

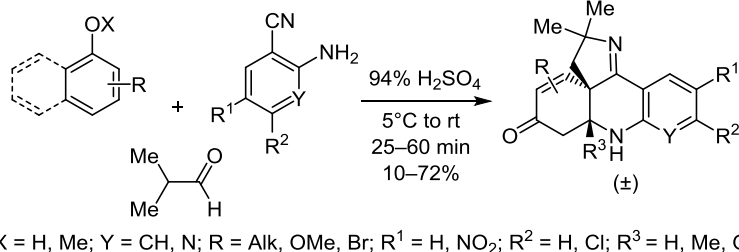
Синтез новых пирроло[3,2-*l*]акридинонов и пирроло[3,2-*c*][1,8]нафтиридинов конденсацией метоксибензолов или фенолов с изомасляным альдегидом и *орто*-аминонитрилами

Юлия С. Рожкова^{1*}, Татьяна С. Вшивкова¹, Вячеслав В. Морозов¹, Владимир Е. Жуланов², Алексей А. Горбунов¹, Юрий В. Шкляев^{1,2}

¹ Институт технической химии УрО РАН,
ул. Академика Королева, 3, Пермь 614013, Россия; e-mail: rjs@mail.ru

² Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Россия; e-mail: yushka@newmail.ru

Поступило 7.07.2017
Принято 11.09.2017



Взаимодействием метоксибензолов или фенолов с изомасляным альдегидом и 2-амино-5-нитро- или 2-амино-4-хлорбензонитрилами в среде концентрированной серной кислоты получены новые производные пирроло[3,2-*l*]акридинонов. В результате аналогичных реакций с использованием 2-амино-3-пиридинкарбонитрила были синтезированы ранее неописанные бензо[*b*]пирроло[3,2-*c*][1,8]нафтиридины.

Ключевые слова: *орто*-аминонитрилы, арены, изомасляный альдегид, пирроло[3,2-*l*]акридинон, пирроло[3,2-*c*][1,8]нафтиридинон, серная кислота, аза-реакция Михаэля, деароматизация, домино-реакция.

Деароматизация фенолов и алкоксибензолов является основой большого числа синтетических подходов, направленных на получение разнообразных конденсированных гетероциклов,^{1–6} в том числе и природных соединений.^{1a,2a,f–h,m,3b} Данное превращение нашло широкое применение в синтетической практике благодаря тому, что в результате деароматизации фенолов и алкоксибензолов происходит образование высокореакционных циклогексадиеновых интермедиатов, которые могут легко вступать в последующие реакции как спонтанно, так и в результате химической активации, приводя к образованию сложных полициклических систем. На практике удалось реализовать сочетание деароматизации аренов с реакцией Михаэля,² реакциями циклоприсоединения,³ реароматизацией, сопряженной с диенон-фенольной перегруппировкой,^{2g,4} реакциями расширения цикла⁵ или рециклизации.⁶ Одной из наиболее синтетически полезных и эффективных оказалась последовательность деарома-

тизация – внутримолекулярная реакция Михаэля, позволяющая осуществлять синтезы широкого ряда окса-^{2b,c,k–o} и азагетероциклов.^{2a,c–l}

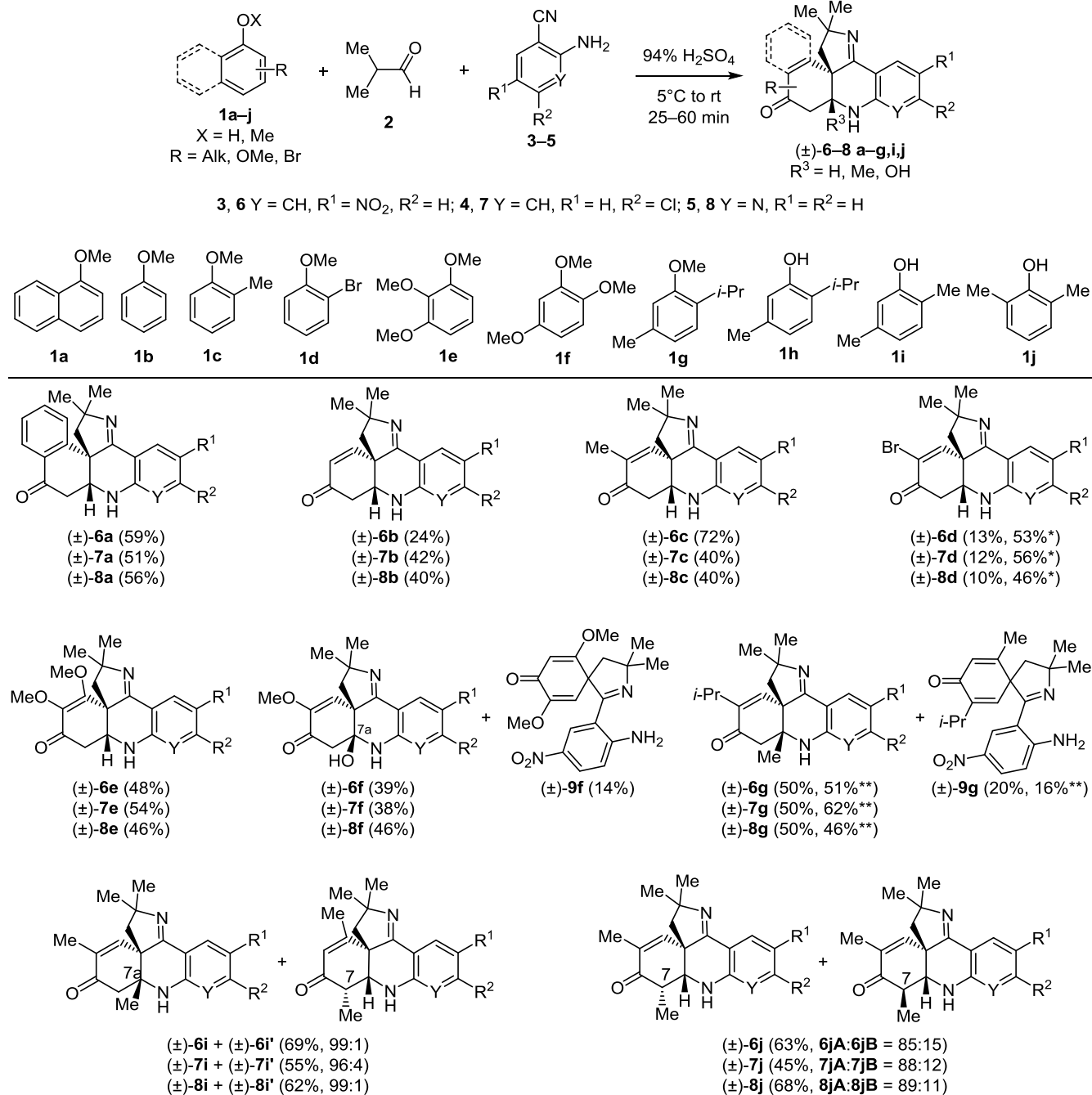
Ранее нами был разработан метод синтеза пирроло[3,2-*l*]акридинонов на основе взаимодействия метоксибензолов или фенолов, изомасляного альдегида (ИМА) и 2-аминобензонитрила в условиях кислотного катализа, представляющий собой домино-процесс, основанный на комбинации внутримолекулярной электрофильной *ипсо*-деароматизации аренов с образованием циклогексадиенового интермедиата и внутримолекулярной аза-реакции Михаэля.⁷ В продолжение изучения синтетических возможностей и границ применимости данного подхода для синтеза конденсированных азагетероциклов в настоящей работе исследована конденсация аренов **1a–j** с ИМА (**2**) и *орто*-аминонитрилами со сниженной, по сравнению с 2-аминобензонитрилом, нуклеофильностью аминогруппы – 2-амино-5-нитро- и 2-амино-4-хлорбензонитрилами **3**, **4**, а также с 2-амино-

3-пиридинкарбонитрилом **5** (схема 1). Выбор исходных метоксibenзолов **1a–g** и фенолов **1h–j** обусловлен возможностью образования спироциклогексадиеноновых систем в результате взаимодействия данных аренов с ИМА (**2**) и нитрилами в кислых условиях.⁸

Установлено, что взаимодействие аренов **1a–j**, ИМА (**2**) и 2-аминобензонитрилов **3, 4** в среде концентрированной серной кислоты приводит к образованию пирроло[3,2-*l*]акридинонов **6** и **7**. В результате аналогичных реакций с использованием в качестве нитрила 2-амино-3-пиридинкарбонитрила **5** нами впервые были

синтезированы ранее неизвестные пирроло[3,2-*c*][1,8]-нафтиридины **8**. В большинстве случаев как пирроло[3,2-*l*]акридиноны **6, 7**, так и пирроло[3,2-*c*][1,8]-нафтиридины **8** были получены с выходами от умеренных до хороших. Исключение составили продукты **6–8 d**, которые удалось выделить с выходами всего 10–13%. Однако проведение реакции в двухкомпонентном варианте путем взаимодействия карбинола **11**, полученного из кетона **10**, с нитрилами **3–5** позволило повысить выходы соединений **6–8 d** до 46–56% (схема 2).

Схема 1



* Two-component synthesis.

** Three-component synthesis with thymol **1h**.

что было подтверждено данными ГХ-МС анализа реакционных смесей, а взаимодействие 2,5-диметилфенола (**1i**), ИМА (**2**) и нитрилов **3–5** приводит к смесям региоизомерных продуктов **6–8 i/i'** со значительным преобладанием региоизомеров **6–8 i**, которые были выделены в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии или кристаллизацией. Минорные региоизомеры **6–8 i'** были охарактеризованы по данным спектров ЯМР ^1H смесей **6–8 i/i'**. "Псевдоэкваториальное" расположение метильной группы при атоме С-7 в соединениях **6–8 i'** было установлено на примере пирролоакридинона **7i'** на основании данных 2D спектра ЯМР ^1H - ^1H NOESY для смеси **7i/i'** (рис. 2).

Вероятный путь протекания реакции с участием метоксibenзолов, за исключением арена **1f**, носит общий характер и рассмотрен на примере взаимодействия 2-метиланизола (**1c**), ИМА (**2**) и 2-амино-3-пиридинкарбонитрила (**5**) (схема 3). Первоначально кислотно-катализируемое алкилирование 2-метиланизола (**1c**) изомасляным альдегидом (**2**) по *para*-положению к метоксигруппе приводит через интермедиаты **A** и **B** к третичному карбокатиону **C**. Затем происходит нуклеофильное присоединение нитрила **5** с образованием нитрильного иона **D**. Далее в результате внутримолекулярной электрофильной *imso*-циклизации последнего образуется спироинтермедиат **E**, после чего становятся возможными два пути протекания реакции, приводящие к конечному продукту **8c**. Путь *a* включает последовательно протекающие *O*-деметиляцию⁹ интермедиата **E**, протонирование спироциклогексадиена **F** с образованием

интермедиата **G** и внутримолекулярное 1,4-присоединение, что в итоге приводит к енолу **H**, который затем переходит в более стабильную кетоформу – соединение **8c**. Необходимо отметить, что превращение интермедиата **E** в интермедиат **G** также может протекать за счет присоединения воды по механизму, аналогичному гидролизу виниловых эфиров (путь *a'*). Альтернативный вариант образования продукта **8c** (путь *b*) включает внутримолекулярную циклизацию арениониевого иона **E** с образованием интермедиата **I**, *O*-деметилирование или гидролиз которого также могут приводить к пирролонафтиридиному **8c**.

Конденсация 1,2,4-триметоксибензола (**1f**), ИМА (**2**) с нитрилами **3–5** не останавливается на стадии образования ожидаемых продуктов **6–8 fa**, а протекает дальше, вероятно, с отщеплением метоксигруппы при атоме С-7а в соединениях **6–8 fa** и образованием иминиевого катиона **J**, к которому затем присоединяется вода в процессе нейтрализации реакционной смеси, приводя к образованию продуктов **6–8 f**, содержащих группу OH при атоме С-7а (схема 4). В случае протекания реакции по пути *b* нельзя исключать того, что иминиевый катион **J** может также образовываться в результате отщепления метоксигруппы в интермедиате **I**.

На примере взаимодействия 1,2,4-триметоксибензола (**1f**), ИМА (**2**) и 2-амино-3-пиридинкарбонитрила (**5**) нами было показано, что обработка реакционной смеси избытком метанола или этанола с последующей нейтрализацией приводит к пирролонафтиридиному **8fa** или **8fb**, содержащему метоксили или этоксили группу в положении С-7а соответственно

Схема 3

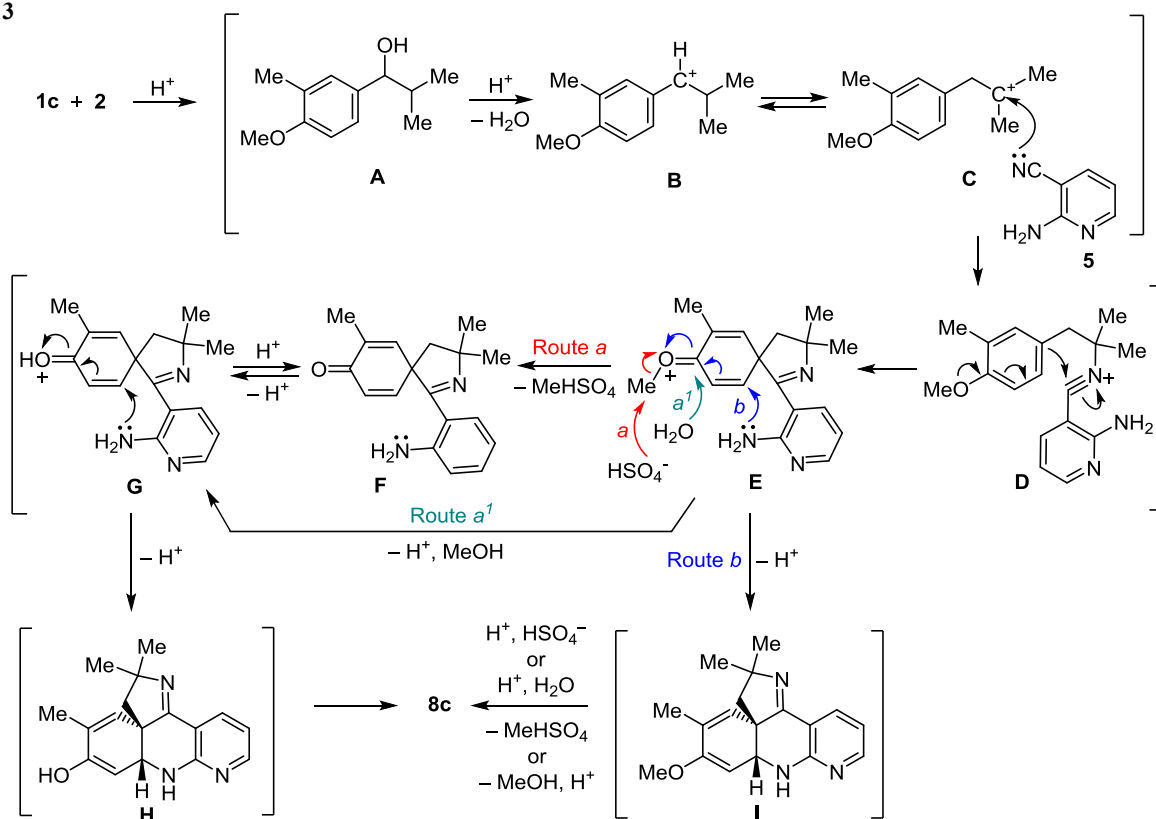
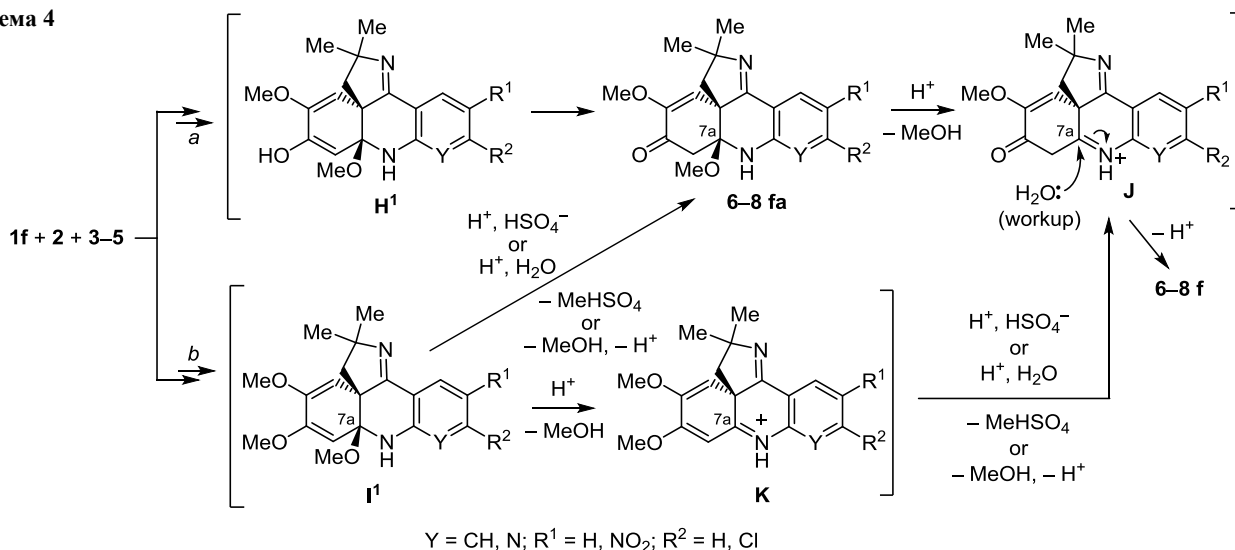
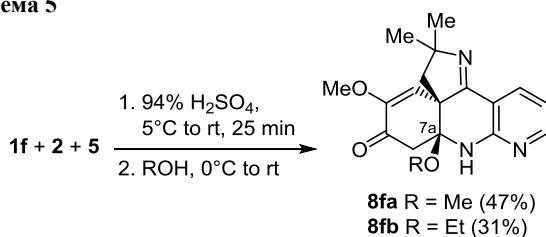


Схема 4



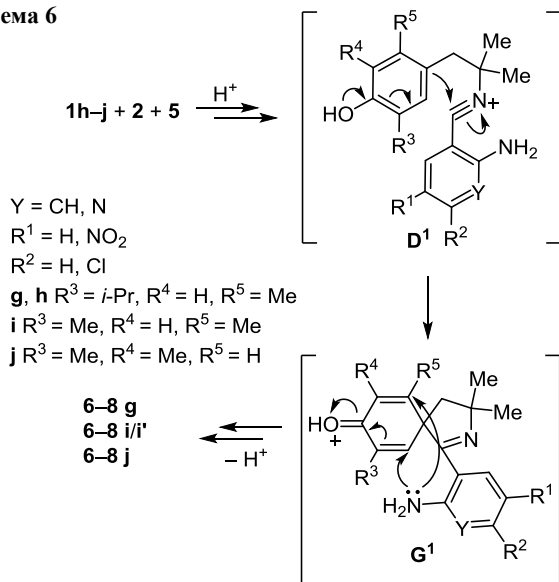
(схема 5). Таким образом, данные результаты свидетельствуют о том, что образование продуктов **6–8 f** протекает через иминиевый интермедиат **J** (схема 4).

Схема 5



Механизм реакции с участием фенолов **1h–j**, в отличие от механизма реакции для метоксибензолов, более однозначен. В этих случаях реакция протекает через образование нитрилиевого иона **D¹** и дальнейшую внутримолекулярную циклизацию циклогексадиенонового интермедиата **G¹**, приводя к образованию соединений **6–8 g**, **6–8 i/i'** или **6–8 j** (схема 6).

Схема 6



Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что в случае конденсации метоксибензолов или фенолов с изомаляльным альдегидом и 2-амино-5-нитро-, 2-амино-4-хлорбензонитрилами, а также с 2-амино-3-пиридинкарбонитрилом нуклеофильность аминогруппы в исследуемых *орто*-аминонитрилах не оказывает существенного влияния на реализацию последовательности деароматизация – внутримолекулярная аза-реакция Михаэля. Все особенности взаимодействия, в том числе стерео- и региоселективность реакции, определяются природой и положением заместителей в исходных аренах и, как следствие, в промежуточных спироциклогексадиенонах.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре Bruker IFS-66/S в вазелиновом масле (соединения **6a–g,i,jA**, **7d**, **8a,jA**, **9f**) и в тонкой пленке (остальные соединения). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C всех соединений, а так же двумерные эксперименты ¹H–¹H NOESY для соединений **6–8 jA,jB** и **7i'**, ¹H–¹³C HSQC, ¹H–¹³C HMBSC, ¹H–¹H NOESY (время смешивания 0.3 с) для соединений **6–7 f** выполнены на приборе Bruker Avance III HD 400 (400 и 100 МГц), внутренний стандарт ТМС. Растворители: ДМСО-*d*₆ (спектры ЯМР ¹H и ¹³C соединений **6–8 f**, спектр ЯМР ¹³C соединения **7a**) и CDCl₃ (спектры ЯМР ¹H и ¹³C остальных соединений). Масс-спектры соединений **6–7 f**, **8f,fa,fb** зарегистрированы на спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra (ионизация ЭУ, 70 эВ) при прямом вводе образца. Масс-спектры и хроматограммы остальных соединений записаны на хромато-масс-спектрометре Agilent Technologies 6890N/5975B (колонка HP-5mc, 30 м × 0.25 мм, 0.25 мкм, газ-носитель – гелий, ионизация ЭУ, 70 эВ). Температуры плавления соединений **6a–g,i,jA**, **8a–g,i,jA** и **9f,g** определены на приборе Stuart SMP40, соединений **7a–g,i,jA** – на приборе ПТП. Элементный анализ выполнен на анализаторах CHN PerkinElmer 2400 (соединения **6c,e**, **7d,j**, **8c,g,i**) и CHNS-932 Leco Corporation (остальные соединения), количественное

содержание галогенов определено методом Шёнигера. Для колоночной хроматографии использован силикагель (0.063–0.20 мм, Alfa Aesar). Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil (УФ-254), проявление в УФ свете.

В работе использованы реагенты фирмы Alfa Aesar.

1-(3-Бром-4-метоксифенил)-2-метилпропан-1-он (10). К 20.0 г (153 ммоль) $AlCl_3$ в 150 мл CH_2Cl_2 добавляют 14 мл (134 ммоль) изобутирилхлорида. После полного растворения $AlCl_3$ при интенсивном перемешивании и охлаждении на водяной бане (5–10 °С) к полученному раствору медленно прикапывают 14 мл (113 ммоль) 2-броманизола **1d**. Перемешивают в течение 2 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь выливают на лед и добавляют небольшое количество конц. HCl (до растворения осадка). Водную фазу экстрагируют CH_2Cl_2 . Органические фазы объединяют и промывают 150 мл 10% раствора $NaOH$, затем 100 мл 25% раствора $NaCl$. Сушат над Na_2SO_4 , растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывают из гексана. Выход 25.76 г (91%), бесцветные кристаллы, R_f 0.65 (петролейный эфир – $EtOAc$, 5:1), т. пл. 65–66 °С (т. пл. 66.5–68.8 °С¹⁰). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1592, 1635, 1670, 2839, 2873, 2888, 2903, 2943, 2978, 3091. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.20 (6H, д, $J = 6.8$, $CH(CH_3)_2$); 3.46 (1H, септ, $J = 6.8$, $CH(CH_3)_2$); 3.95 (3H, с, OCH_3); 6.93 (1H, д, $J = 8.8$, H-5); 7.90 (1H, д, $J = 8.8$, H-6); 8.16 (1H, с, H-2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.1 (2C); 35.0; 56.4; 111.2; 112.0; 129.3; 130.2; 133.7; 159.3; 201.8. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 256 [M]⁺ (9), 215 (98), 213 [$M-C_3H_7$]⁺ (100), 170 (9), 63 (10). Найдено, %: C 51.19; H 5.14. $C_{11}H_{13}BrO_2$. Вычислено, %: C 51.38; H 5.10.

1-(3-Бром-4-метоксифенил)-2-метилпропан-1-ол (11). Растворяют 21.33 г (83 ммоль) 1-(3-бром-4-метоксифенил)-2-метилпропан-1-она (**10**) в 50 мл $EtOH$ и добавляют 1.6 г (42 ммоль) $NaBH_4$ в 50 мл $EtOH$. Смесь нагревают до кипения и оставляют при комнатной температуре на 2 ч. Отгоняют $EtOH$, добавляют 150 мл H_2O и экстрагируют $EtOAc$. Органическую фазу промывают водой, сушат над Na_2SO_4 , растворитель упаривают при пониженном давлении. Используют без дополнительной очистки. Выход 20.12 г (94%), бесцветная прозрачная вязкая жидкость, R_f 0.12 (петролейный эфир – $EtOAc$, 20:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1604, 2839, 2872, 2906, 2980, 3007, 3405. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.80 (3H, д, $J = 6.8$, CH_2CH_3); 0.98 (3H, д, $J = 6.8$, CH_2CH_3); 1.88 (1H, октет, $J = 6.8$, $CH(CH_3)_2$); 3.05 (1H, с, OH); 3.88 (3H, с, OCH_3); 4.25 (1H, д, $J = 6.8$, $CH(OH)$); 6.86 (1H, д, $J = 8.4$, H-5); 7.18 (1H, д, $J = 8.4$, $J = 2.1$, H-6); 7.51 (1H, д, $J = 2.1$, H-2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 17.8; 18.5; 34.8; 55.8; 78.3; 110.9; 111.3; 126.4; 131.1; 137.3; 154.6. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 258 [M]⁺ (5), 217 (92), 215 [$M-C_3H_7$]⁺ (100), 108 (63). Найдено, %: C 50.70; H 5.92. $C_{11}H_{15}BrO_2$. Вычислено, %: C 50.98; H 5.83.

Получение соединений 6a–g,i,j (общая методика). К 326 мг (2 ммоль) 2-амино-5-нитробензонитрила (**3**) добавляют 0.3 мл CH_2Cl_2 , затем 2 мл 94% H_2SO_4 и перемешивают в течение 5 мин при 20–25 °С. Полу-

ченный раствор охлаждают (5–10 °С) и при перемешивании по каплям добавляют смесь 2 ммоль соответствующего арена **1** и 0.23 мл (2.5 ммоль) ИМА (**2**). Реакционную смесь перемешивают в течение 25 мин при 20–25 °С, выливают на смесь 15–20 г измельченного льда с 15 мл 25% водного раствора аммиака (контроль pH 7). Экстрагируют $EtOAc$ (3 × 25 мл), объединенные экстракты промывают H_2O , сушат над Na_2SO_4 . Растворитель упаривают при пониженном давлении. Остаток кристаллизуют и/или очищают колоночной хроматографией.

(6aR*,14aS*)-13,13-Диметил-10-нитро-6a,7,13,14-тетрагидробензо[а]пирроло[2,3-*m*]акридин-5(6H)-он (6a). Остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – $EtOAc$, градиент от 5:1 до 3:1). Выход 425 мг (59%), желтые кристаллы, т. пл. 295 °С (с разл., ацетон), R_f 0.34 (петролейный эфир – ацетон, 3:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1317, 1615, 1636, 1681, 3060, 3116, 3147, 3196, 3270, 3345. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.47 (3H, с, 13- CH_3); 1.50 (3H, с, 13- CH_3); 2.11 (1H, д, $J = 13.2$, 14- CH_2); 2.17 (1H, д, $J = 13.2$, 14- CH_2); 2.88 (1H, д, $J = 18.0$, $J = 2.8$, 6- CH_2); 3.10 (1H, д, $J = 18.0$, $J = 3.2$, 6- CH_2); 4.07 (1H, т, $J = 3.2$, 6a-CH); 5.03 (1H, уш. с, NH); 6.46 (1H, д, $J = 8.8$, $J = 0.4$, H-8); 7.05 (1H, д, $J = 7.6$, $J = 0.8$, H-1); 7.33 (1H, т, $J = 7.6$, $J = 1.2$, H-3); 7.46 (1H, т, $J = 7.6$, $J = 1.6$, H-2); 7.96 (1H, д, $J = 9.2$, $J = 2.8$, H-9); 8.03 (1H, д, $J = 7.6$, $J = 1.6$, H-4); 8.84 (1H, д, $J = 2.8$, H-11). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 29.4; 32.3; 40.2; 48.6; 55.9; 58.8; 73.8; 114.3; 115.2; 124.1; 127.3; 127.4; 127.8; 128.0; 130.9; 134.8; 139.5; 142.8; 150.4; 164.6; 194.0. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 361 [M]⁺ (81), 346 [$M-CH_3$]⁺ (100), 300 (10), 230 (11), 204 (16), 128 (15). Найдено, %: C 69.96; H 5.22; N 11.66. $C_{21}H_{19}N_3O_3$. Вычислено, %: C 69.79; H 5.30; N 11.63.

(3aS*,7aR*)-2,2-Диметил-11-нитро-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3H)-он (6b). Остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – $EtOAc$, градиент от 10:1 до 5:1). Выход 150 мг (24%), оранжевые кристаллы, т. пл. 287 °С ($EtOAc$), R_f 0.13 (петролейный эфир – ацетон, 5:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1305, 1614, 1633, 1681, 3059, 3092, 3119, 3148, 3198, 3266, 3292. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.42 (3H, с, 2- CH_3); 1.51 (3H, с, 2- CH_3); 2.09 (1H, д, $J = 13.2$, 3- CH_2); 2.26 (1H, д, $J = 13.2$, 3- CH_2); 2.65 (1H, д, $J = 17.2$, $J = 3.2$, $J = 0.8$, 7- CH_2); 2.84 (1H, д, $J = 17.2$, $J = 2.8$, 7- CH_2); 3.96 (1H, к, $J = 2.8$, 7a-CH); 4.85 (1H, с, NH); 5.99 (1H, д, $J = 10.0$, $J = 0.8$, 5-CH); 6.59 (1H, д, $J = 10.0$, 4-CH); 6.59 (1H, д, $J = 9.2$, H-9); 8.06 (1H, д, $J = 9.2$, $J = 2.8$, H-10); 8.78 (1H, д, $J = 2.8$, H-12). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 29.9; 31.1; 40.4; 49.1; 53.3; 58.4; 73.1; 114.3 (2C); 124.1; 127.7; 128.6; 139.4; 147.8; 150.6; 163.9; 194.6. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 311 [M]⁺ (100), 296 [$M-CH_3$]⁺ (85), 268 (20), 264 (21), 250 (11), 228 (23), 222 (13), 204 (29), 181 (17), 167 (11), 133 (34), 105 (21), 91 (16), 77 (21). Найдено, %: C 65.70; H 5.23; N 13.25. $C_{17}H_{17}N_3O_3$. Вычислено, %: C 65.58; H 5.50; N 13.50.

(3aS*,7aR*)-2,2,5-Триметил-11-нитро-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3H)-он (6c). Остаток

хроматографируют (элюент петролейный эфир – EtOAc, 5:1). Выход 466 мг (72%), желтые кристаллы, т. пл. 265 °С (с разл., EtOAc), R_f 0.18 (петролейный эфир – ацетон, 5:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1305, 1617, 1638, 1669, 3062, 3091, 3118, 3151, 3200, 3279, 3357. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.43 (3H, с, 2- CH_3); 1.50 (3H, с, 2- CH_3); 1.75 (3H, д, $J = 1.6$, 5- CH_3); 2.07 (1H, д, $J = 12.8$, 3- CH_2); 2.23 (1H, д, $J = 12.8$, 3- CH_2); 2.67 (1H, д, $J = 17.2$, $J = 3.2$, 7- CH_2); 2.83 (1H, д, $J = 17.2$, $J = 2.8$, 7- CH_2); 3.93 (1H, к, $J = 2.8$, 7a-CH); 5.24 (1H, с, NH); 6.36 (1H, т, $J = 1.6$, 4-CH); 6.61 (1H, д, $J = 9.2$, H-9); 8.04 (1H, д, $J = 8.8$, $J = 3.2$, H-10); 8.76 (1H, д, $J = 2.8$, H-12). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.8; 29.9; 31.1; 40.4; 49.0; 53.6; 58.7; 72.9; 114.2; 114.3; 124.1; 127.6; 135.1; 139.0; 142.9; 150.9; 164.4; 195.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 325 $[\text{M}]^+$ (91), 310 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (100), 282 (19), 228 (13), 204 (35), 147 (18), 121 (14), 91 (11), 77 (11). Найдено, %: С 66.08; Н 5.74; N 13.02. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 66.45; Н 5.89; N 12.91.

(3aS*,7aR*)-5-Бром-2,2-диметил-11-нитро-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3H)-он (6d). Метод I. К 326 мг (2 ммоль) 2-амино-5-нитробензонитрила (3) добавляют 0.3 мл CH_2Cl_2 , затем 2 мл 94% H_2SO_4 и перемешивают в течение 5 мин при 20–25 °С. К полученному раствору нитрила при охлаждении (5–10 °С) и перемешивании медленно по каплям добавляют 518 мг (2 ммоль) 1-(3-бром-4-метоксифенил)-2-метилпропан-1-ола (10) в 0.5 мл CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивают в течение 25 мин при 20–25 °С, далее обрабатывают по общей методике. Кристаллизуют из EtOAc, остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 3:1 до 1:1). Выход 101 мг (13%, общая методика), 413 мг (53%, метод I), желтый порошок, т. пл. 244 °С (с разл.), R_f 0.36 (петролейный эфир – EtOAc, 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1286, 1302, 1325, 1616, 1641, 1698, 3306, 3383. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.44 (3H, с, 2- CH_3); 1.51 (3H, с, 2- CH_3); 2.08 (1H, д, $J = 13.2$, 3- CH_2); 2.32 (1H, д, $J = 13.2$, 3- CH_2); 2.90 (1H, д, $J = 17.2$, $J = 3.2$, 7- CH_2); 2.94 (1H, д, $J = 17.4$, $J = 2.8$, 7- CH_2); 3.96 (1H, к, $J = 2.8$, 7a-CH); 4.83 (1H, уш. с, NH); 6.64 (1H, д, $J = 8.8$, H-9); 7.03 (1H, д, $J = 2.0$, 4-CH); 8.09 (1H, д, $J = 8.8$, $J = 2.4$, H-10); 8.79 (1H, д, $J = 2.4$, H-12). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 29.9; 31.0; 40.6; 48.4; 56.2; 58.3; 73.2; 114.2; 114.8; 123.2; 124.1; 127.8; 139.6; 147.6; 150.4; 162.6; 187.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 389 $[\text{M}]^+$ (100), 374 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (32), 310 $[\text{M}-^{79}\text{Br}]^+$ (89), 268 (43), 228 (29), 226 (15), 205 (20), 204 (92), 182 (23), 181 (17), 148 (28), 147 (33), 119 (26). Найдено, %: С 52.03; Н 4.28; N 10.73. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrN}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 52.32; Н 4.13; N 10.77.

(3aS*,7aR*)-2,2-Диметил-4,5-диметокси-11-нитро-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3H)-он (6e). Кристаллизуют из EtOAc, остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 5:1 до 3:1). Выход 353 мг (48%), желто-оранжевые кристаллы, т. пл. 196 °С (с разл.), R_f 0.10 (петролейный эфир – ацетон, 3:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1299, 1316, 1598, 1645, 1710, 3058, 3096, 3119, 3152, 3260, 3332. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.43 (3H, с, 2- CH_3); 1.46 (3H, с, 2- CH_3);

2.06 (1H, д, $J = 13.6$, 3- CH_2); 2.19 (1H, д, $J = 13.6$, 3- CH_2); 2.61 (1H, д, $J = 17.2$, $J = 3.2$, 7- CH_2); 2.82 (1H, д, $J = 17.2$, $J = 3.2$, 7- CH_2); 3.60 (3H, с, OCH_3); 3.83 (1H, т, $J = 3.2$, 7a-Н); 3.96 (3H, с, OCH_3); 5.20 (1H, с, NH); 6.60 (1H, д, $J = 8.8$, H-9); 8.04 (1H, д, $J = 9.2$, $J = 2.8$, H-10); 8.67 (1H, д, $J = 2.8$, H-12). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 28.7; 31.7; 39.9; 47.9; 57.0; 57.7; 61.1; 61.2; 73.9; 113.7; 115.1; 123.9; 127.5; 135.8; 139.1; 150.4; 161.8; 162.2; 191.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 371 $[\text{M}]^+$ (85), 356 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (100), 340 (16), 204 (34), 193 (24), 181 (12), 168 (35), 153 (12). Найдено, %: С 61.08; Н 5.78; N 11.44. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 61.45; Н 5.70; N 11.31.

Сольват (3aR*,7aS*)-7a-гидрокси-2,2-диметил-5-метокси-11-нитро-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3H)-она с ацетоном (6f) и 1-(2-амино-5-нитрофенил)-3,3-диметил-6,9-диметокси-2-азаспиро-[4.5]дека-1,6,9-триен-8-он (9f). Остаток выливают на смесь льда с водным раствором аммиака, добавляют небольшое количество CH_2Cl_2 , образующийся осадок соединения 6f отфильтровывают. Фильтрат упаривают, остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – EtOAc, 2:1).

Соединение 6f. Выход 293 мг (39%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 181 °С (с разл., ацетон), R_f 0.11 (петролейный эфир – EtOAc, 2:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1313, 1325, 1614, 1632, 1702, 3051, 3107, 3143, 3180, 3362. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.30 (3H, с, 2- CH_3); 1.32 (3H, с, 2- CH_3); 1.54 (1H, д, $J = 12.8$, 3- CH_2); 2.26 (1H, д, $J = 12.8$, 3- CH_2); 2.07 (2H, с, 2 CH_3 ацетон); 2.34 (1H, д, $J = 16.4$, 7- CH_2); 2.67 (1H, д, $J = 16.4$, 7- CH_2); 3.58 (3H, с, OCH_3); 5.90 (1H, с, 4-CH); 6.53 (1H, с, NH или OH); 6.88 (1H, д, $J = 9.2$, H-9); 8.08 (1H, д, $J = 9.2$, $J = 2.8$, H-10); 8.48 (1H, д, $J = 2.8$, 12-Н); 8.49 (1H, с, OH или NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 29.9 (CH₃); 30.5 (CH₃ ацетона); 31.3 (CH₃); 42.2 (3- CH_2); 45.5 (7- CH_2); 54.8 (OCH_3); 58.7 (C-3a); 71.8 (C-2); 81.3 (C-7a); 112.8 (C-12a); 114.6 (C-9); 116.9 (C-4); 122.4 (C-12); 127.0 (C-10); 137.4 (C-NO₂); 149.8 (C-5,8a); 163.2 (C-12b); 190.4 (C=O); 206.2 (C=O ацетона). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 357 $[\text{M}]^+$ (10), 194 (15), 151 (36), 139 (10), 123 (13), 117 (10), 115 (10), 91 (15), 79 (10), 77 (11), 69 (100), 67 (12), 55 (10), 53 (15), 41 (27), 39 (16). Найдено, %: С 60.24; Н 5.44; N 11.28. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5 \cdot 0.33 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Вычислено, %: С 60.58; Н 5.62; N 11.16.

Соединение 9f. Выход 95 мг (14%), желтые кристаллы, т. пл. 218–219 °С (EtOAc), R_f 0.31 (петролейный эфир – EtOAc, 2:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1315, 1326, 1594, 1620, 1651, 3163, 3366. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.50 (6H, уш. с, 3-(CH_3)₂); 2.14 (1H, д, $J = 13.2$, 4- CH_2); 2.42 (1H, д, $J = 13.2$, 4- CH_2); 3.65 (3H, с, OCH_3); 3.70 (3H, с, OCH_3); 5.62 (1H, с, 10-CH); 5.84 (1H, с, 7-CH); 6.65 (1H, д, $J = 9.2$, H-3'); 7.45 (2H, уш. с, NH₂); 7.97 (1H, д, $J = 9.2$, $J = 2.8$, H-4'), 8.25 (1H, д, $J = 2.4$, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.8; 31.4; 51.4; 55.5; 56.6; 63.6; 72.6; 102.6; 112.2; 114.5; 115.5; 126.1; 126.7; 137.1; 150.2; 154.3; 165.2; 175.4; 181.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): $[\text{M}]^+$ 371 (2), 208 (51), 193 (100), 165 (13), 137 (13), 133 (14). Найдено, %: С 61.16; Н 5.27; N 11.42. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 61.45; Н 5.70; N 11.31.

(3a*S,7a*R**)-5-Изопропил-2,2,7a-триметил-11-нитро-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3*H*)-он (6g) и 1-(2-амино-5-нитрофенил)-9-изопропил-3,3,6-триметил-2-азаспиро[4.5]дека-1,6,9-триен-8-он (9g).** Остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – ацетон, 5:1).

Соединение 6g. Выход 370 мг (50%, из соединения **1g**), 379 мг (51%, из соединения **1h**), желтые кристаллы, т. пл. 204 °С (с разл., ацетон), R_f 0.26 (петролейный эфир – ацетон, 5:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1317, 1324, 1616, 1637, 1664, 3057, 3091, 3115, 3147, 3234, 3283, 3332. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.86 (3H, д, $J = 6.8$, CHCH_3); 0.98 (3H, д, $J = 6.8$, CHCH_3); 1.29 (3H, с, 7a- CH_3); 1.47 (3H, с, 2- CH_3); 1.50 (3H, с, 2- CH_3); 1.96 (1H, д, $J = 13.6$, 3- CH_2); 2.29 (1H, д, $J = 13.6$, 3- CH_2); 2.67 (2H, с, 7- CH_2); 2.80 (1H, септ, $J = 6.8$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 5.72 (1H, уш. с, NH); 6.26 (1H, с, 4-CH); 6.64 (1H, д, $J = 9.2$, H-9); 8.04 (1H, д, $J = 9.2$, $J = 2.8$, H-10); 8.84 (1H, д, $J = 2.8$, H-12). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21.2; 21.7; 23.8; 26.1; 30.5; 31.3; 45.2; 47.9; 58.2; 58.5; 72.8; 113.0; 114.4; 124.3; 127.7; 138.5; 142.2; 143.6; 150.1; 163.7; 196.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 367 [$\text{M}]^+$ (51), 352 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$ (100), 324 (16), 296 (29), 242 (13). Найдено, %: C 68.39; H 6.93; N 11.37. $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 68.64; H 6.86; N 11.44.

Соединение 9g. Выход 150 мг (20%, из соединения **1g**), 120 мг (16%, из соединения **1h**), светло-желтые кристаллы, т. пл. 159–161 °С (EtOAc), R_f 0.34 (петролейный эфир – ацетон, 5:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1315, 1326, 1617, 1659, 2872, 2930, 2966, 3169, 3233, 3403. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.07 (3H, д, $J = 6.8$, CHCH_3); 1.11 (3H, д, $J = 6.8$, CHCH_3); 1.50 (3H, с, 3- CH_3); 1.56 (3H, с, 3- CH_3); 1.82 (3H, д, $J = 0.4$, 6- CH_3); 2.05 (1H, д, $J = 13.6$, 4- CH_2); 2.19 (1H, д, $J = 13.6$, 4- CH_2); 3.11 (1H, септ, $J = 6.8$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.32 (1H, д, $J = 0.8$, 10-CH); 6.68 (1H, д, $J = 9.2$, H-3'); 6.72 (1H, с, 7-CH); 7.53 (2H, уш. с, NH_2); 7.97 (1H, д, $J = 8.8$, $J = 2.0$, H-4'); 8.17 (1H, д, $J = 2.0$, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.9; 20.9; 22.1; 26.1; 30.9; 31.7; 49.1; 65.0; 72.7; 112.2; 115.5; 126.4; 126.9; 128.6; 137.0; 143.4; 143.8; 154.2; 158.0; 166.7; 184.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 367 [$\text{M}]^+$ (11), 218 (10), 204 (63), 189 (100), 175 (41), 163 (16), 161 (56), 149 (17), 147 (34), 133 (20), 121 (16), 117 (14), 115 (10), 104 (15), 91 (18), 77 (10), 41 (11). Найдено, %: C 68.33; H 6.71; N 11.55. $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 68.64; H 6.86; N 11.44.

(3a*S,7a*R**)-2,2,5,7a-Тетраметил-11-нитро-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3*H*)-он (6i) и (3a*S**,7a*R**)-2,2,4,7-тетраметил-11-нитро-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3*H*)-он (6i').** Кристаллизуют из EtOAc, получают 245 мг соединения **6i**. Остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 5:1 до 3:1), выделяют дополнительно 185 мг соединения **6i** и 40 мг смеси соединений **6i** и **6i'** (**6i:6i'** = 3:1 по данным спектроскопии ЯМР ^1H).

Соединение 6i. Выход 430 мг (63%), желтые кристаллы, т. пл. 290 °С (с разл.), R_f 0.26 (петролейный эфир – ацетон, 3:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1322, 1615, 1640, 1664, 3049, 3091, 3325. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.26 (3H, с, 7a- CH_3); 1.46 (3H, с, 2- CH_3); 1.48

(3H, с, 2- CH_3); 1.74 (3H, д, $J = 1.6$, 5- CH_3); 1.99 (1H, д, $J = 13.6$, 3- CH_2); 2.25 (1H, д, $J = 13.6$, 3- CH_2); 2.60 (1H, д, $J = 16.8$, 7- CH_2); 2.67 (1H, д, $J = 16.8$, 7- CH_2); 4.82 (1H, с, NH); 6.33 (1H, к, $J = 1.2$, H-4); 6.55 (1H, д, $J = 9.2$, H-9); 8.05 (1H, д, $J = 9.2$, $J = 2.4$, H-10); 8.81 (1H, д, $J = 2.4$, H-12). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.4; 24.1; 30.5; 31.3; 45.2; 47.8; 58.6; 59.1; 72.9; 113.6; 114.6; 124.2; 127.7; 133.8; 139.1; 144.9; 149.6; 163.3; 196.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 339 [$\text{M}]^+$ (63), 325 (21), 324 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$ (100), 296 (15), 284 (10), 256 (13), 242 (17). Найдено, %: C 67.15; H 6.11; N 12.45. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 67.24; H 6.24; N 12.38.

Соединение 6i'. R_f 0.20 (петролейный эфир – ацетон, 3:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.32 (3H, д, $J = 7.2$, 7- CH_3); 1.48 (3H, с, 2- CH_3); 1.54 (3H, с, 2- CH_3); 1.79 (3H, д, $J = 1.6$, 4- CH_3); 2.06 (1H, д, $J = 14.4$, 3- CH_2); 2.20 (1H, д, $J = 14.4$, 3- CH_2); 2.88 (1H, к, д, $J = 6.8$, $J = 2.4$, H-7); 3.81 (1H, д, $J = 2.4$, 7a-CH); 4.71 (1H, уш. с, NH); 5.85 (1H, д, $J = 1.2$, 5-CH); 6.55 (1H, д, $J = 9.2$, H-9); 8.06 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 2.8$, H-10); 8.64 (1H, д, $J = 2.8$, H-12). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 339 [$\text{M}]^+$ (79), 325 (21), 324 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$ (100), 296 (125), 282 (17).

(3a*S,7*S**,7a*R**)-2,2,5,7-Тетраметил-11-нитро-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3*H*)-он (6jA) и (3a*S**,7*R**,7a*R**)-2,2,5,7-тетраметил-11-нитро-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3*H*)-он (6jB).** Кристаллизуют из ацетона, получают 298 мг соединения **6jA**. Остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – ацетон, 5:1), выделяют 128 мг смеси соединений **6jA** и **6jB** (**6jA:6jB** = 1:1 по данным спектроскопии ЯМР ^1H).

Соединение 6jA. Выход 298 мг (44%), желтые кристаллы, т. пл. 294 °С (с разл.), R_f 0.45 (петролейный эфир – ацетон, 5:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1302, 1316, 1616, 1628, 1665, 3098, 3197, 3256, 3361. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.32 (3H, д, $J = 7.2$, 7- CH_3); 1.43 (3H, с, 2- CH_3); 1.50 (3H, с, 2- CH_3); 1.74 (3H, д, $J = 1.6$, 5- CH_3); 2.10 (1H, д, $J = 13.2$, 3- CH_2); 2.24 (1H, д, $J = 12.8$, 3- CH_2); 2.90 (1H, к, д, $J = 7.2$, $J = 2.4$, 7-CH); 3.74 (1H, т, $J = 2.0$, 7a-CH); 4.73 (1H, с, NH), 6.26 (1H, т, $J = 2.0$, 4-CH); 6.58 (1H, д, $J = 9.2$, H-9); 8.05 (1H, д, д, $J = 9.2$, $J = 2.8$, H-10); 8.77 (1H, д, $J = 2.8$, H-12). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 11.3; 15.9; 29.9; 31.2; 41.9; 48.9; 54.5; 64.2; 72.9; 114.4; 114.8; 124.0; 127.5; 135.0; 139.3; 141.4; 150.5; 164.4; 197.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 339 [$\text{M}]^+$ (82), 325 (20), 324 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$ (100), 296 (10), 282 (17), 204 (20). Найдено, %: C 66.98; H 6.41; N 12.63. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 67.24; H 6.24; N 12.38.

Соединение 6jB. R_f 0.40 (петролейный эфир – ацетон, 5:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.29 (3H, д, $J = 7.6$, 7- CH_3); 1.43 (3H, с, 2- CH_3); 1.50 (3H, с, 2- CH_3); 1.75 (3H, д, $J = 1.2$, 5- CH_3); 2.13 (1H, д, $J = 13.2$, 3- CH_2); 2.30 (1H, д, $J = 13.2$, 3- CH_2); 2.66 (1H, к, д, $J = 7.2$, $J = 2.0$, 7-CH); 3.77 (1H, уш. с, 7a-CH); 4.95 (1H, уш. с, NH), 6.29 (1H, уш. с, 4-CH); 6.61 (1H, д, $J = 9.2$, H-9); 8.02 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 2.8$, H-10); 8.78 (1H, д, $J = 2.8$, H-12). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 339 [$\text{M}]^+$ (100), 325 (18), 324 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$ (81), 296 (12), 282 (18), 204 (44), 177 (18), 161 (20), 135 (15).

Получение соединений 7a–g,i,j (общая методика). При 20–25 °С растворяют 305 мг (2 ммоль) 2-амино-4-хлорбензонитрила (**4**) в 2 мл 94% H₂SO₄. Полученный раствор охлаждают (5–10 °С) и при перемешивании по каплям добавляют смесь 2 ммоль соответствующего арена **1a–j** и 0.27 мл (3 ммоль) ИМА (**2**). Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч при 20–25 °С, выливают на смесь 15–20 г измельченного льда с 15 мл 25% водного раствора аммиака (контроль pH 7). Экстрагируют EtOAc (3 × 25 мл), объединенные экстракты промывают H₂O, сушат над Na₂SO₄. Растворитель упаривают при пониженном давлении. Остаток кристаллизуют и/или очищают колоночной хроматографией.

(6aR*,14aS*)-13,13-Диметил-9-хлор-6a,7,13,14-тетрагидробензо[а]пирроло[2,3-*m*]акридин-5(6H)-он (7a). Кристаллизуют из EtOAc, остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 10:1 до чистого EtOAc). Выход 360 мг (51%), кристаллы белого цвета, т. пл. 296–297.5 °С, R_f 0.65 (гексан–EtOAc, 1:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1607, 1674, 2881, 2917, 2980, 3335. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.42 (3H, с, 13-CH₃); 1.48 (3H, с, 13-CH₃); 2.06 (1H, д, *J* = 13.6, 14-CH₂); 2.12 (1H, д, *J* = 13.6, 14-CH₂); 2.80 (1H, д. д, *J* = 18.0, *J* = 2.8, 6-CH₂); 3.03 (1H, д. д, *J* = 18.0, *J* = 2.8, 6-CH₂); 3.97 (1H, уш. с, 6a-CH); 4.38 (1H, уш. с, NH); 6.42 (1H, д, *J* = 1.6, H-9); 6.68 (1H, д. д, *J* = 8.4, *J* = 2.0, H-11); 7.04 (1H, д, *J* = 8.0, H-1); 7.32 (1H, т. д, *J* = 7.6, *J* = 1.2, H-3); 7.43 (1H, т. д, *J* = 8.0, *J* = 1.2, H-2); 7.87 (1H, д, *J* = 8.0, H-12); 8.04 (1H, д. д, *J* = 7.6, *J* = 0.8 H-4). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 29.0; 32.1; 39.4; 47.7; 55.3; 57.5; 72.5; 113.5; 113.6; 116.4; 126.1; 127.2; 127.4; 128.0; 130.9; 133.9; 135.7; 143.6; 147.9; 164.8; 194.6. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 350 [M]⁺ (65), 349 (10), 337 (35), 336 (23), 335 [M–CH₃]⁺ (100), 294 (9). Найдено, %: C 71.79; H 5.40; N 8.00. C₂₁H₁₉ClN₂O. Вычислено, %: C 71.89; H 5.46; N 7.98.

(3aS*,7aR*)-2,2-Диметил-10-хлор-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3H)-он (7b). Остаток хроматографируют (элюент гексан–EtOAc, градиент от 10:1 до 1:2). Выход 250 мг (42%), кристаллы светло-желтого цвета, т. пл. 204–206 °С (EtOAc), R_f 0.11 (гексан–EtOAc, 4:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1610, 1683, 2928, 2968, 3240, 3359. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.40 (3H, с, 2-CH₃); 1.48 (3H, с, 2-CH₃); 2.04 (1H, д, *J* = 13.2, 3-CH₂); 2.19 (1H, д, *J* = 12.8, 3-CH₂); 2.57 (1H, д. д. д, *J* = 17.2, *J* = 2.4, *J* = 0.8, 7-CH₂); 2.75 (1H, д. д, *J* = 17.2, *J* = 2.8, 7-CH₂); 3.86 (1H, *J* = 2.4, 7a-CH); 4.61 (1H, уш. с, NH); 5.96 (1H, д. д, *J* = 10.0, *J* = 0.8, 5-CH); 6.58 (1H, д. д, *J* = 10.0, *J* = 2.0, 4-CH); 6.59 (1H, д, *J* = 1.6, H-9); 6.68 (1H, д. д, *J* = 8.4, *J* = 2.0, H-11); 7.79 (1H, д, *J* = 8.4, H-12). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 29.9; 31.2; 40.6; 49.1; 53.6; 58.2; 72.3; 113.5; 114.2; 118.5; 128.3 (2C); 138.3; 147.2; 148.3; 165.2; 195.5. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 300 [M]⁺ (86), 285 [M–CH₃]⁺ (100), 259 (13), 257 (23), 217 (27), 216 (14), 207 (38). Найдено, %: C 67.59; H 5.96; N 9.27. C₁₇H₁₇ClN₂O. Вычислено, %: C 67.88; H 5.70; N 9.31.

(3aS*,7aR*)-2,2,5-Триметил-10-хлор-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3H)-он (7c). Кристал-

лизуют из EtOAc, остаток хроматографируют (элюент гексан–EtOAc, градиент от 10:1 до чистого EtOAc). Выход 250 мг (40%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 215–217 °С, R_f 0.16 (гексан–EtOAc, 4:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1611, 1674, 2924, 2967, 3239, 3361. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.40 (3H, с, 2-CH₃); 1.47 (3H, с, 2-CH₃); 1.75 (3H, д, *J* = 1.2, 5-CH₃); 2.02 (1H, д, *J* = 12.8, 3-CH₂); 2.17 (1H, д, *J* = 12.8, 3-CH₂); 2.58 (1H, д. д, *J* = 17.2, *J* = 3.2, 7-CH₂); 2.75 (1H, д. д, *J* = 17.0, *J* = 2.8, 7-CH₂); 3.82 (1H, к, *J* = 2.8, 7a-H); 4.64 (1H, уш. с, NH); 6.34–6.36 (1H, м, H-4); 6.60 (1H, д, *J* = 2.0, H-9); 6.67 (1H, д. д, *J* = 8.4, *J* = 2.0, H-11); 7.79 (1H, д, *J* = 8.4, H-12). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 15.8; 29.9; 31.2; 40.6; 49.1; 53.8; 58.5; 72.1; 113.3; 114.2; 118.3; 128.4; 134.8; 138.3; 143.0; 147.4; 165.9; 195.9. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 314 [M]⁺ (98), 299 [M–CH₃]⁺ (100), 271 (21), 217 (22), 195 (14), 193 (38). Найдено, %: C 68.38; H 5.95; N 8.91. C₁₈H₁₉ClN₂O. Вычислено, %: C 68.68; H 6.08; N 8.90.

(3aS*,7aR*)-5-Бром-2,2-диметил-10-хлор-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3H)-он (7d). Метод II. При 20–25 °С растворяют 305 мг (2 ммоль) 2-амино-4-хлорбензонитрила (**4**) в 2 мл 94% H₂SO₄. К полученному раствору нитрила при охлаждении (5–10 °С) и перемешивании медленно по каплям добавляют 518 мг (2 ммоль) 1-(3-бром-4-метоксифенил)-2-метилпропан-1-ола (**10**) в 0.5 мл CH₂Cl₂. Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч при 20–25 °С, далее обрабатывают по общей методике. Кристаллизуют из EtOAc, остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 10:1 до 1:1). Выход 90 мг (12%, общая методика), 420 мг (56%, метод II), светло-желтые кристаллы, т. пл. 245.5–247 °С, R_f 0.20 (гексан–EtOAc, 4:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1610, 1683, 3321. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.31 (3H, с, 2-CH₃); 1.36 (3H, с, 2-CH₃); 2.03 (1H, д, *J* = 13.2, 3-CH₂); 2.20 (1H, д, *J* = 13.2, 3-CH₂); 2.76 (1H, д. д, *J* = 16.8, *J* = 3.2, 7-CH₂); 3.02 (1H, д. д, *J* = 16.8, *J* = 2.8, 7-CH₂); 3.79 (1H, к, *J* = 2.4, 7a-CH); 6.62 (1H, д. д, *J* = 8.4, *J* = 2.0, H-11); 6.70 (1H, д, *J* = 2.0, 4-CH); 6.86 (1H, с, NH); 7.18 (1H, д, *J* = 1.6, H-9); 7.62 (1H, д, *J* = 8.4, H-12). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 29.5; 30.9; 40.0; 47.5; 55.8; 57.0; 71.9; 113.0; 113.6; 116.4; 122.2; 128.0; 136.4; 148.1; 148.2; 163.2; 188.1. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 378 [M]⁺ (74), 363 [M–CH₃]⁺ (40), 299 [M–⁷⁹Br]⁺ (39), 229 (13), 226 (13), 217 (40), 215 (17), 193 (100), 152 (35), 148 (22), 147 (27), 119 (22). Найдено, %: C 53.68; H 4.41; Br 21.06; Cl 9.35; N 7.28. C₁₇H₁₆BrClN₂O. Вычислено, %: C 53.78; H 4.25; Br 21.04; Cl 9.34; N 7.38.

(3aS*,7aR*)-2,2-Диметил-4,5-диметокси-10-хлор-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3H)-он (7e). Остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 6:1 до чистого EtOAc). Выход 390 мг (54%), белые кристаллы, т. пл. 168–169.5 °С (EtOAc), R_f 0.34 (гексан–EtOAc, 1:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1602, 1627, 1662, 2927, 2967, 3064, 3232, 3319, 3334. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.39 (3H, с, 2-CH₃); 1.43 (3H, с, 2-CH₃); 2.01 (1H, д, *J* = 13.6, 3-CH₂); 2.13 (1H, д, *J* = 13.6, 3-CH₂); 2.53 (1H, д. д, *J* = 17.2, *J* = 2.8, 7-CH₂); 2.74 (1H, д. д, *J* = 17.2, *J* = 2.8, 7-CH₂); 3.60 (3H, с,

OCH₃); 3.73 (1H, т, $J = 2.8$, 7a-CH); 3.94 (3H, с, OCH₃); 4.51 (1H, уш. с, NH); 6.58 (1H, д, $J = 2.0$, H-9); 6.65 (1H, д. д, $J = 8.4$, $J = 2.0$, H-11); 7.66 (1H, д, $J = 8.4$, H-12). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 28.6; 31.8; 40.1; 48.0; 57.0; 57.9; 60.9; 61.0; 73.1; 113.8; 114.2; 118.3; 128.3; 135.9; 137.9; 146.9; 162.6; 163.3; 192.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 360 [M]⁺ (96), 345 [M-CH₃]⁺ (80), 217 (14), 208 (13), 195 (24), 194 (14), 193 (100), 168 (18). Найдено, %: С 63.48; Н 5.61; N 7.45. C₁₉H₂₁ClN₂O₃. Вычислено, %: С 63.24; Н 5.87; N 7.76.

(3aR*,7aS*)-7a-Гидрокси-2,2-диметил-5-метоксин-10-хлор-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3*H*)-он (7f). Остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 5:1 до чистого EtOAc). Выход 260 мг (38%), светло-розовые кристаллы, т. пл. 186 °С (с разл., EtOAc), R_f 0.24 (гексан–EtOAc, 1:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1602, 1621, 1685, 2935, 2969, 3050, 3364. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.26 (3H, с, 2-CH₃); 1.28 (3H, с, 2-CH₃); 1.48 (1H, д, $J = 12.8$, 3-CH₂); 2.21 (1H, д, $J = 12.4$, 3-CH₂); 2.31 (1H, д, $J = 16.0$, 7-CH₂); 2.70 (1H, д, $J = 16.0$, 7-CH₂); 3.56 (3H, с, OCH₃); 5.88 (1H, с, 4-CH); 6.16 (1H, с, OH); 6.67 (1H, д. д, $J = 8.4$, $J = 2.0$, H-11); 6.80 (1H, д, $J = 2.0$, H-9); 7.31 (1H, с, NH); 7.62 (1H, д, $J = 8.0$, H-12). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 30.1 (CH₃); 31.6 (2-CH₃); 42.2 (3-CH₂); 45.9 (7-CH₂); 54.7 (OCH₃); 59.0 (C-3a); 71.4 (C-2); 81.4 (C-7a); 112.6 (C-12a); 113.7 (C-9); 116.9 (C-11); 117.9 (C-4); 127.8 (C-12); 135.9 (C-10); 146.0 (C-8a); 149.6 (C-5); 164.3 (C-12b); 191.0 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 346 [M]⁺ (23), 331 [M-CH₃]⁺ (15), 328 [M-H₂O]⁺ (14), 286 (26), 271 (17), 243 (15), 217 (18), 194 (29), 179 (30), 153 (22), 151 (99), 69 (100). Найдено, %: С 62.42; Н 5.31; N 7.78. C₁₈H₁₉ClN₂O₃. Вычислено, %: С 62.34; Н 5.52; N 8.08.

(3aS*,7aR*)-5-Изопропил-2,2,7a-триметил-10-хлор-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3*H*)-он (7g). Остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 15:1 до 1:1). Выход 356 мг (50%), из соединения **1g**), 440 мг (62%), из соединения **1h**), бесцветные кристаллы, т. пл. 188.0–188.8 °С (ацетон), R_f 0.31 (гексан–EtOAc, 4:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1607, 1671, 2872, 2931, 2966, 3359. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 0.87 (3H, д, $J = 6.8$, CH(CH₃)₂); 0.97 (3H, д, $J = 6.8$, CH(CH₃)₂); 1.22 (3H, с, 7a-CH₃); 1.43 (3H, с, 2-CH₃); 1.46 (3H, с, 2-CH₃); 1.87 (1H, д, $J = 13.6$, 3-CH₂); 2.20 (1H, д, $J = 13.6$, 3-CH₂); 2.53 (1H, д, $J = 16.8$, 7-CH₂); 2.60 (1H, д, $J = 16.8$, 7-CH₂); 2.81 (1H, септ. д, $J = 6.8$, $J = 0.8$, CH(CH₃)₂); 4.44 (1H, уш. с, NH); 6.24 (1H, д, $J = 0.8$, 4-CH); 6.55 (1H, д, $J = 2.0$, H-9); 6.65 (1H, д. д, $J = 8.4$, $J = 1.6$, H-11); 7.82 (1H, д, $J = 8.4$, H-12). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 21.4; 21.7; 23.4; 26.1; 30.5; 31.5; 45.5; 48.5; 57.9; 58.5; 72.1; 112.8; 114.3; 118.0; 128.3; 138.1; 142.4; 143.2; 146.3; 164.9; 196.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 356 [M]⁺ (65), 341 [M-CH₃]⁺ (100), 313 (20), 285 (15), 273 (18), 258 (17), 231 (22). Найдено, %: С 70.92; Н 6.95; N 7.79. C₂₁H₂₅ClN₂O. Вычислено, %: С 70.67; Н 7.06; N 7.85.

(3aS*,7aR*)-2,2,5,7a-Тетраметил-10-хлор-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3*H*)-он (7i) и (3aS*,7S*,7aR*)-2,2,4,7-тетраметил-10-хлор-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3*H*)-он (7i'). Смесь

разделяют колоночной хроматографией (элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 15:1 до 1:1). Получают 301 мг соединения **7i** и 60 мг смеси соединений **7i** и **7i'** (**7i** : **7i'** = 3:1 по данным спектроскопии ЯМР ¹H).

Соединение 7i. Выход 301 мг (46%), белые кристаллы, т. пл. 263–264 °С (EtOAc), R_f 0.25 (гексан–EtOAc, 4:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1620, 1657, 2935, 2967, 3299. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.22 (3H, с, 7a-CH₃); 1.43 (3H, с, 2-CH₃); 1.46 (3H, с, 2-CH₃); 1.73 (3H, д, $J = 1.2$, 5-CH₃); 1.93 (1H, д, $J = 13.6$, 3-CH₂); 2.20 (1H, д, $J = 13.6$, 3-CH₂); 2.52 (1H, д, $J = 16.8$, 7-CH₂); 2.60 (1H, д, $J = 16.8$, 7-CH₂); 4.20 (1H, уш. с, NH); 6.32 (1H, к, $J = 1.2$, 4-CH); 6.54 (1H, д, $J = 2.0$, H-9); 6.67 (1H, д. д, $J = 8.4$, $J = 1.6$, H-11); 7.83 (1H, д, $J = 8.4$, H-12). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 15.5; 23.6; 30.5; 31.5; 45.2; 48.0; 58.5; 58.7; 72.2; 112.8; 114.5; 118.2; 128.5; 133.5; 138.4; 145.1; 146.2; 164.8; 197.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 328 [M]⁺ (69), 313 [M-CH₃]⁺ (100), 285 (15), 273 (13), 245 (14), 231 (22). Найдено, %: С 69.25; Н 6.61; N 8.51. C₁₉H₂₁ClN₂O. Вычислено, %: С 69.40; Н 6.44; N 8.52.

Соединение 7i'. R_f 0.25 (гексан–EtOAc, 4:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.28 (3H, д, $J = 7.2$, 7-CH₃); 1.42 (3H, с, 2-CH₃); 1.49 (3H, с, 2-CH₃); 1.79 (3H, д, $J = 1.6$, 4-CH₃); 2.00 (1H, д, $J = 14.0$, 3-CH₂); 2.16 (1H, д, $J = 14.0$, 3-CH₂); 2.82 (1H, к. д, $J = 6.8$, $J = 2.4$, H-7); 3.74 (1H, д, $J = 2.4$, 7a-CH); 4.29 (1H, уш. с, NH); 5.82 (1H, д, $J = 1.2$, 5-CH); 6.58 (1H, д, $J = 1.6$, H-9); 6.67 (1H, д. д, $J = 8.4$, $J = 1.6$, H-11); 7.63 (1H, д, $J = 8.4$, H-12). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 328 [M]⁺ (78), 314 (20), 313 [M-CH₃]⁺ (100), 285 (10), 271 (19).

(3aS*,7S*,7aR*)-2,2,5,7-Тетраметил-10-хлор-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3*H*)-он (7jA) и (3aS*,7R*,7aR*)-2,2,5,7-тетраметил-10-хлор-2,7,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(3*H*)-он (7jB). Смесь разделяют колоночной хроматографией (элюент петролейный эфир – EtOAc, градиент от 12:1 до чистого EtOAc). Получают 239 мг соединения **7jA** и 57 мг смеси соединений **7jA** и **7jB** (**7jA**:**7jB** = 1:2 по данным спектроскопии ЯМР ¹H).

Соединение 7jA. Выход 239 мг (36%), белые кристаллы, т. пл. 242.5–244.0 °С (EtOAc), R_f 0.20, в УФ свете – голубого цвета (гексан–EtOAc, 4:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1481, 1608, 1675, 2925, 2970, 3064, 3366, 3368. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.27 (3H, д, $J = 7.2$, 7-CH₃); 1.39 (3H, с, 2-CH₃); 1.46 (3H, с, 2-CH₃); 1.73 (3H, д, $J = 1.2$, 5-CH₃); 2.05 (1H, д, $J = 12.8$, 3-CH₂); 2.18 (1H, д, $J = 12.8$, 3-CH₂); 2.82 (1H, к. д, $J = 6.8$, $J = 2.0$, 7-CH); 3.63 (1H, т, $J = 1.6$, 7a-CH); 4.20 (1H, уш. с, NH); 6.27 (1H, т, $J = 1.6$, 4-CH); 6.58 (1H, д, $J = 1.6$, H-9); 6.67 (1H, д. д, $J = 8.4$, $J = 1.6$, H-11); 7.76 (1H, д, $J = 8.4$, H-12). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 11.4; 16.0; 30.0; 31.3; 42.1; 49.0; 54.8; 64.2; 72.1; 114.1; 114.4; 118.5; 128.3; 134.5; 138.1; 141.8; 147.1; 165.7; 198.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 328 [M]⁺ (93), 313 [M-CH₃]⁺ (100), 299 (10), 285 (13), 273 (14), 271 (20), 217 (18), 195 (12), 193 (31). Найдено, %: С 69.52; Н 6.51; Cl 10.70; N 8.58. C₁₉H₂₁ClN₂O. Вычислено, %: С 69.40; Н 6.44; Cl 10.78; N 8.52.

Соединение 7jB. R_f 0.17, в УФ свете – розового цвета (гексан–EtOAc, 4:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.

(*J*, Гц): 1.26 (3H, д, д, *J* = 8.0, *J* = 2.4, 7-CH₃); 1.41 (3H, с, 2-CH₃); 1.48 (3H, с, 2-CH₃); 1.75 (3H, д, *J* = 1.6, 5-CH₃); 2.08 (1H, д, *J* = 13.2, 3-CH₂); 2.25 (1H, д, д, *J* = 12.8, *J* = 2.0, 3-CH₂); 2.55 (1H, к, д, *J* = 7.6, *J* = 2.4, 7-CH); 3.67 (1H, уш. с, 7a-CH); 4.27 (1H, уш. с, NH); 6.28–6.30 (1H, м, 4-CH); 6.55 (1H, д, *J* = 2.0, H-9); 6.64–6.68 (1H, м, H-11); 7.81 (1H, д, *J* = 8.0, H-12). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 328 [M]⁺ (100), 313 [M–CH₃]⁺ (89), 285 (13), 273 (16), 271 (17), 217 (18), 195 (19), 193 (51).

Получение соединений 8a–g,i,j (общая методика). Растворяют 238 мг (2 ммоль) 2-амино-3-пиридинкарбонитрила (**5**) в 0.3 мл CH₂Cl₂, добавляют 2 мл 94% H₂SO₄ и перемешивают в течение 5 мин при 20–25 °С. Полученный раствор нитрила охлаждают (5–10 °С) и при перемешивании по каплям добавляют смесь 2 ммоль соответствующего арена **1a–j** и 0.23 мл (2.5 ммоль) ИМА (**2**). Реакционную смесь перемешивают в течение 25 мин при 20–25 °С, выливают на смесь 15–20 г измельченного льда с 15 мл 25% водного раствора аммиака (контроль pH 7). Экстрагируют EtOAc (3 × 25 мл), объединенные экстракты промывают H₂O, сушат над Na₂SO₄. Растворитель упаривают при пониженном давлении. Остаток кристаллизуют и/или очищают колоночной хроматографией.

(3aR*,14aS*)-13,13-Диметил-6a,7,13,14-тетрагидро-нафто[2,1-*b*]пирроло[3,2-*c*][1,8]нафтиридин-5(6H)-он (8a). Остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – ацетон, градиент от 5:1 до 3:1). Выход 265 мг (56%), белые кристаллы, т. пл. 269.2–270.1 °С (ацетон), *R*_f 0.47 (петролейный эфир – ацетон, 1:1). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 1608, 1633, 1681, 1689, 3072, 3099, 3221. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.42 (3H, с, 13-CH₃); 1.47 (3H, с, 13-CH₃); 2.05 (1H, д, *J* = 13.2, 14-CH₂); 2.11 (1H, д, *J* = 13.2, 14-CH₂); 2.84 (1H, д, д, *J* = 18.0, *J* = 2.8, 6-CH₂); 3.01 (1H, д, д, *J* = 18.0, *J* = 3.2, 6-CH₂); 4.01 (1H, т, *J* = 3.0, 6a-CH); 5.61 (1H, уш. с, NH); 6.66 (1H, д, д, *J* = 7.6, *J* = 4.8, H-10); 7.01 (1H, д, д, *J* = 8.0, *J* = 1.2, H-1); 7.29 (1H, т, д, *J* = 7.6, *J* = 1.2, H-3); 7.40 (1H, т, д, *J* = 7.6, *J* = 1.2, H-2); 8.03 (1H, д, д, д, *J* = 7.6, *J* = 1.6, *J* = 0.4, H-4); 8.03 (1H, д, д, *J* = 4.8, *J* = 2.0, H-9); 8.16 (1H, д, д, д, *J* = 7.6, *J* = 2.0, *J* = 0.4, H-11). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 29.3; 32.4; 40.1; 48.4; 56.2; 57.7; 73.8; 111.0; 114.6; 127.4; 127.7 (2С); 131.2; 134.2; 135.2; 143.1; 151.5; 156.9; 165.8; 194.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 317 [M]⁺ (80), 302 [M–CH₃]⁺ (100), 261 (13), 231 (15), 160 (10). Найдено, %: С 75.45; Н 6.02; N 13.26. C₂₀H₁₉N₃O. Вычислено, %: С 75.69; Н 6.03; N 13.24.

(3aS*,7aR*)-2,2-Диметил-2,7,7a,8-тетрагидробензо[*b*]пирроло[3,2-*c*][1,8]нафтиридин-6(3H)-он (8b). Остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – ацетон, градиент от 5:1 до 3:1). Выход 160 мг (40%), белые кристаллы, т. пл. 206.2–206.9 °С (ацетон), *R*_f 0.13 (петролейный эфир – ацетон, 3:1). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 1606, 1628, 1684, 2863, 2929, 2965, 3022. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.41 (3H, с, 2-CH₃); 1.49 (3H, с, 2-CH₃); 2.06 (1H, д, *J* = 13.2, 3-CH₂); 2.21 (1H, д, *J* = 12.8, 3-CH₂); 2.66 (1H, д, д, *J* = 17.2, *J* = 3.2, 7-CH₂); 2.76 (1H, д, д, *J* = 17.2, *J* = 2.8, 7-CH₂); 3.93 (1H, к, *J* = 2.8, 7a-CH); 5.91 (1H, с, NH); 5.99 (1H, д, *J* = 10.1, 5-CH);

6.58 (1H, д, д, *J* = 10.4, *J* = 2.2, 4-CH); 6.69 (1H, д, д, *J* = 7.6, *J* = 5.2, H-11); 8.13 (1H, д, д, *J* = 7.6, *J* = 2.0, H-12); 8.17 (1H, д, д, *J* = 4.8, *J* = 2.0, H-10). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 29.8; 31.1; 40.2; 48.9; 53.4; 57.2; 73.0; 110.1; 114.3; 128.7; 135.4; 147.5; 152.1; 157.1; 165.4; 194.7. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 267 [M]⁺ (100), 252 [M–CH₃]⁺ (80), 219 (32). Найдено, %: С 71.34; Н 6.43; N 15.66. C₁₆H₁₇N₃O. Вычислено, %: С 71.89; Н 6.41; N 15.72.

(3aS*,7aR*)-2,2,5-Триметил-2,7,7a,8-тетрагидробензо[*b*]пирроло[3,2-*c*][1,8]нафтиридин-6(3H)-он (8с). Остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – ацетон, 5:1). Выход 170 мг (40%), светло-розовые кристаллы, т. пл. 204–204.5 °С (ацетон), *R*_f 0.13 (петролейный эфир – ацетон, 3:1). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 1605, 1625, 1678, 2864, 2926, 2967, 3022, 3073, 3099, 3228. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.40 (3H, с, 2-CH₃); 1.47 (3H, с, 2-CH₃); 1.76 (3H, д, *J* = 1.6, 5-CH₃); 2.03 (1H, д, *J* = 12.8, 3-CH₂); 2.18 (1H, д, *J* = 12.8, 3-CH₂); 2.63 (1H, д, д, *J* = 17.2, *J* = 3.2, 7-CH₂); 2.77 (1H, д, д, *J* = 17.2, *J* = 2.8, 7-CH₂); 3.88 (1H, к, *J* = 2.8, 7a-CH); 5.13 (1H, с, NH); 6.31–6.34 (1H, м, 4-CH); 6.68 (1H, д, д, *J* = 7.6, *J* = 4.8, H-11); 8.10 (1H, д, д, д, *J* = 7.6, *J* = 1.6, *J* = 0.4, H-12); 8.14 (1H, д, д, *J* = 4.8, *J* = 1.6, H-10). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 15.9; 29.9; 31.3; 40.5; 49.1; 53.9; 57.7; 73.0; 110.3; 114.4; 135.2 (2С); 142.6; 152.1; 157.0; 165.8; 195.1. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 281 [M]⁺ (100), 266 [M–CH₃]⁺ (76), 238 (50), 197 (17), 184 (20), 160 (39), 147 (25), 119 (15), 91 (10). Найдено, %: С 72.41; Н 6.58; N 14.82. C₁₇H₁₉N₃O. Вычислено, %: С 72.57; Н 6.81; N 14.94.

(3aS*,7aR*)-5-Бром-2,2-диметил-2,7,7a,8-тетрагидробензо[*b*]пирроло[3,2-*c*][1,8]нафтиридин-6(3H)-он (8d). Метод III. Растворяют 238 мг (2 ммоль) 2-амино-3-пиридинкарбонитрила (**5**) в 0.3 мл CH₂Cl₂, добавляют 2 мл 94% H₂SO₄ и перемешивают в течение 5 мин при 20–25 °С. К полученному раствору нитрила при охлаждении (5–10 °С) и перемешивании медленно по каплям добавляют 518 мг (2 ммоль) 1-(3-бром-4-метоксифенил)-2-метилпропан-1-ола (**10**) в 0.5 мл CH₂Cl₂. Реакционную смесь перемешивают в течение 25 мин при 20–25 °С, далее обрабатывают по общей методике. Остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир–EtOAc, 1:1). Выход 69 мг (10%, общая методика), 317 мг (46%, метод III), светло-желтые кристаллы, т. пл. 200 °С (с разл., ацетон), *R*_f 0.13 (петролейный эфир – EtOAc, 1:1). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 1602, 1626, 1704, 1714, 2863, 2896, 2933, 2957, 3025, 3066, 3093, 3260. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.42 (3H, с, 2-CH₃); 1.49 (3H, с, 2-CH₃); 2.05 (1H, д, *J* = 13.2, 3-CH₂); 2.28 (1H, д, *J* = 13.2, 3-CH₂); 2.87 (1H, д, д, *J* = 17.2, *J* = 2.8, 7-CH₂); 2.91 (1H, д, д, *J* = 17.4, *J* = 2.8, 7-CH₂); 3.93 (1H, к, *J* = 2.8, 7a-CH); 5.77 (1H, уш. с, NH); 6.73 (1H, д, д, *J* = 7.6, *J* = 4.8, H-11); 7.02 (1H, д, *J* = 2.0, 4-CH); 8.12 (1H, д, д, *J* = 7.6, *J* = 1.6, H-12); 8.19 (1H, д, д, *J* = 4.8, *J* = 1.6, H-10). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 29.8; 31.1; 40.5; 48.3; 56.5; 57.3; 73.3; 110.2; 114.8; 123.4; 135.4; 147.5; 152.2; 156.9; 164.0; 187.1. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 345 [M]⁺ (100), 330 [M–CH₃]⁺ (33), 302 (28), 266 [M–⁷⁹Br]⁺ (43), 250 (24), 226 (23), 224 (32), 222 (23), 211 (16), 184 (45), 182 (26), 181 (20), 160 (98), 147 (27), 120 (37), 119 (41).

Найдено, %: С 55.53; Н 4.57; N 12.09. $C_{16}H_{16}BrN_3O$. Вычислено, %: С 55.51; Н 4.66; N 12.14.

(3aS*,7aR*)-2,2-Диметил-4,5-диметокси-2,7,7a,8-тетрагидробензо[b]пирроло[3,2-с][1,8]нафтиридин-6(3H)-он (8e). Остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – ацетон, 5:1). Выход 300 мг (46%), светло-кремовые кристаллы, т. пл. 197.9–198.5 °С (ацетон), R_f 0.11 (петролейный эфир – ацетон, 5:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1609, 1639, 1668, 1668, 2868, 2935, 2965, 3073, 3097, 3228. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.40 (3H, с, 2-CH₃); 1.44 (3H, с, 2-CH₃); 2.03 (1H, д, J = 13.6, 3-CH₂); 2.15 (1H, д, J = 13.6, 3-CH₂); 2.63 (1H, д, J = 17.2, J = 3.2, 7-CH₂); 2.75 (1H, д, J = 17.2, J = 3.2, 7-CH₂); 3.59 (3H, с, OCH₃); 3.79 (1H, т, J = 3.2, 7a-CH); 3.94 (3H, с, OCH₃); 6.10 (1H, с, NH); 6.65 (1H, д, J = 7.6, J = 4.8, H-11); 8.00 (1H, д, J = 7.6, J = 2.0, H-12); 8.14 (1H, д, J = 5.2, J = 2.0, H-10). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 28.6; 31.7; 39.6; 47.7; 55.8; 57.7; 60.9 (2C); 73.7; 111.0; 113.9; 134.8; 135.9; 151.3; 156.8; 161.9; 163.0; 191.4. Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 327 [M]⁺ (100), 312 [M-CH₃]⁺ (65), 284 (17), 256 (11), 208 (42), 198 (11), 193 (41), 184 (21), 165 (10), 160 (92). Найдено, %: С 65.74; Н 6.16; N 12.73. $C_{18}H_{21}N_3O_3$. Вычислено, %: С 66.04; Н 6.47; N 12.84.

Сольват (3aR*,7aS*)-7a-Гидрокси-2,2-диметил-5-метокси-2,7,7a,8-тетрагидробензо[b]пирроло[3,2-с][1,8]нафтиридин-6(3H)-она с ацетоном (8f). После нейтрализации реакционной смеси до pH 7 добавляют небольшое количество CH₂Cl₂, образующийся осадок отфильтровывают. Маточный раствор упаривают, полученный остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – ацетон, градиент от 3:1 до 1:1). Выход 340 мг (46%), белые кристаллы, т. пл. 178 °С (с разл., ацетон), R_f 0.32 (петролейный эфир – ацетон, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1604, 1622, 1635, 1697, 2839, 2868, 2967, 3074, 3101, 3220, 3330. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.35 (3H, с, 2-CH₃); 1.36 (3H, с, 2-CH₃); 1.81 (1H, д, J = 12.8, 3-CH₂); 2.59 (1H, д, J = 12.8, 3-CH₂); 2.07 (6H, с, 2CH₃ ацетон); 2.72 (1H, д, J = 16.8, 7-CH₂); 2.96 (1H, д, J = 16.4, 7-CH₂); 3.37 (3H, с, OCH₃); 5.59 (1H, с, 4-CH); 6.03 (1H, уш. с, OH); 6.69 (1H, д, J = 7.6, J = 4.8, H-11); 7.56 (1H, с, NH); 7.97 (1H, д, J = 4.8, J = 1.6, H-12); 8.11 (1H, д, J = 7.6, J = 1.6, H-10). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.0 (CH₃); 30.8 (CH₃ ацетона); 31.1 (CH₃); 44.8 (3-CH₂); 47.9 (7-CH₂); 54.7 (OCH₃); 58.7 (3a-C); 72.2 (2-C); 81.6 (7a-C); 110.0 (C-12a); 113.5 (C-11); 117.5 (4-C); 133.9 (C-12); 149.8 (5-C); 151.3 (C-10); 155.6 (C-8a); 164.5 (C-12b); 190.2 (C=O); 206.2 (C=O ацетона). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 313 [M]⁺ (48), 298 [M-CH₃]⁺ (41), 296 (14), 270 (11), 266 (23), 243 (15), 228 (28), 212 (16), 200 (15), 194 (100). Найдено, %: С 64.33; Н 6.98; N 11.47. $C_{17}H_{19}N_3O_3 \cdot (CH_3)_2CO$. Вычислено, %: С 64.67; Н 6.78; N 11.31.

(3aS*,7aR*)-5-Изопропил-2,2,7a-триметил-2,7,7a,8-тетрагидробензо[b]пирроло[3,2-с][1,8]нафтиридин-6(3H)-он (8g). Остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – ацетон, 3:1). Выход 323 мг (50%, из соединения **1g**), 297 мг (46%, из соединения **1h**), бесцветные кристаллы, т. пл. 213–214 °С (ацетон),

R_f 0.39 (петролейный эфир – ацетон, 3:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1605, 1624, 1678, 2872, 2933, 2965, 3018, 3074, 3098, 3219. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.88 (3H, д, J = 6.8, CH(CH₃)₂); 0.96 (3H, д, J = 6.8, CH(CH₃)₂); 1.22 (3H, с, 7a-CH₃); 1.44 (3H, с, 2-CH₃); 1.46 (3H, с, 2-CH₃); 1.90 (1H, д, J = 13.6, 3-CH₂); 2.23 (1H, д, J = 13.2, 3-CH₂); 2.56 (1H, д, J = 16.8, 7-CH₂); 2.63 (1H, д, J = 16.8, 7-CH₂); 2.82 (1H, септ. д, J = 6.8, J = 1.2, CH(CH₃)₂); 5.71 (1H, с, NH); 6.21 (1H, д, J = 0.8, 4-CH); 6.67 (1H, д, J = 7.6, J = 4.8, H-11); 8.15 (1H, д, J = 8.0, J = 1.6, H-12); 8.16 (1H, д, J = 4.8, J = 1.6, H-10). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21.4; 21.7; 23.9; 26.0; 30.5; 31.4; 45.3; 48.1; 57.1; 58.5; 72.8; 109.3; 113.8; 135.2; 141.6; 143.7; 152.2; 156.2; 165.1; 195.7. Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 323 [M]⁺ (57), 308 [M-CH₃]⁺ (100), 280 (39), 252 (73), 239 (10), 225 (18), 198 (25). Найдено, %: С 74.13; Н 7.83; N 13.13. $C_{20}H_{25}N_3O$. Вычислено, %: С 74.27; Н 7.79; N 12.99.

(3aS*,7aR*)-2,2,5,7a-Тетраметил-2,7,7a,8-тетрагидробензо[b]пирроло[3,2-с][1,8]нафтиридин-6(3H)-он (8i) и (3aS*,7S*,7aR*)-2,2,4,7-тетраметил-2,7,7a,8-тетрагидробензо[b]пирроло[3,2-с][1,8]нафтиридин-6(3H)-он (8i'). Кристаллизуют из EtOAc, получают 284 мг соединения **8i**, остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – ацетон, градиент от 5:1 до 3:1). Выделяют еще 70 мг соединения **8i** и 11 мг смеси соединений **8i** и **8i'** (**8i** : **8i'** = 3:1 по данным спектроскопии ЯМР 1H).

Соединение 8i. Выход 354 мг (60%), белые кристаллы, т. пл. 245–246 °С, R_f 0.15 (петролейный эфир – ацетон, 5:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1606, 1625, 1682, 2867, 2929, 2962, 3023, 3077, 3099, 3211. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.22 (3H, с, 7a-CH₃); 1.43 (3H, с, 2-CH₃); 1.46 (3H, с, 2-CH₃); 1.73 (3H, д, J = 1.6, 5-CH₃); 1.94 (1H, д, J = 13.6, 3-CH₂); 2.22 (1H, д, J = 13.6, 3-CH₂); 2.56 (1H, д, J = 16.8, 7-CH₂); 2.64 (1H, д, J = 16.8, 7-CH₂); 5.99 (1H, с, NH); 6.32 (1H, к, J = 1.6, 4-CH); 6.67 (1H, д, J = 7.6, J = 4.8, H-12); 8.12 (1H, д, J = 7.6, J = 2.0, H-11); 8.18 (1H, д, J = 4.8, J = 2.0, H-10). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.4; 23.9; 30.4; 31.4; 44.9; 47.5; 57.5; 58.7; 72.8; 109.5; 113.8; 133.7; 135.1; 144.6; 152.1; 156.3; 164.8; 196.5. Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 295 [M]⁺ (56), 280 [M-CH₃]⁺ (100), 252 (61), 236 (11), 224 (10), 211 (25), 197 (27), 161 (13), 103 (11), 91 (13). Найдено, %: С 73.21; Н 7.29; N 14.55. $C_{18}H_{21}N_3O$. Вычислено, %: С 73.19; Н 7.17; N 14.23.

Соединение 8i'. R_f 0.10 (петролейный эфир – ацетон, 5:1). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.30 (3H, д, J = 7.2, 7-CH₃); 1.44 (3H, с, 2-CH₃); 1.50 (3H, с, 2-CH₃); 1.78 (3H, д, J = 1.2, 4-CH₃); 2.02 (1H, д, J = 14.4, 3-CH₂); 2.19 (1H, д, J = 14.0, 3-CH₂); 2.81 (1H, к, д, J = 7.2, J = 2.4, H-7); 3.80 (1H, д, J = 2.8, 7a-CH); 5.05 (1H, уш. с, NH); 5.85 (1H, д, J = 1.2, 5-CH); 6.66 (1H, д, J = 7.6, J = 5.2, H-12); 7.96 (1H, д, J = 7.2, J = 1.6, H-11); 8.11 (1H, д, J = 4.8, J = 2.0, H-10). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 295 [M]⁺ (100), 280 [M-CH₃]⁺ (96), 252 (32), 238 (25), 224 (14), 210 (14), 198 (31), 197 (37), 195 (21).

(3aS*,7S*,7aR*)-2,2,5,7-Тетраметил-2,7,7a,8-тетрагидробензо[b]пирроло[3,2-с][1,8]нафтиридин-6(3H)-он (8jA) и (3aS*,7R*,7aR*)-2,2,5,7-тетраметил-2,7,7a,8-

тетрагидробензо[*b*]пирроло[3,2-*c*][1,8]нафтиридин-6(3*H*)-он (8jV). Остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – ацетон, 5:1). Выделяют 346 мг соединения **8jA** и 55 мг смеси соединений **8jA** и **8jV** (**8jA**:**8jV** = 1:4 по данным спектроскопии ЯМР ^1H).

Соединение 8jA. Выход 346 мг (59%), светло-бежевые кристаллы, т. пл. 169–170 °С (ацетон), R_f 0.13 (петролейный эфир – ацетон, 5:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1601, 1622, 1667, 3074, 3094, 3283, 3362. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.30 (3H, д, $J = 7.2$, 7-CH₃); 1.41 (3H, с, 2-CH₃); 1.48 (3H, с, 2-CH₃); 1.74 (3H, д, $J = 1.6$, 5-CH₃); 2.08 (1H, д, $J = 12.8$, 3-CH₂); 2.20 (1H, д, $J = 12.8$, 3-CH₂); 2.82 (1H, к. д, $J = 7.2, J = 2.4$, 7-CH); 3.73 (1H, т, $J = 2.4$, 7a-CH); 5.07 (1H, с, NH); 6.25–6.28 (1H, м, 4-CH); 6.67 (1H, д. д, $J = 7.6, J = 4.8$, H-11); 8.09 (1H, д. д, $J = 7.6, J = 1.6$, H-12); 8.12 (1H, д. д, $J = 4.8, J = 2.0$, H-10). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 11.4; 16.0; 29.9; 31.3; 41.9; 48.8; 54.7; 63.2; 72.9; 110.6; 114.3; 134.9; 135.0; 141.3; 151.9; 156.9; 165.8; 197.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 295 [M]⁺ (100), 280 [M-CH₃]⁺ (86), 252 (41), 238 (22), 228 (10), 211 (17), 200 (11), 198 (14), 184 (17), 161 (36), 160 (72). Найдено, %: C 72.99; H 6.83; N 13.98. C₁₈H₂₁N₃O. Вычислено, %: C 73.19; H 7.17; N 14.23.

Соединение 8jV. R_f 0.08 (петролейный эфир – ацетон, 5:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.27 (3H, д, $J = 7.6$, 7-CH₃); 1.40 (3H, с, 2-CH₃); 1.48 (3H, с, 2-CH₃); 1.76 (3H, д, $J = 1.2$, 5-CH₃); 2.09 (1H, д, $J = 13.2$, 3-CH₂); 2.25 (1H, д, $J = 13.2$, 3-CH₂); 2.60 (1H, к. д, $J = 7.6, J = 2.4$, 7-CH); 3.73 (1H, т, $J = 2.4$, 7a-CH); 4.96 (1H, с, NH); 6.27–6.28 (1H, м, 4-CH); 6.66 (1H, д. д, $J = 7.6, J = 4.8$, H-11); 8.09–8.12 (2H, м, H-10,12). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 295 [M]⁺ (100), 280 [M-CH₃]⁺ (86), 252 (53), 238 (24), 224 (13), 211 (13), 209 (15), 198 (18), 184 (21), 176 (23), 161 (58), 160 (70).

Получение соединений 8fa,fb. Растворяют 238 мг (2 ммоль) 2-амино-3-пиридинкарбонитрила (**5**) в 0.3 мл дихлорэтана, добавляют 2 мл 94% H₂SO₄ и перемешивают в течение 5 мин. К полученному раствору нитрила при охлаждении (5–10 °С) и перемешивании по каплям добавляют смесь 0.30 мл (2 ммоль) 1,2,4-триметоксибензола и 0.23 мл (2.5 ммоль) ИМА (**2**) (остатки смывают CH₂Cl₂). Реакционную смесь перемешивают в течение 25 мин, выливают в 20 мл охлажденного спирта (CH₃OH для соединения **8fa** или EtOH для соединения **8fb**), интенсивно перемешивают в течение 10–15 мин. Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток выливают на смесь 15–20 г измельченного льда с 15 мл 25% водного раствора аммиака. Далее обрабатывают по общей методике. Остаток хроматографируют (элюент петролейный эфир – ацетон, градиент от 3:1 до 1:1, +1.5% Et₃N).

(3aR*,7aS*)-2,2-Диметил-5,7a-диметокси-2,7,7a,8-тетрагидробензо[*b*]пирроло[3,2-*c*][1,8]нафтиридин-6(3*H*)-он (8fa). Выход 308 мг (47%), белые кристаллы, т. пл. 190 °С (с разл., ацетон), R_f 0.53 (петролейный эфир – ацетон, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1605, 1622, 1637, 1699, 2833, 2966, 3017, 3072, 3100, 3221, 3328. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.44 (3H, с, 2-CH₃); 1.46 (3H, с, 2-CH₃); 1.88 (1H, д, $J = 12.8$, 3-CH₂); 2.76 (1H, д,

$J = 12.4$, 3-CH₂); 2.67 (1H, д, $J = 16.4$, 7-CH₂); 3.12 (1H, д, $J = 16.8$, 7-CH₂); 3.15 (3H, с, OCH₃); 3.50 (3H, с, OCH₃); 5.49 (1H, с, 4-CH); 6.81 (1H, д. д, $J = 7.6, J = 5.2$, H-11); 7.09 (1H, уш. с, NH); 8.21 (1H, д. д, $J = 7.6, J = 1.6$, H-10); 8.26 (1H, д. д, $J = 5.2, J = 1.6$, H-12). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.3; 31.0; 44.4; 45.0; 48.7; 55.2; 58.8; 72.9; 85.2; 111.3; 115.3; 117.5; 135.3; 150.2; 151.5; 155.0; 164.6; 189.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 327 [M]⁺ (23), 312 [M-CH₃]⁺ (33), 296 (97), 280 (14), 227 (11), 208 (100), 193 (59), 119 (11), 105 (10), 103 (16). Найдено, %: C 65.75; H 6.74; N 12.76. C₁₈H₂₁N₃O₃. Вычислено, %: C 66.04; H 6.47; N 12.84.

(3aR*,7aS*)-2,2-Диметил-5-метокси-7a-этокси-2,7,7a,8-тетрагидробензо[*b*]пирроло[3,2-*c*][1,8]нафтиридин-6(3*H*)-он (8fb). Выход 211 мг (31%), белые кристаллы, т. пл. 135 °С (с разл., ацетон), R_f 0.64 (петролейный эфир – ацетон, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1606, 1623, 1639, 1699, 2932, 2968, 3017, 3071, 3100, 3222. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.03 (3H, т, $J = 6.8$, OCH₂CH₃); 1.47 (3H, с, 2-CH₃); 1.48 (3H, с, 2-CH₃); 1.89 (1H, д, $J = 12.8$, 3-CH₂); 2.72 (1H, д, $J = 16.8$, 7-CH₂); 2.81 (1H, д, $J = 12.8$, 3-CH₂); 3.11 (1H, д, $J = 16.8$, 7-CH₂); 3.41 (2H, к, $J = 6.8$, OCH₂); 3.50 (3H, с, OCH₃); 5.47 (1H, с, 4-CH); 6.67 (1H, уш. с, NH); 6.81 (1H, д. д, $J = 7.6, J = 5.2$, H-11); 8.24 (1H, д. д, $J = 4.8, J = 1.6$, H-12); 8.28 (1H, д. д, $J = 7.6, J = 1.6$, H-10). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 15.6; 30.3; 30.8; 44.9; 45.2; 55.2; 56.8; 58.8; 72.8; 85.0; 110.7; 115.4; 117.0; 135.7; 150.3; 151.9; 154.9; 165.2; 189.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 341 [M]⁺ (20), 312 (43), 296 (83), 280 (11), 228 (14), 224 (11), 222 (100), 212 (13), 210 (11), 207 (23). Найдено, %: C 66.79; H 6.54; N 12.60. C₁₉H₂₃N₃O₃. Вычислено, %: C 66.84; H 6.79; N 12.31.

Рентгеноструктурное исследование соединений 6g, 8g,f. Параметры элементарной ячейки измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с CCD-детектором Xcalibur R методом ω -сканирования на монохроматизированном MoK α -излучении. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK.¹¹ Структуры определены прямыми методами и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода групп NH (соединения **6g, 8f,g**) и OH (соединение **8f**) уточнены независимо в изотропном приближении, остальные атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели "наездник" с зависимыми тепловыми параметрами. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELX-97.¹² Полный набор рентгеноструктурных данных для соединений **6g** и **8g,f** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1552876 и CCDC 1552874, CCDC 1552875 соответственно).

Список литературы

- (a) Roche, S. P.; Porco, Jr., J. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4068. (b) Magdziak, D.; Meek, S. J.; Pettus, T. R. R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1383.
- (a) Canesi, S.; Bouchu, D.; Ciufolini, M. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4336. (b) Liu, Q.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2552. (c) Vo, N. T.; Pace, R. D. M.; O'Hara, F.;

- Gaunt, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 404. (d) Leon, R.; Jawalekar, A.; Redert, T.; Gaunt, M. J. *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1487. (e) Santra, S.; Andreana, P. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 9418. (f) Wipf, P.; Kim, Y.; Goldstein, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11106. (g) Kodama, S.; Takita, H.; Kajimoto, T.; Nishide, K.; Node, M. *Tetrahedron* **2004**, 60, 4901. (h) Mijangos, M. V.; Miranda, L. D. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 3677. (i) Yugandhar, D.; Kuriakose, S.; Nanubolu, J. B.; Srivastava, A. K. *Org. Lett.* **2016**, 18, 1040. (j) Glushkov, V. A.; Krainova, G. F.; Maiorova, O. A.; Karmanov, V. I.; Gorbunov, A. A.; Slepukhin, P. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, 48, 575. [*Журн. орган. химии* **2012**, 577.] (k) Ratnikov, M. O.; Farkas, L. E.; Doyle, M. P. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 10294. (l) Clarke, A. K.; Liddon, J. T. R.; Cuthbertson, J. D.; Taylor, R. J. K.; Unsworth, W. P. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 233. (m) Kodama, S.; Hamashima, Y.; Nishide, K.; Node, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2659. (n) Rodríguez-Solla, H.; Concellón, C.; Tuya, P.; Garcia-Granda, S.; Díaz, M. R. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 295. (o) Rubush, D. M.; Morges, M. A.; Rose, B. J.; Thamm, D. H.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13554.
3. (a) Okitsu, T.; Nakazawa, D.; Kobayashi, A.; Mizohata, M.; In, Y.; Ishida, T.; Wada, A. *Synlett* **2010**, 203. (b) Frie, J. L.; Jeffrey, C. S.; Sorensen, E. J. *Org. Lett.* **2009**, 11, 5394.
4. (a) Su, B.; Deng, M.; Wang, Q. *Org. Lett.* **2013**, 15, 1606. (b) Kusama, H.; Uchiyama, K.; Yamashita, Y.; Narasaka, K. *Chem. Lett.* **1995**, 24, 715.
5. Bauer, R. A.; Wenderski, T. A.; Tan, D. S. *Nat. Chem. Biol.* **2013**, 9, 21.
6. Yokosaka, T.; Shiga, N.; Nemoto, T.; Hamada, Y. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 3866.
7. Rozhkova, Yu. S.; Galata, K. A.; Gorbunov, A. A.; Shklyayev, Yu. V.; Ezhikova, M. A.; Kodess, M. I. *Synlett* **2014**, 2617.
8. (a) Rozhkova, Yu. S.; Galata, K. A.; Vshivkova, T. S.; Shklyayev, Yu. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 50, 204. [*Химия гетероцикл. соединений* **2014**, 228.] (b) Glushkov, V. A.; Stryapunina, O. G.; Gorbunov, A. A.; Maiorova, O. A.; Slepukhin, P. A.; Ryabukhina, S. Ya.; Khorosheva, E. V.; Sokol, V. I.; Shklyayev, Yu. V. *Tetrahedron* **2010**, 66, 721. (c) Rozhkova, Yu. S.; Khmelevskaya, K. A.; Shklyayev, Yu. V.; Ezhikova, M. A.; Kodess, M. I. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, 48, 69. [*Журн. орган. химии* **2012**, 48, 75.] (d) Nifontov, Yu. V.; Glushkov, V. A.; Ausheva, O. G.; Shklyayev, Yu. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, 38, 1386. [*Журн. орган. химии* **2002**, 38, 1437.] (e) Nifontov, Yu. V.; Glushkov, V. A.; Shklyayev Yu. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2003**, 52, 437. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2003**, 52, 418.]
9. (a) Harcourt, D. N.; Hussain, F.; Taylor, N.; Nasir, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 1329. (b) Castedo, L.; de Lera, A. R.; Saá, J. M.; Suau, R.; Villaverde, C. *Heterocycles* **1980**, 14, 1135.
10. Fountain, K. R.; Heinze, P.; Sherwood, M.; Maddex, D.; Gerhardt, G. *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 1198.
11. *CrysAlisPro*, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171.NET); Agilent Technologies.
12. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.