, V. I. Kadentsev, A. O. Chizhov, N. G. Kolotyrykina, A. S. Shashkov, V. P. Ananikov, *Mendeleev Commun.*, **20**, 125 (2010).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119992, Россия
e-mail: vter@org.chem.msu.ru

Поступило 25.01.2010