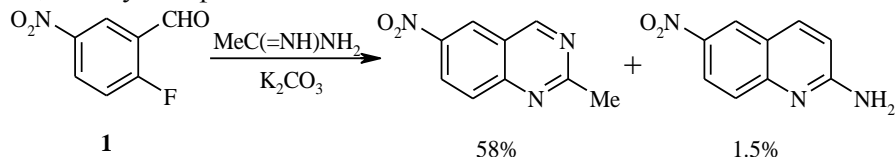


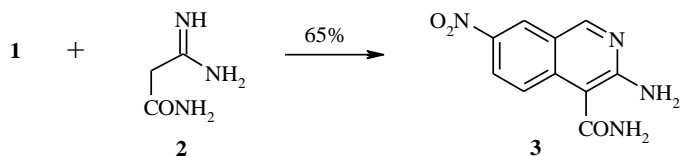
## ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ 5-НИТРО-2-ФТОРБЕНЗАЛЬДЕГИДА С АМИДИНАМИ

**Ключевые слова:** амидины как N,N- и C,N-динуклеофилы, 5-нитро-2-фторбензальдегид, циклоконденсация.

Недавно сообщалось о синтезе 4-незамещенных хиназолинов циклоконденсацией *o*-фторбензальдегидов с амидинами [1]. Известно также, что амидины, имеющие  $\alpha$ -атомы водорода, могут в циклоконденсациях с эфирами 3-оксокарбоновых кислот и сопряженными енонами выступать не только как N,N-, но и как C,N-динуклеофилы [2, 3]. В связи с этим мы изучили взаимодействие 5-нитро-2-фторбензальдегида (**1**) с ацетамидином в тех же условиях, что и в работе [1], и тщательно разделили реакционную смесь с помощью колоночной хроматографии. Основным продуктом реакции оказался, как и ожидалось, 2-метил-6-нитрохиназолин. Кроме того, в следовых количествах был выделен изомерный ему 2-амино-6-нитрохинолин, образующийся в результате нуклеофильной атаки  $\alpha$ -атома углерода амидина на карбонильную группу бензальдегида. До сих пор циклоконденсации с участием незамещенного ацетамидина, как C,N-динуклеофила были неизвестны.



При введении в ту же реакцию амидина **2**, имеющего активную метиленовую группу, основным продуктом циклоконденсации оказался 3-аминоизохинолин **3**.



Структура изохинолина приписана соединению **3** на основании химических сдвигов сигналов 1-Н, C<sub>(1)</sub> и КССВ  $^1J$  (C<sup>1</sup>-Н<sup>1</sup>). Эти величины имеют значения, характерные для фрагмента С-Н, находящегося в  $\alpha$ -положении к атому азота в азинах [5].

**2-Метил-6-нитрохиназолин** выделяют колоночной хроматографией на силикагеле. Элюент эфир-гексан, 1:2. Выход 58%, т. пл. 152–154 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 2.84 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 8.05 (1H, д,  $J = 9$ , 8-Н); 8.61 (1H, м,  $J = 9$ , 2-, 5-, 7-Н); 9.12 (1H, д,  $J = 2.5$ , 5-Н); 9.78 (1H, с, 4-Н). Найдено, %: С 57.21; Н 3.72; N 22.10. С<sub>9</sub>Н<sub>7</sub>Н<sub>3</sub>О<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 57.14; Н 3.73; N 22.21.

**2-Амино-6-нитрохинолин** [4] выделяют колоночной хроматографией на силикагеле. Элюент эфир-гексан-этилацетат, 3:1:1. Выход 1.5%, т. пл. 250 °С (с разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 6.89 (1H, д,  $J = 9$ , 3-Н); 7.23 (2H, NH<sub>2</sub>); 7.85 (1H, CONH); 8.24 (1H, м,  $J = 9$ , 2-, 5-, 6-Н); 8.93 (1H, д,  $J = 2.5$ , 8-Н); 9.19 (1H, с, 1-Н). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 104.35 (C<sub>(4)</sub>); 119.79 (C<sub>(8a)</sub>); 123.83 (C<sub>(5)</sub>); 123.85 (C<sub>(6)</sub>); 126.14 (C<sub>(8)</sub>); 137.41 (C<sub>(4a)</sub>); 140.98 (C<sub>(7)</sub>); 155.98 (C<sub>(3)</sub>); 156.12 (C<sub>(1)</sub>),  $^1J_{\text{C-H}} = 181.5$  Гц; 168.08 (CO). Найдено, %: С 51.66; Н 3.52; N 24.19. С<sub>10</sub>Н<sub>8</sub>Н<sub>4</sub>О<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 51.73; Н 3.47; N 24.13.

**3-Амино-7-нитроизохинолин-4-карбоксамид** (**3**) выделяют, переосаждая смесью эфир-этанол, 1:1, из ДМФА. Выход 65%, т. пл. ~350 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 6.86 (2H, 3-NH<sub>2</sub>); 7.83 (2H, д,  $J = 9$ , 5-Н); 7.85 (1H, CONH); 8.06 (1H, CONH); 8.24 (1H, м,  $J = 9$ , 2-, 5-, 6-Н); 8.93 (1H, д,  $J = 2.5$ , 8-Н); 9.19 (1H, с, 1-Н). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 104.35 (C<sub>(4)</sub>); 119.79 (C<sub>(8a)</sub>); 123.83 (C<sub>(5)</sub>); 123.85 (C<sub>(6)</sub>); 126.14 (C<sub>(8)</sub>); 137.41 (C<sub>(4a)</sub>); 140.98 (C<sub>(7)</sub>); 155.98 (C<sub>(3)</sub>); 156.12 (C<sub>(1)</sub>),  $^1J_{\text{C-H}} = 181.5$  Гц; 168.08 (CO). Найдено, %: С 51.66; Н 3.52; N 24.19. С<sub>10</sub>Н<sub>8</sub>Н<sub>4</sub>О<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 51.73; Н 3.47; N 24.13.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Kotsuki, H. Sakai, H. Morimoto, H. Suenaga, *Synlett*, 1993 (1999).
2. D. J. Brown, P. Waring, *Aust. J. Chem.*, **30**, 621 (1977).
3. M. A.-M. Goma, A. M. Nour El-Din, A. A. Mohamed, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 471 (1999).
4. A. E. Tschitschibabin, D. P. Witkovsky, M. I. Lapschin, *Ber.*, **58**, 803 (1925).
5. H.-O. Kalinowsky, S. Berger, S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984, 356, 455.

**Д. В. Дарьин, С. И. Селиванов, П. С. Лобанов, А. А. Потехин**

*Санкт-Петербургский государственный  
университет,  
Санкт-Петербург 198904, Россия  
e-mail: [psl@pisem.net](mailto:psl@pisem.net)*

*Поступило в редакцию 24.04.2002*

ХГС. – 2002. – № 8. – С. 1155

---