

Продукт II конденсации эфира енола I с этилтрифторацетатом без выделения из реакционной массы подвергался кислотнo-каталитической циклизации в пиранон III. Последний может быть использован в реакции с аммиаком или первичными аминами как удобный предшественник не только гидроксипиридина IV, но и различных N-замещенных 4(1H)-пиридинонов.

2-Триформетил-4H-пиран-4-он (III, $C_6H_3F_3O_2$). К взвеси 14,6 г (0,13 моль) *трет*-бутилакалия в 100 мл абсолютного эфира при перемешивании и охлаждении до $-15^\circ C$ добавляют по каплям смесь 10,0 мл (0,1 моль) свежеперегнанного соединения I и 14,2 мл (0,12 моль) этилтрифторацетата в течение 30 мин. После 3 ч перемешивания реакционную массу нейтрализуют 7,8 мл (0,13 моль) ледяной уксусной кислоты, разбавляют 50 мл воды и водный слой экстрагируют эфиром (5×15 мл). Объединенные эфирные вытяжки промывают насыщенным раствором гидрокарбоната натрия, остаток после отгонки эфира растворяют в 150 мл изопропилового спирта, добавляют 2,5 мл 35% соляной кислоты и кипятят с обратным холодильником в течение 45 мин. Остаток после удаления спирта фракционируют при пониженном давлении. Получают 6,6 г (40%) пиранона III. $T_{кип}$ 71...73 $^\circ C$ (17 гПа). n_D^{20} 1,4402. $T_{пл}$ 21...22 $^\circ C$ (пентан—Et₂O). ИК спектр (CCl₄): 1680, 1645, 1635 cm^{-1} . Спектр ПМР (60 МГц, CCl₄): 7,90 (1H, д, $J = 5,8$ Гц, 6-H); 6,67 (1H, д, $J = 2,5$ Гц, 3-H); 6,35 м. д. (1H, д, д, $J = 5,8$, $J = 2,5$ Гц, 5-H). Масс-спектр, m/z (отн. интенсивность, %): 164 (M^+ , 10), 163(100), 144(16), 136(4), 135(7), 115(5), 94(76), 75(7), 69(22), 53(10). Найдено, %: С 44,08; Н 1,96. Вычислено, %: С 43,92; Н 1,84.

4-Гидрокси-2-трифторметилпиридин (IV, $C_6H_4F_3NO$). К раствору 1 г (6 ммоль) пирана III в 5 мл метанола добавляют 0,7 мл (9 ммоль) 25% водного аммиака. Смесь нагревают при кипении в течение 6 ч. Остаток после удаления метанола кристаллизуют из бензола. Получают 0,7 г (70%) пиридина IV. $T_{пл}$ 123...124 $^\circ C$ (из хлороформа). ИК спектр (CCl₄): 3565, 1615, 1588 cm^{-1} . Спектр ПМР (60 МГц, CDCl₃): 10,76 (1H, с, OH); 8,11 (1H, д, $J = 5,8$ Гц, 6-H); 7,09 (1H, д, $J = 2,3$ Гц, 3-H); 6,85 м. д. (1H, д, д, $J = 5,8$, $J = 2,3$ Гц, 5-H). Масс-спектр, m/z : 164 ($M^+ + 1$, 100), 163 (M^+ , 73).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee L. F., Sing Y. L. // J. Org. Chem. — 1990. — Vol. 55. — P. 380.
2. Pat. 276204 EP / Lee L. F., Spear K. L., Ruminski P. G., Dhingra O. P. // С. А. — 1989. — Vol. 110. — 57519v.
3. Adam S. // Tetrahedron. — 1989. — Vol. 45. — P. 1409.
4. Васильев Л. С., Азаревич О. Г., Богданов В. С., Узрак Б. И., Божарева М. Н., Дорохов В. А. // ЖОрХ. — 1994. — Т. 30. — С. 1702.

В. И. Тыворский, Д. Н. Бобров

Белорусский государственный университет,
Минск 220050

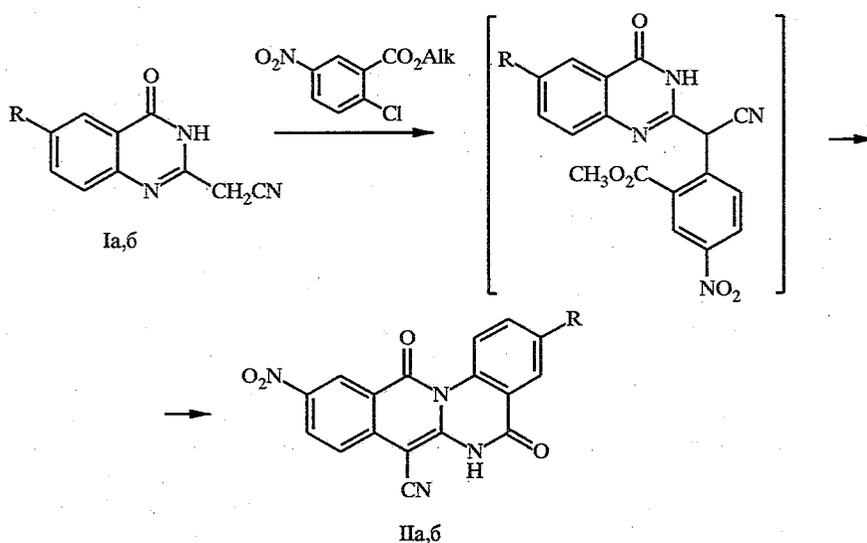
Поступило в редакцию 09.07.97

ХГС. — 1997. — № 8. — С. 1138.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ИЗОХИНО[2,3-*a*]ХИНАЗОЛИНОВ

Известен лишь один метод синтеза производных гетероциклической системы изохино[2,3-*a*]хиназолина, основанный на взаимодействии *o*-(бромметил)фенилацетонитрила с эфиром антраниловой кислоты [1].

Мы нашли, что при взаимодействии алкиловых эфиров 2-хлор-5-нитробензойной кислоты с 6-R-2-цианометилхиназолонами-4 (Ia,б) в кипящем диметилформамиде в присутствии эквимолярного количества поташа образуются изохино[2,3-*a*]хиназолины (IIa,б).



I, II a R = H, б R = Cl; Alk = Me, Et

Реакция, вероятно, начинается с арилирования соединений Ia,б по активной метиленовой группе с последующим внутримолекулярным ацилированием атома азота гетероцикла, приводящим к замыканию изохинолинового ядра.

10-Нитро-5,12-диоксо-5,6-дигидро-12Н-изохино[2,3-а]хиназолин-7-карбонитрил (IIa). Выход 87%. $T_{пл}$ выше 300 °С (из диметилформаида). ИК спектр (KBr): 2200 (C≡N), 1685 cm^{-1} (C=O). Спектр ПМР (100 МГц, ДМСО- D_6): 7,65 (1H, т, $J=8$ Гц, 3-Н); 7,78 (1H, д, $J=9$ Гц, 8-Н); 7,95 (1H, м, 2-Н); 8,20 (1H, д, д, $J_{43}=8$, $J_{42}=2$ Гц, 4-Н); 8,58 (1H, д, д, $J_{98}=9$, $J_{911}=2,5$ Гц, 9-Н); 8,94 (1H, д, $J=8$ Гц, 1-Н); 8,96 м. д. (1H, д, $J=2,5$ Гц, 11-Н). Найдено, %: N 16,5. $C_{17}H_8N_4O_4$. Вычислено, %: N 16,8.

10-Нитро-5,12-диоксо-3-хлор-5,6-дигидро-12Н-изохино[2,3-а]хиназолин-7-карбонитрил (IIб). Выход 83%. $T_{пл}$ выше 300 °С (из диметилформаида). ИК спектр (KBr): 2200 (C≡N), 1680 cm^{-1} (C=O). Спектр ПМР (100 МГц, ДМСО- D_6): 7,46 (1H, д, $J=9$ Гц, 8-Н); 7,71 (1H, д, д, $J_{21}=9$, $J_{24}=3$ Гц, 2-Н); 8,02 (1H, д, $J=3$ Гц, 4-Н); 8,30 (1H, д, д, $J_{98}=9$, $J_{911}=2,5$ Гц, 9-Н); 8,82 (1H, д, $J=2,5$ Гц, 11-Н); 9,11 м. д. (1H, д, $J=9$ Гц, 4-Н). Найдено, %: Cl 9,7; N 15,4. $C_{17}H_7ClN_4O_4$. Вычислено, %: Cl 9,7; N 15,3.

Эта работа спонсировалась грантом АРУ 063016 Международной Соросовской программы поддержки образования в области точных наук в Украине.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кисель В. М., Ковтуненко В. А., Туров А. В., Тылтин А. К., Бабичев Ф. С. // ДАН. — 1989. — Т. 306, № 3. — С. 628.

Ю. М. Воловенко

Киевский университет им. Тараса Шевченко,
Киев 252033

Поступило в редакцию 20.04.97

ХГС. — 1997. — № 8. — С. 1139.