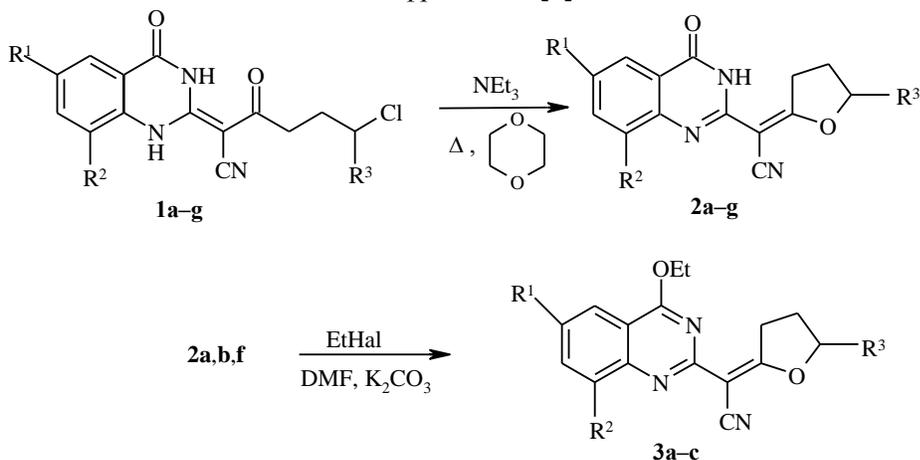


УДОБНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2-(4-ОКСО-3,4-ДИГИДРОХИНАЗОЛИН-2-ИЛ)-2-(ТЕТРАГИДРОФУРАНИЛ-2-ИДЕН)АЦЕТОНИТРИЛОВ

Ключевые слова: 3-оксо-6-хлор-2-(4-оксо-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин-2-илиден)гексаннитрилы, 3-оксо-6-хлор-2-(4-оксо-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин-2-илиден)гептаннитрилы, 2-(4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-ил)-2-(тетра-гидрофуран-2-илиден)ацетонитрилы.

Ранее был описан метод синтеза 2-гетарил-2-(пирролидинилиден)ацетонитрилов [1] конденсацией гетарилацетонитрилов с *O*-метилбутиро-лактинном. Нами получены кислородсодержащие аналоги подобных соединений, исходя из 3-оксо-6-хлор-2-(4-оксо-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин-2-илиден)гексан- и -гептаннитрилов **1**.

Нитрилы характеризуются наличием подвижного атома галогена и нескольких нуклеофильных центров: два атома азота хиначолонового фрагмента, атом кислорода карбонильной группы ацильного фрагмента и атом С(2) ацетонитрильного фрагмента молекулы. Поэтому вполне естественно, что при нагревании этих веществ (лучше в присутствии триэтил-амин) происходит внутримолекулярное алкилирование. Удивительно, на наш взгляд, то, что из четырех названных центров электрофильной атаке подвергается атом кислорода ацильного фрагмента молекулы с образованием соответствующих 2-(4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-ил)-2-(тетра-гидрофуранил-2-иден)ацетонитрилов **2**. В случае 3-оксо-4-хлор-2-(4-оксо-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин-2-илиден)бутаннитрила электрофильной атаке подвергается атом азота 1-*N* хиначолонового фрагмента [2].



1, 2 a, g R¹ = H, **b, d** R¹ = Me, **c** R¹ = *i*-Pr, **e** R¹ = F, **f** R¹ = Br; **a-c, e-g** R² = H, **d** R² = Me; **a-f** R³ = H, **g** R³ = Me; **3 a** R¹ = H, **b** R¹ = Me, **c** R¹ = Br, **a-c** R² = R³ = H

В спектрах ЯМР ¹H соединений **2–3** сигналы ароматических протонов наблюдаются в области 7.4–8.2 м. д., в слабом поле (10.9–11.3 м. д.) проявляется сигнал хиначолонового протона NH, в области 2.2–4.7 м. д. – сигналы метиленовых групп тетрагидрофуранового цикла. В ИК спектрах полосы поглощения С=О и групп NH хиначолона наблюдаются в области 1680–1660 и 3350–3340 см⁻¹, соответственно, сопряженная группа CN поглощает при 2215–2208 см⁻¹.

При действии этилгалогенидов на растворы соединений **2** в ДМФА в присутствии поташа происходит алкилирование по атому кислорода хиначолонового фрагмента с образованием соединений **3**.

2-(6-R¹-8-R²-4-Оксо-3,4-дигидрохиназол-2-ил)-2-(5-R³-тетрагидро-2-фуранилиден)-ацетонитрилы (2a-g). К суспензии 7 ммоль 3-оксо-6-хлор-2-(4-оксо-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин-2-илиден)гексан- или -гептаннитрила **1** в диоксане или бутаноле добавляют 7 ммоль триэтиламина, нагревают 1–3 ч, контролируя полноту реакции хроматографически. Реакционную смесь охлаждают, отфильтровывают осадок продукта **2**, фильтрат упаривают и выделяют дополнительное количество соединения **2**. Осадок промывают водой, спиртом.

2a. Т. пл. 242–243 °С (из ВuОН). Выход 73%. Найдено, %: N 16.67. C₁₄H₁₁N₃O₂. Вычислено, %: N 16.59.

2b. Т. пл. 247–249 °С (из ВuОН). Выход 86%. Найдено, %: N 15.81. C₁₅H₁₃N₃O₂. Вычислено, %: N 15.72.

2c. Т. пл. 229–231 °С (из ВuОН). Выход 75%. Найдено, %: N 14.50. C₁₇H₁₇N₃O₂. Вычислено, %: N 14.23.

2d. Т. пл. 253–255 °С (из ВuОН). Выход 85%. Найдено, %: N 14.98. C₁₆H₁₅N₃O₂. Вычислено, %: N 14.94.

- 2e.** Т. пл. 273–275 °С (из ВuОН). Выход 81%. Найдено, %: N 15.62. C₁₄H₁₀FN₃O₂. Вычислено, %: N 15.49.
- 2f.** Т. пл. 264–266 °С (из ВuОН). Выход 78%. Найдено, %: Br 24.19; N 12.77. C₁₄H₁₀BrN₃O₂. Вычислено, %: Br 24.06; N 12.65.
- 2g.** Т. пл. 204–206 °С (из ВuОН). Выход 89%. Найдено, %: N 15.86. C₁₅H₁₃N₃O₂. Вычислено, %: N 15.72.
- 2-(6-R¹-4-Этоксихиназолин-2-ил)-2-(тетрагидрофуран-2-илиден)ацетонитрилы (3a–c).** К нагретому раствору 6 ммоль соединения **2** в минимальном количестве ДМФА добав- ляют 18 ммоль поташа, 7.2 ммоль этилгалогенида и нагревают (60–70 °С) при интенсивном перемешивании 1–2 ч, контролируя полноту реакции хроматографически. Реакционную смесь охлаждают, отфильтровывают осадок продукта **3**, фильтрат упаривают и выделяют дополнительное количество соединения **3**. Осадок промывают водой, спиртом.
- 3a.** Т. пл. 222–224 °С (из ВuОН). Выход 83%. Найдено, %: N 15.22. C₁₆H₁₅N₃O₂. Вычислено, %: N 14.94.
- 3b.** Т. пл. 191–193 °С (из ВuОН). Выход 79%. Найдено, %: N 14.53. C₁₇H₁₇N₃O₂. Вычислено, %: N 14.23.
- 3c.** Т. пл. 220–221 °С (из ВuОН). Выход 75%. Найдено, %: Br 22.58, N 11.87. C₁₆H₁₄BrN₃O₂. Вычислено, %: Br 22.18, N 11.67.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. М. Воловенко, А. В. Твердохлебов, *ХГС*, 1565 (2000).
2. Yu. M. Volovenko, E. V. Resnyanskaya, *Mendeleev Commun.*, **12**, 119 (2002).

Ю. М. Воловенко, О. В. Хиля, Т. А. Воловненко

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко, Киев 01033, Украина
e-mail: olgakh@mail.univ.kiev.ua

Поступило в редакцию 19.11.2002