# И. В. Украинец, Н. Л. Березнякова, В. А. Паршиков, С. В. Шишкина<sup>а</sup>

## 4-ГИДРОКСИХИНОЛОНЫ-2

# 119\*. О РЕАКЦИИ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 1-R-2-ОКСО-4-ХЛОР-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С МАЛОНОНИТРИЛОМ

Этиловые эфиры 1-R-4-дицианометил-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот в кислой среде гидратируются в кетениминной таутомерной форме исключительно до соответствующих хинолилцианацетамидов.

Ключевые слова: малононитрил, 4-хлор-3-этоксикарбонилхинолин-2-он, цианацетамид, гидролиз, РСА.

Многие галогензамещенные азагетероциклы в присутствии оснований способны избирательно обменивать атом галогена на остаток малононитрила с образованием соответствующих гетарилмалонодинитрилов [2]. В зависимости от различных факторов - прежде всего от строения исходного гетарилгалогенида – такие реакции иногда приводят к не совсем обычным результатам. Так, например, после взаимодействия этиловых эфиров 1-R-2-оксо-4-хлор-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот (1) с карбанионом малононитрила и последующего подкисления реакционной смеси водной хлористоводородной кислотой вместо ожилаемых хинолил-малононитрилов были выделены хинолилцианацетамиды 2 [3]. Первая стадия данной реакции, несомненно, собой нуклеофильное замещение атома представляет хлора В хлорхинолинах 1 малононитрилом. Однако вопрос о том, на каком именно этапе одна из нитрильных групп гидроли-зуется до амидной и не сопровождается ли этот процесс хоты бы частично более глубоким гидролизом до замещенной циануксусной кислоты, остал-ся открытым. Ответить на него мы и попытались в данном сообщении.

Для предотвращения всякого рода "неожиданностей" в синтезе использованы хроматографически чистые реагенты. Вначале реакцию проводили по описанной ранее методике [3] как в обычном, так и в безводном ДМФА.

Однако далее неорганические вещества (избыток K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и образовавшийся KCl) осаждали ацетоном, отфильтровывали и после удаления растворителей из фильтрата в обоих случаях были получены одни и те же

<sup>\*</sup> Сообщение 118 см. [1].



1-4 a R = Et, b R = Pr

продукты реакции – калиевые соли 1-R-4-дицианометил-2-оксо-3-этоксикарбонил-1,2-дигидрохинолинов **3**. Их строение подтверждено спектрами ЯМР <sup>1</sup>H, а на примере 1-N-этильного производного **3а** – PCA, показавшим, что в кристалле это соединение представляет собой трехмерный координационный полимер, в котором атомы калия образуют зигзагообразные цепочки. Между собой каждые два атома калия в цепочке связаны поочередно двумя мостиковыми атомами  $O_{(2)}$ , принадлежащими двум молекулам лиганда **A** и **B** (рис. 1) и двумя атомами  $O_{(1)}$ , один из которых принадлежит лиганду **A**, а второй – третьему органическому аниону **C**. Дополнительно каждый атом калия координирован двумя атомами  $N_{(2)}$  и  $N_{(3)}$ 



*Рис. 1.* Независимая часть элементарной ячейки с нумерацией атомов в структуре калиевой соли **За** 



Рис. 2. Координационная сфера атома калия в соли За



Рис. 3. Органический анион соли За, координированный четырьмя катионами калия

цианогрупп, один из которых принадлежит лиганду **B**, а второй – четвертому лиганду **D**. Таким образом, каждый атом калия связан шестью координационными связями с четырьмя молекулами органического лиганда (рис. 2). В свою очередь, каждый органический анион координирован с четырьмя катионами калия (рис. 3). Координационная сфера атома калия – сильно искаженный октаэдр (значения валентных углов N–K–O, O–K–O, N–K–N варьируются в пределах 65.8–153.5°). В основании октаэдра лежат атомы  $O_{(1)}$  и  $O_{(2)}$  лиганда **A**, а также атомы  $O_{(2)}$  и  $N_{(3)}$  лиганда **B**. В аксиальных направлениях атом калия координирован с атомами  $O_{(1)}$  лиганда **C** и  $N_{(2)}$  лиганда **D**.

Таблица 1

| Связь                                  | l, Å     | Связь                                  | l, Å     |
|--|----------|--|----------|
| K <sub>(1A)</sub> -O <sub>(2B)</sub>   | 2.658(1) | K <sub>(1A)</sub> -N <sub>(3A)</sub>   | 2.799(2) |
| K <sub>(1A)</sub> -O <sub>(2A)</sub>   | 2.855(2) | K <sub>(1A)</sub> -O <sub>(1B)</sub>   | 2.901(1) |
| N(1A)-C(9A)                            | 1.383(2) | N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(1A)</sub>   | 1.401(2) |
| N(1A)-C(10A)                           | 1.469(2) | N <sub>(2A)</sub> -C <sub>(16A)</sub>  | 1.149(2) |
| N <sub>(3A)</sub> -C <sub>(17A)</sub>  | 1.149(2) | O <sub>(1A)</sub> -C <sub>(9A)</sub>   | 1.248(2) |
| O <sub>(2A)</sub> -C <sub>(12A)</sub>  | 1.210(2) | O <sub>(3A)</sub> -C <sub>(12A)</sub>  | 1.324(2) |
| O <sub>(3A)</sub> -C <sub>(13A)</sub>  | 1.457(2) | C <sub>(1A)</sub> -C <sub>(2A)</sub>   | 1.408(3) |
| C(1A)-C(6A)                            | 1.414(3) | C <sub>(2A)</sub> -C <sub>(3A)</sub>   | 1.373(3) |
| C(3A)-C(4A)                            | 1.384(3) | C <sub>(4A)</sub> -C <sub>(5A)</sub>   | 1.374(3) |
| C(5A)-C(6A)                            | 1.407(3) | C <sub>(6A)</sub> -C <sub>(7A)</sub>   | 1.453(2) |
| C <sub>(7A)</sub> -C <sub>(8A)</sub>   | 1.388(2) | C <sub>(7A)</sub> -C <sub>(15A)</sub>  | 1.448(2) |
| C(8A)-C(9A)                            | 1.436(2) | C <sub>(8A)</sub> -C <sub>(12A)</sub>  | 1.499(2) |
| $C_{(10A)} - C_{(11A)}$                | 1.497(4) | C <sub>(13A)</sub> -C <sub>(14A)</sub> | 1.479(4) |
| $C_{(15A)} - C_{(17A)}$                | 1.409(3) | C <sub>(15A)</sub> -C <sub>(16A)</sub> | 1.411(2) |
| K <sub>(1B)</sub> -N <sub>(3B)</sub>   | 2.821(2) | K <sub>(1B)</sub> -O <sub>(2B)</sub>   | 2.929(2) |
| N <sub>(1B)</sub> -C <sub>(9B)</sub>   | 1.379(2) | N <sub>(1B)</sub> -C <sub>(1B)</sub>   | 1.401(2) |
| N <sub>(1B)</sub> -C <sub>(10B)</sub>  | 1.472(2) | N <sub>(2B)</sub> -C <sub>(16B)</sub>  | 1.148(2) |
| N <sub>(3B)</sub> -C <sub>(17B)</sub>  | 1.150(2) | O <sub>(1B)</sub> -C <sub>(9B)</sub>   | 1.249(2) |
| O <sub>(2B)</sub> -C <sub>(12B)</sub>  | 1.212(2) | O <sub>(3B)</sub> -C <sub>(12B)</sub>  | 1.320(2) |
| O <sub>(3B)</sub> -C <sub>(13B)</sub>  | 1.458(3) | C <sub>(1B)</sub> -C <sub>(2B)</sub>   | 1.405(3) |
| C(1B)-C(6B)                            | 1.412(3) | C <sub>(2B)</sub> -C <sub>(3B)</sub>   | 1.376(3) |
| C <sub>(3B)</sub> -C <sub>(4B)</sub>   | 1.379(3) | C <sub>(4B)</sub> -C <sub>(5B)</sub>   | 1.377(3) |
| C <sub>(5B)</sub> -C <sub>(6B)</sub>   | 1.410(3) | C <sub>(6B)</sub> -C <sub>(7B)</sub>   | 1.456(2) |
| C <sub>(7B)</sub> -C <sub>(8B)</sub>   | 1.386(2) | C <sub>(7B)</sub> -C <sub>(15B)</sub>  | 1.452(2) |
| C <sub>(8B)</sub> -C <sub>(9B)</sub>   | 1.437(2) | C <sub>(8B)</sub> -C <sub>(12B)</sub>  | 1.497(2) |
| $C_{(10B)} - C_{(11B)}$                | 1.504(4) | C <sub>(13B)</sub> -C <sub>(14B)</sub> | 1.492(5) |
| C <sub>(15B)</sub> -C <sub>(17B)</sub> | 1.406(3) | C <sub>(15B)</sub> -C <sub>(16B)</sub> | 1.413(2) |

Длины связей (*l*) в структуре калиевой соли За

# Таблица 2

Валентные углы (ω) в структуре калиевой соли За

| Угол   | ω, град.  | Угол  | ω, град. |
|--|-----------|---|----------|
| O <sub>(2B)</sub> -K <sub>(1A)</sub> -N <sub>(3A)</sub>  | 138.60(5) | N <sub>(3A)</sub> -K <sub>(1A)</sub> -O <sub>(2A)</sub>   | 69.67(5) |
| C <sub>(9A)</sub> -N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(1A)</sub>  | 122.1(2)  | C <sub>(9A)</sub> -N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(10A)</sub>  | 117.7(2) |
| C <sub>(1A)</sub> -N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(10A)</sub> | 120.2(2)  | C <sub>(17A)</sub> -N <sub>(3A)</sub> -K <sub>(1A)</sub>  | 138.0(2) |
| C <sub>(12A)</sub> -O <sub>(2A)</sub> -K <sub>(1A)</sub> | 126.7(1)  | C <sub>(12A)</sub> -O <sub>(3A)</sub> -C <sub>(13A)</sub> | 118.1(2) |
| $N_{(1A)} - C_{(1A)} - C_{(2A)}$                         | 120.7(2)  | N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(1A)</sub> -C <sub>(6A)</sub>   | 120.2(2) |
| $C_{(2A)} - C_{(1A)} - C_{(6A)}$                         | 119.1(2)  | $C_{(3A)} - C_{(2A)} - C_{(1A)}$                          | 120.8(2) |
| $C_{(2A)} - C_{(3A)} - C_{(4A)}$                         | 120.7(2)  | C <sub>(5A)</sub> -C <sub>(4A)</sub> -C <sub>(3A)</sub>   | 119.3(2) |
| $C_{(4A)} - C_{(5A)} - C_{(6A)}$                         | 122.1(2)  | $C_{(5A)}$ - $C_{(6A)}$ - $C_{(1A)}$                      | 117.9(2) |
| $C_{(5A)} - C_{(6A)} - C_{(7A)}$                         | 122.8(2)  | $C_{(1A)}$ - $C_{(6A)}$ - $C_{(7A)}$                      | 119.3(2) |
| $C_{(8A)} - C_{(7A)} - C_{(15A)}$                        | 122.1(2)  | C <sub>(8A)</sub> -C <sub>(7A)</sub> -C <sub>(6A)</sub>   | 117.4(2) |
| $C_{(15A)} - C_{(7A)} - C_{(6A)}$                        | 120.5(2)  | C <sub>(7A)</sub> -C <sub>(8A)</sub> -C <sub>(9A)</sub>   | 123.3(2) |
| $C_{(7A)} - C_{(8A)} - C_{(12A)}$                        | 122.3(2)  | C <sub>(9A)</sub> -C <sub>(8A)</sub> -C <sub>(12A)</sub>  | 114.0(2) |
| $O_{(1A)} - C_{(9A)} - N_{(1A)}$                         | 120.4(2)  | O <sub>(1A)</sub> -C <sub>(9A)</sub> -C <sub>(8A)</sub>   | 122.2(2) |
| $N_{(1A)} - C_{(9A)} - C_{(8A)}$                         | 117.2(2)  | N <sub>(1A)</sub> -C <sub>(10A)</sub> -C <sub>(11A)</sub> | 112.0(2) |
| $O_{(2A)} - C_{(12A)} - O_{(3A)}$                        | 123.3(2)  | O <sub>(2A)</sub> -C <sub>(12A)</sub> -C <sub>(8A)</sub>  | 125.8(2) |
| $O_{(3A)} - C_{(12A)} - C_{(8A)}$                        | 110.9(1)  | $O_{(3A)}$ - $C_{(13A)}$ - $C_{(14A)}$                    | 107.7(2) |
| $C_{(17A)} - C_{(15A)} - C_{(16A)}$                      | 116.1(2)  | $C_{(17A)}$ - $C_{(15A)}$ - $C_{(7A)}$                    | 120.2(2) |
| $C_{(16A)} - C_{(15A)} - C_{(7A)}$                       | 123.2(2)  | N <sub>(2A)</sub> -C <sub>(16A)</sub> -C <sub>(15A)</sub> | 177.7(2) |
| $N_{(3A)} - C_{(17A)} - C_{(15A)}$                       | 177.5(2)  | N <sub>(3B)</sub> -K <sub>(1B)</sub> -O <sub>(2B)</sub>   | 66.33(5) |
| $C_{(9B)} - N_{(1B)} - C_{(1B)}$                         | 122.2(2)  | $C_{(9B)}$ - $N_{(1B)}$ - $C_{(10B)}$                     | 117.9(2) |
| $C_{(1B)} - N_{(1B)} - C_{(10B)}$                        | 119.9(2)  | C <sub>(17B)</sub> -N <sub>(3B)</sub> -K <sub>(1B)</sub>  | 141.6(2) |
| $C_{(12B)} - O_{(2B)} - K_{(1B)}$                        | 128.9(1)  | $C_{(12B)} - O_{(3B)} - C_{(13B)}$                        | 116.5(2) |
| $N_{(1B)} - C_{(1B)} - C_{(2B)}$                         | 120.8(2)  | $N_{(1B)}$ - $C_{(1B)}$ - $C_{(6B)}$                      | 120.0(2) |
| $C_{(2B)} - C_{(1B)} - C_{(6B)}$                         | 119.2(2)  | $C_{(3B)} - C_{(2B)} - C_{(1B)}$                          | 120.6(2) |
| $C_{(2B)} - C_{(3B)} - C_{(4B)}$                         | 120.8(2)  | $C_{(3B)}$ - $C_{(4B)}$ - $C_{(5B)}$                      | 119.7(2) |
| $C_{(4B)} - C_{(5B)} - C_{(6B)}$                         | 121.5(2)  | $C_{(5B)}$ - $C_{(6B)}$ - $C_{(1B)}$                      | 118.2(2) |
| $C_{(5B)} - C_{(6B)} - C_{(7B)}$                         | 122.2(2)  | $C_{(1B)}$ - $C_{(6B)}$ - $C_{(7B)}$                      | 119.5(2) |
| $C_{(8B)} - C_{(7B)} - C_{(15B)}$                        | 121.7(2)  | $C_{(8B)}$ - $C_{(7B)}$ - $C_{(6B)}$                      | 117.2(2) |
| $C_{(15B)} - C_{(7B)} - C_{(6B)}$                        | 121.1(2)  | $C_{(7B)}$ - $C_{(8B)}$ - $C_{(9B)}$                      | 123.3(2) |
| $C_{(7B)} - C_{(8B)} - C_{(12B)}$                        | 122.7(2)  | $C_{(9B)}$ - $C_{(8B)}$ - $C_{(12B)}$                     | 113.6(2) |
| $O_{(1B)} - C_{(9B)} - N_{(1B)}$                         | 120.6(2)  | $O_{(1B)}$ - $C_{(9B)}$ - $C_{(8B)}$                      | 122.0(2) |
| $N_{(1B)} - C_{(9B)} - C_{(8B)}$                         | 117.3(2)  | $N_{(1B)}$ - $C_{(10B)}$ - $C_{(11B)}$                    | 112.4(2) |
| $O_{(2B)} - C_{(12B)} - O_{(3B)}$                        | 123.5(2)  | $O_{(2B)}$ - $C_{(12B)}$ - $C_{(8B)}$                     | 125.1(2) |
| $O_{(3B)} - C_{(12B)} - C_{(8B)}$                        | 111.4(2)  | $O_{(3B)}$ - $C_{(13B)}$ - $C_{(14B)}$                    | 107.5(3) |
| $C_{(17B)} - C_{(15B)} - C_{(16B)}$                      | 116.2(2)  | $C_{(17B)}$ - $C_{(15B)}$ - $C_{(7B)}$                    | 120.3(2) |
| $C_{(16B)} - C_{(15B)} - C_{(7B)}$                       | 123.1(2)  | $N_{(2B)}$ - $C_{(16B)}$ - $C_{(15B)}$                    | 177.4(2) |
| $N_{(3B)} - C_{(17B)} - C_{(15B)}$                       | 177.2(2)  |   |          |

В независимой части элементарной ячейки находятся два катиона калия и два органических аниона **A** и **B** (рис. 1). Бициклический фрагмент органического аниона плоский с точностью 0.02 Å. Удлинение связей  $O_{(1)}$ - $C_{(9)}$  [1.248(2) в молекуле **A**, 1.249(2) Å в молекуле **B**] и  $C_{(7)}$ - $C_{(8)}$  [1.388(2) в **A**, 1.386(2) Å в **B**] по сравнению с их средними значениями 1.210 и 1.332 Å, соответственно, [4] при одновременном укорочении связей  $C_{(7)}$ - $C_{(15)}$  [1.448(2) в **A**, 1.452(2) Å в **B**] и  $C_{(8)}$ - $C_{(9)}$  [1.436(2) в **A**, 1.437(2) Å в **B**] (средние значения 1.510 и 1.455 Å соответственно), а также то, что атомы  $C_{(7)}$ ,  $C_{(15)}$ ,  $C_{(16)}$  и  $C_{(17)}$  лежат в одной плоскости, позволяет представить строение аниона исследуемой соли как резонансный гибрид двух канонических структур **3** и **4** с преимущественным вкладом 1,2-дигидроформы **3**.

Этильный заместитель при атоме  $N_{(1)}$  расположен перпендикулярно плоскости хинолонового фрагмента [торсионные углы  $C_{(9)}-N_{(1)}-C_{(10)}-C_{(11)}$ 98.7(2) в **A** и –99.3(2)° в **B**]. Отталкивание между атомами водорода этильной группы и атомами бицикла [укороченные внутримолекулярные контакты  $H_{(10a)}...C_{(2)}$  2.58 в **A** и 2.60 в **B** (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.87 [5]);  $H_{(10a)}...H_{(2)}$  2.03 в **A** и 2.07 в **B** (2.34);  $H_{(10b)}...O_{(1)}$  2.31 в **A** и 2.27 Å в **B** (2.46 Å)] обусловливает, по-видимому, удлинение связей  $N_{(1)}-C_{(9)}$ 1.383(2) в **A**, 1.379(2) в **B** и  $N_{(1)}-C_{(1)}$  1.401(2) Å в **A** и **B** по сравнению с их средними значениями 1.347 и 1.371 Å соответственно.

Отталкивание между пространственно сближенными заместителями при атомах  $C_{(7)}$  и  $C_{(8)}$  [укороченные контакты  $N_{(3)}...C_{(12)}$  3.13 в **A** и 3.11 Å в **B** (3.21 Å)] приводит к развороту обоих заместителей относительно плоскости бициклического фрагмента [торсионные углы  $C_{(9)}-C_{(8)}-C_{(12)}-O_{(2)}$  68.5(3) в **A** и -72.4(3)° в **B**;  $C_{(8)}-C_{(7)}-C_{(15)}-C_{(17)}$  29.3(3) в **A** и -28.9(3)° в **B**]. Этильная группа сложноэфирного заместителя находится в *ар*-конформации относительно связей  $C_{(12)}-C_{(8)}$  и  $C_{(12)}-O_{(3)}$  [торсионные углы  $C_{(13)}-O_{(3)}-C_{(12)}-C_{(8)}$ -177.3(2) в **A** и 177.8(2)° в **B**;  $C_{(12)}-O_{(3)}-C_{(13)}-C_{(14)}-179.6(2)$  в **A** и 174.6(2)° в **B**]. В кристалле обнаружен межмолекулярный укороченный контакт H<sub>(10c)</sub>...C<sub>(4a)</sub> (*x*-1, *y*, *z*) 2.82 Å.

Таким образом, проведенное исследование позволяет однозначно исключить возможность гидратации нитрильной группы в амидную на начальной стадии синтеза.

Нитрилы – устойчивые к гидролизу соединения. Для их превращения в амиды, как правило, необходимы достаточно жесткие кислые или щелочные условия. При подкислении водных растворов калиевых солей **3** присоединение воды происходит необычно легко. Этот факт вполне согласуется с представлением о том, что первоначально образующиеся хинолилмалононитрилы гидролизуются в таутомерной кетениминной форме [3]. Тем не менее, приводящие к карбоксамидам реакции кетениминов с водой, как известно, протекают медленно [6], поэтому точнее будет говорить о том, что быстрой гидратации подвергаются высоко реакционноспособные кетениминиевые соли **5**, поскольку синтез проходит в кислой среде.

В химии нитрилов хорошо известна способность образовавшихся амидов гидролизоваться до кислот гораздо быстрее первой стадии процесса, т. е. гидратации нитрила в амид. Именно поэтому превращение

нитрилов в амиды без последующего их гидролиза в кислоты проводят

в специальных условиях (в концентрированной серной или полифосфорной кислоте, обработкой трифторидом бора в уксусной кислоте и т. д.) [6]. При получении цианацетамидов **2** никаких особых приемов не требуется. Хроматографический контроль показывает, что содержание основного вещества в неочищенных соединениях **2a,b** составляет 98.7 и 99.1%, соответственно, тогда как следы теоретически возможных примесей – хинолилциануксусных кислот **6** – не обнаружены.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н синтезированных соединений записаны на приборе Varian Mercury-VX-200 (200 МГц), растворитель ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Хромато-массспектры цианацетамидов **2** зарегистрированы на спектрометре Agilent 1100 LC/MSD, способ ионизации APCI (химическая ионизация при атмосферном давлении). Параметры хроматографической колонки: длина 50 мм, диаметр 4.6 мм, неподвижная фаза – ZORBAX Eclipse XDB-C18, растворитель – водный ацетонитрил, подкисленный 0.1% трифторуксусной кислоты, градиентное элюирование, скорость подачи растворителя 2.4 мл/мин.

Калиевая соль 4-дицианометил-2-оксо-3-этоксикарбонил-1-этил-1,2-дигидрохинолина (3a). К раствору 2.79 г (0.01 моль) этилового эфира 2-оксо-4-хлор-1-этил-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (1a) в 15 мл ДМФА прибавляют 0.72 г (0.011 моль) малононитрила, 2 г К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> и перемешивают 3.5 ч при 50 °С. Охлаждают, прибавляют 50 мл ацетона и фильтруют. Осадок на фильтре несколько раз промывают ацетоном. Раствори-тели из фильтруют, после чего конечное соединение осаждают гексаном или эфиром. Выделившийся желтый осадок соли 3a отфильтровывают, промывают гексаном или эфиром, сушат. Выход 2.95 г (85%). Т. пл. 263–265 °С. Монокристаллы для РСА получены кристаллизацией из ацетона. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 8.48 (1H, д. д, *J* = 8.3 и *J* = 1.5, H-5); 7.54 (1H, т. д, *J* = 7.7 и *J* = 1.5, H-7); 7.42 (1H, д. д, *J* = 8.6 и *J* = 1.1, H-8); 7.14 (1H, т. д, *J* = 7.5 и *J* = 1.4, H-6); 4.15 (4H, м. NCH<sub>2</sub> + OCH<sub>2</sub>); 1.22 (3H, т, *J* = 6.9, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.12 (3H, т, *J* = 7.1, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 58.89; H 4.15; N 12.17. С<sub>17</sub>H<sub>14</sub>KN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 58.77; H 4.06; N 12.09.

Калиевая соль 4-дицианометил-2-оксо-1-пропил-3-этоксикарбонил-1,2-дигидрохинолина (3b). Получают аналогично. Выход 3.28 г (91%). Т. пл. 247–249 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д. (J,  $\Gamma$ ц): 8.46 (1H, д. д, J = 8.4 и J = 1.5, H-5); 7.53 (1H, т. д, J = 7.9 и J = 1.2, H-7); 7.41 (1H, д. д, J = 8.6 и J = 1.0, H-8); 7.13 (1H, т. д, J = 7.4 и J = 1.3, H-6); 4.14 (2H, к, J = 7.0, OCH<sub>2</sub>); 4.05 (2H, т, J = 8.1, NCH<sub>2</sub>); 1.56 (2H, м, NCH<sub>2</sub>C<u>H<sub>2</sub></u>); 1.21 (3H, т, J = 7.0, OCH<sub>2</sub>C<u>H<sub>3</sub></u>); 0.91 (3H, т, J = 7.5, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<u>H<sub>3</sub></u>). Найдено, %: С 59.94; H 4.60; N 11.56. С<sub>18</sub>H<sub>16</sub>KN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 59.82; H 4.46; N 11.63.

Этиловый эфир 4-(карбамоилцианометил)-2-оксо-1-этил-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (2a). Раствор 0.35 г (0.001 моль) соответствующей калиевой соли 3а в 5 мл воды подкисляют HCl до pH 4 и оставляют в выпарительной чашке при комнатной температуре до полного высыхания. Для удаления KCl остаток обрабатывают 5 мл сухого ацетона и через несколько часов отфильтровывают. Остаток на фильтре промывают сухим ацетоном, после чего растворитель из фильтрата удаляют. Хромато-масс-спектрометрическому исследованию подвергают сначала неочищенное, а затем перекристаллизованное из этанола соединение в сравнении с заведомым образцом [3]. Содержание основного вещества в образце с 98.70% возрастает до 99.96%. Масс-спектр, m/z ( $I_{oтн}$ , %): 285 [M–CONH<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> (97), 282 [M–EtOH+H]<sup>+</sup> (15), 213 [M–CONH<sub>2</sub>–COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup> (100).

Этиловый эфир 4-(карбамоилцианометил)-2-оксо-1-пропил-1,2-дигидрохинолин-3карбоновой кислоты (2b) получают из калиевой соли 3b и исследуют по схеме предыдущего примера. Содержание основного вещества в неочищенном образце составляет 99.12%, в перекристаллизованном из этанола – 99.94%. Масс-спектр, m/z ( $I_{\rm отн}$ , %): 299 [M-CONH<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> (95), 296 [M-EtOH+H]<sup>+</sup> (17), 227 [M-CONH<sub>2</sub>-COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup> (100).

Кроме того, полученные цианацетамиды **2** дополнительно идентифицированы по спектрам ЯМР <sup>1</sup>Н, а также по отсутствию депрессии температур плавления смешанных проб с заведомыми образцами [3].

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы калиевой соли За моноклинные

(ацетон) при 20 °C: a = 13.926(1), b = 19.033(1), c = 14.118(1) Å,  $\beta = 118.47(1)^{\circ}$ , V = 3289.6(3) Å<sup>3</sup>,  $M_r = 347.41$ , Z = 8, пространственная группа  $P2_1/n$ ,  $d_{\rm выч} = 1.403$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu$ (Мо $K\alpha$ ) = 0.343 мм<sup>-1</sup>, F(000) = 1440. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 17612 отражений (7523 независимых,  $R_{\rm int} = 0.035$ ) измерены на дифрактометре Xcalibur-3 (Мо $K\alpha$ -излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{\rm max} = 55^{\circ}$ ).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL [7]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены изотропно. Структура уточнена по  $F^2$  полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до  $wR_2 = 0.112$  по 7495 отражениям ( $R_1 = 0.047$  по 5503 отражениям с  $F>4\sigma(F)$ , S = 1.046). Полная кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных (депонент № ССDC 296936). Межатомные расстояния и валентные углы представлены в табл. 1, 2.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. И. В. Украинец, Л. В. Сидоренко, О. В. Горохова, С. В. Шишкина, А. В. Туров, *XTC*, № 5 (2007).
- 2. Ю. А. Шаранин, В. К. Промоненков, В. П. Литвинов, Итоги науки и техники. ВИНИТИ. Сер. Органическая химия, **20**(I), 52 (1991).
- 3. И. В. Украинец, Н. Л. Березнякова, Л. В. Сидоренко, С. В. Шишкина, ХГС, № 5 (2007).
- 4. H.-B. Burgi, J. D. Dunitz, Struct. Correl., VCH, Weinheim, 1994, 2, 741.
- 5. Ю. В. Зефиров, *Кристаллография*, **42**, 936 (1997).
- 6. *Общая органическая химия,* под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1982, т. 3, с. 640, 665.
- 7. G. M. Sheldrick, SHELXTL PLUS. PC Version. A System of Computer Programs for the Determination of Crystal Structure from X-ray Diffraction Data. Rev. 5.1 (1998).

Национальный фармацевтический университет, Харьков 61002, Украина e-mail: uiv@kharkov.ua Поступило 30.01.2006

<sup>а</sup>НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков 61001 e-mail: sveta@xray.isc.kharkov.com