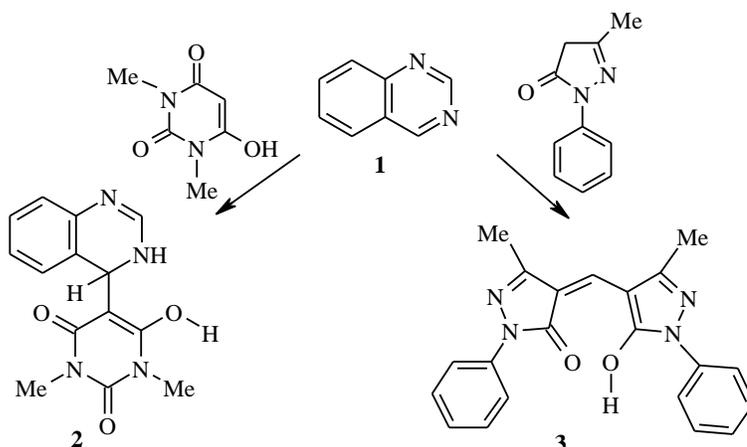


ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕЗАМЕЩЕННОГО ХИНАЗОЛИНА С С-НУКЛЕОФИЛАМИ

Ключевые слова: 1,3-диметилбарбитуровая кислота, 3-метил-1-фенилпиразол-5-он, хиначолин.

Хиназолин в кислой среде образует с водой ковалентный гидрат по связи N(3)=C(4) [1]. Аналогично иодид 3-метилхиначолина присоединяет алкил-, ариламины и индолы и образует 4-замещенные 3,4-дигидрохиначолины [2].

Нами обнаружено, что незамещенный хиначолин **1** при нагревании с 1,3-диметилбарбитуровой кислотой в бутаноле превращается в 4-аддукт **2**.



Количественное образование аддукта **2** зарегистрировано нами при изучении спектра ЯМР ^1H раствора эквимольной смеси исходных компонентов в ДМСО- d_6 при комнатной температуре. Характеристичным признаком для аддукта **2** является сигнал протона Н-4 при 6.0 м. д. Сигнал sp^3 -гибридизированного атома С-4 соединения **2** наблюдается в спектре ЯМР ^{13}C при 48.3 м. д. Обнаружение в корреляционном спектре 2D-NOESY кросс-пиков между хиначолиновыми протонами Н-4 (гетеро-циклический фрагмент) и Н-5 (6.93 м. д., ароматический цикл) однозначно подтверждает структуру С-4 аддукта для соединения **2**.

При нагревании хиначолина **1** в бутаноле с 3-метил-1-фенилпиразол-5-оном получен описанный в работе [3] 4,4'-метилен-бис(3-метил-1-фенилпиразол-5-он) **3**.

Образование соединения **3**, очевидно, происходит в результате нуклеофильной атаки по атому С-2 с последующими раскрытием пиридинового цикла, повторной атакой пиразолона и элиминированием атома С-2 хиначолина.

Необычно легкое присоединение диметилбарбитуровой кислоты, по-видимому, обусловлено протонированием хиначолинового ядра самим нуклеофилом. В то же время впервые обнаружено, что нейтральная молекула пиразолона атакует незамещенный хиначолин по атому С-2.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и 2D-NOESY записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400, 100 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 , стандарт – сигнал остаточных протонов дейтерорастворителя (δ 2.50 м. д.). Использован хиначолин фирмы Acros Organics.

4-(1,2,3,4-Тetraгидро-6-гидрокси-1,3-диметил-2,4-диоксопиримидин-5-ил)-3,4-дигидрохиначолин (2). Кипятят 0.039 г (0.3 ммоль) хиначолина **1** и 0.047 г (0.3 ммоль) 1,3-диметилбарбитуровой кислоты в 2 мл бутанола в течение 2–3 мин. Осадок **2** отфильтровывают, промывают 1 мл бутанола и сушат. Выход 0.55 г (64%). Т. пл. >250 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.11 (6H, с, 2NCH₃); 6.04 (1H, с, Н-4); 6.89 (1H, д, д, $J_1 = 7.8$, $J_2 = 0.9$, Н-8); 6.93 (1H, д, $J = 7.5$, Н-5); 7.04 (1H, д, д, д, $J_1 = 7.6$, $J_2 = 7.5$, $J_3 = 1.1$, Н-6); 7.13 (1H, д, д, д, $J_1 = 7.8$, $J_2 = 7.6$, $J_3 = 1.2$, Н-7); 8.17 (1H, д, $J = 4.5$, Н-2); 9.96 (1H, д, $J = 4.5$, N(3) H); 11.48 (1H, уш. с, OH). Спектр

ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26.7, 48.3, 91.7, 115.2, 125.0, 126.0, 126.5, 127.2, 131.1, 147.3, 152.8, 161.7. Найдено, %: С 58.5; Н 5.0; N 19.4. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 58.7; Н 4.9; N 19.6.

Реакция хиначолина 1 с 3-метил-1-фенилпиразол-5-оном. Кипятят 0.039 г (0.3 ммоль) хиначолина **1** и 0.157 г (0.9 ммоль) 3-метил-1-фенилпиразол-5-она в 3 мл бутанола в течение 8 ч. Реакционную массу охлаждают, продукт **3** отфильтровывают. Выход 35%. Продукт **3** идентичен образцу 4,4'-метилен-бис(3-метил-1-фенилпиразол-5-она), полученного по методу [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Albert, *Angew. Chem.*, **79**, 913 (1967).
2. Т. Л. Пиличева, О. Н. Чупахин, И. Я. Постовский, *ХТС*, 561 (1975). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **11**, 496 (1975)].
3. Yu. A. Azev, H. Neunhoeffer, S. Foro, H. Lindner, S.V. Shorshnev, *Mendeleev Commun.*, 229 (1995).

Ю. А. Азев*, С. В. Шоршнев^а

Уральский государственный технический
университет,
Екатеринбург 620002, Россия
e-mail: azural@dialup.utk.ru
e-mail: azural@yandex.ru

Поступило 25.06.2008

^аКембридж Корпорейшн, Москва, Россия
e-mail: shorshnev@chembridge.ru

ХТС. – 2009. – № 1. – С. 135