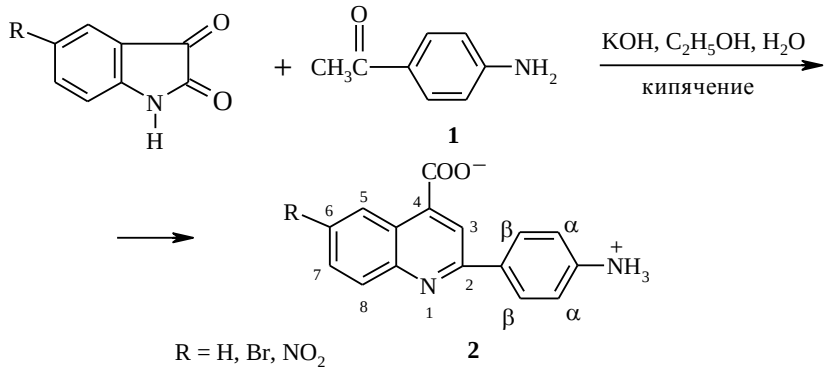
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИН-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ключевые слова: 4-аминоацетофенон, 2-(4-аминофенил)хинолин-4-кар-боновые кислоты, 5-бромизатин, изатин, 5-нитроизатин, реакция Пфит-цингера.

Реакция Пфитцингера является наиболее эффективным и простым методом синтеза производных хинолин-4-карбоновой кислоты [1, 2]. В эту реакцию были вовлечены, с одной стороны, многочисленные соединения ряда изатина, а, с другой стороны, ацетофенон и различные его производные. Однако в этой реакции до сих пор не был изучен 4-аминоацетофенон (**1**). В то же время, использование ацетофенона **1** в реакции Пфитцингера от-крывает путь к получению производных 2-(4-аминофенил)хинолин-4-кар-боновой кислоты, представляющих большой интерес в качестве перспек-тивных синтонов.

Мы изучили реакцию аминоацетофенона **1** с изатином, 5-бромизатином и 5-нитроизатином в спиртово-водной среде в присутствии гидроксида калия. В результате с выходами 72–86% были синтезированы 2-(4-амино-фенил)хинолин-4-карбоновые кислоты, существующие в виде внутренних солей **2**.



2-(4-Аминофенил)хинолин-4-карбоновая кислота (**2**, R = H). Смесь 10.37 г (0.075 моль) изатина, 9.45 г (0.07 моль) **1** и раствора 11.2 г (0.2 моль) гидроксида калия в 80 мл спирта и 2 мл воды кипятят при перемешивании до полного исчезновения (20–24 ч) исходного **1** (периодический контроль с помощью ТСХ). Реакционную смесь фильтруют в горячем состоянии, к фильтрату добавляют 100 мл воды и подкисляют при перемешивании разбавленной соляной кислотой (1:1) до pH 6–6.5, перемешивают 15 мин, осадок отфильтровывают, промывают водой (3 × 25 мл), спиртом (2 × 5 мл) и эфиром (2 × 10 мл). Получают 15.89 г (86%), перекристаллизовывают из смеси ДМСО–вода, т. пл. 174–176 °С. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1595 и 1456 (C=C, аром.), 3200 (C–H, аром.), 816 (1,4-заме-щенное бензольное кольцо), 2803 и 1590 (NH_3^+), 1540 и 1408 (COO^-). УФ спектр, λ_{max}, нм (lg ε): 221.6 (2.01), 282.0 (1.85), 344.8 (1.68). Спектр ЯМР ^{1}H (300 МГц, ДМСО-d_6–CCl_4), δ, м. д.: 6.72 (2H, д, α-H); 8.01 (2H, д, β-H); 8.32 (1H, с, 3-H); 8.03 (1H, д, 5-H); 7.72 (1H, т, 6-H); 7.52 (1H, т, 7-H); 8.69 (1H, д, 8-H). Найдено, %: C 73.07; H 4.21; N 10.37. $C_{16}H_{12}N_2O_2$. Вычислено, %: C 72.71; H 4.58; N 10.60.

Аналогично получают другие соединения **2** из ацетофенона **1** и соответствующих производных изатина.

2-(4-Аминофенил)-6-бромхинолин-4-карбоновая кислота (**2**, R = Br). Выход 85%, т. пл. 288–290 °С (из ДМСО–вода). ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1544 и 1496 (C=C, аром.), 3202 (C–H, аром.), 816 (1,4-замещенное бензольное кольцо), 2802 и 1580 (NH_3^+), 1536 и 1400 (COO^-). УФ спектр, λ_{max}, нм (lg ε): 230.8 (1.94), 266.8 (1.68), 293.2 (1.72), 354.0 (1.60). Спектр ЯМР ^{1}H (300 МГц, ДМСО-d_6–CCl_4), δ, м. д.: 7.14 (2H, д, α-H); 8.23 (2H, д, β-H); 8.46 (1H, с, 3-H); 8.89 (1H, с, 5-H); 7.93 (1H, д, 7-H); 8.07 (1H, д, 8-H). Найдено, %: C 55.67; H 3.19; N 7.79. $C_{16}H_{11}BrN_2O_2$. Вычислено, %: C 55.99; H 3.23; N 8.16.

2-(4-Аминофенил)-6-нитрохинолин-4-карбоновая кислота (**2**, R = NO_2). Реакцион-ную смесь после окончания кипячения не фильтруют, а разбавляют 100 мл воды и обрабатывают как описано выше для **2** (R = H). Выход 72%, т. разложения >300 °С (ДМСО). ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1592 и 1472 (C=C, аром.), 3208 (C–H, аром.), 825 (1,4-замещенное бензольное кольцо), 2802 и 1592 (NH_3^+), 1582 и 1402 (COO^-) 1560 и 1352 (NO_2). УФ спектр, λ_{max}, нм (lg ε): 217.6 (1.83), 280.0 (1.72); 352.4 (1.55); 414.8 (1.39). Найдено, %: C 61.62; H 3.74; N 13.17. $C_{16}H_{11}N_3O_4$. Вычислено, %: C 62.13; H 3.58; N 13.58.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р. Эльдерфилд, *Гетероциклические соединения*, ИЛ, Москва, 1955, **4**, 36.
2. Г. И. Жунгиету, М. А. Рехтер, *Изатин и его производные*, Штиинца, Кишинев, 1977, 68.

М.-Г. А. Швехгеймер, Н. Н. Кондрашова

Московский государственный текстильный университет им. А. Н. Косыгина, Москва 117918, Россия, e-mail: office@msta.ac.ru

Поступило в редакцию 21.06.2001

ХГС. – 2002. – № 2. – С. 275