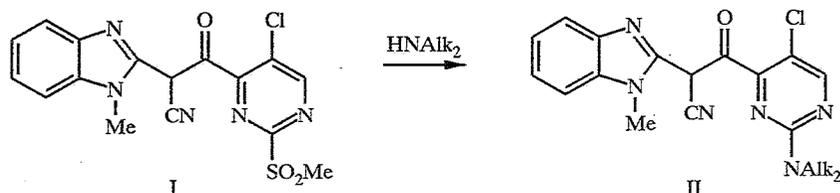


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

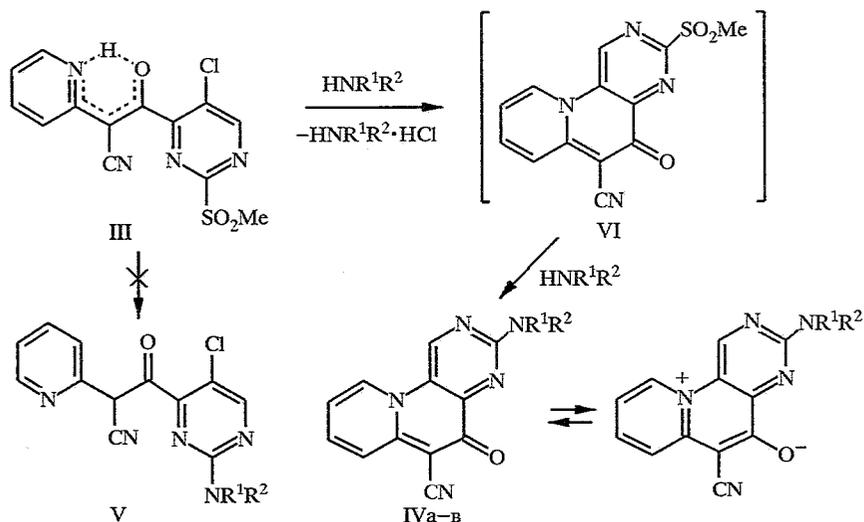
НЕОЖИДАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ
II ИРИМИДО[4,5-с]ХИНОЛИЗИНОВ

Ранее [1] нами был описан синтез 2-[5-хлор-2-(метилсульфонил)-4-пиримидинил]-2-оксо-1-(2-гетарил)этилцианидов. Показано, что при действии алифатических аминов на соединение I региоселективно замещается метилсульфонильная группа и образуется соединение II.



Оказалось, что 2-[5-хлор-2-(метилсульфонил)-4-пиримидинил]-2-оксо-1-(2-пиридил)этилцианид III реагирует с алифатическими вторичными аминами, превращаясь в 3-R¹R²N-5-оксо-5Н-пиримидо-[4,5-с]хинолизин-6-илцианиды IVа-в. Все попытки выделить не подвергшиеся циклизации вещества V, структурно подобные соединениям II, оказались неудачными.

В ИК спектрах соединений IV не наблюдаются полосы поглощения,



Va R¹, R² = -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-; Vб R¹, R² = H, CH₂Ph;

Vв R¹, R² = H, -(CH₂)₃-OH

характерные для метилсульфонильной группы. Данные элементного анализа указывают на отсутствие Cl и S и согласуются с приведенными для них структурами. Отсутствие в ИК спектрах полос поглощения в области 1750...1640 см⁻¹ позволяет с уверенностью говорить о значительном вкладе

биполярных структур в строение циклических молекул IVa—в. Образование соединения V и дальнейшее его превращение в IV представляется невозможным, так как атом хлора в положении 5 пиримидинового кольца с трудом замещается нуклеофилами. К тому же замена сильной σ -электроноакцепторной группы $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ на π -донорную $-\text{NAlk}_2$ дополнительно дезактивирует положение 5. Мы предполагаем, что взаимодействие соединения III с аминами идет через образование циклического интермедиата VI, который не может быть выделен в условиях данной реакции (его удастся выделить, используя Et_3N как основание). По-видимому, легкость циклизации соединения III по сравнению с описанными ранее производными бензимидазола I, объясняется меньшими стерическими препятствиями на стадии циклизации.

Синтез 3- $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}$ -5-оксо-5Н-пиримидо[4,5-с]хинолизин-6-илцианидов (IV). К раствору 2-[5-хлор-2-(метилсульфонил)-4-пиримидинил]-2-оксо-1-(2-пиридил)этилцианида III (5 ммоль) в 25 мл сухого диоксиана добавляли 15 ммоль соответствующего амина. Реакционную смесь нагревают при 90...100 °С 4 ч. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают из диметилформамида. Выход соединений IVa—в — 81...87%.

3-Морфолино-5-оксо-5Н-пиримидо[4,5-с]хинолизин-6-илцианид (IVa). $T_{\text{пл}} >300$ °С (разл.); ИК спектр (КВг, см^{-1}) 2200 (CN); спектр ПМР (100 МГц, ДМСО- D_6) δ : 9,80 (1Н, с, 1-Н); 9,33 (1Н, д, $J = 7,2$ Гц, 10-Н); 7,87 (1Н, д, д, $J = 8,8, 6,5$ Гц, 8-Н); 7,54 (1Н, д, д, $J = 8,8, 1,1$ Гц, 7-Н); 7,23 (1Н, д, д, д, $J = 7,2, 6,5, 1,1$ Гц, 9-Н); 3,8 (8Н, м, морфолин); УФ спектр (ДМФА), $\lambda_{\text{max}} = 284, 328$ нм. Найдено, %: С 62,64; Н 4,21; N 22,27. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: С 62,53; Н 4,26; N 22,79.

3-Бензиламино-5-оксо-5Н-пиримидо[4,5-с]хинолизин-6-илцианид (IVб). $T_{\text{пл}} 317$ °С (разл.); ИК спектр (КВг, см^{-1}) 3300 (NH), 2195 (CN); спектр ПМР (100 МГц, ДМСО- D_6) δ : 9,70 (1Н, с, 1-Н); 9,30 (1Н, д, $J = 7,2$ Гц, 10-Н); 8,62 (1Н, шир. с, NH); 7,85 (1Н, д, д, $J = 8,8, 6,5$ Гц, 8-Н); 7,62 (1Н, д, д, $J = 8,8, 1,1$ Гц, 7-Н); 7,4...7,1 (6Н, м, 9-Н + Ph); 4,66 (2Н, д, $J = 6,8$ Гц, NHCH_2Ph); УФ спектр (ДМФА), $\lambda_{\text{max}} = 282, 324$ нм. Найдено, %: С 69,84; Н 3,91; N 21,41. $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: С 69,72; Н 4,00; N 21,39.

3-[(3-Гидроксипропил)амино]-5-оксо-5Н-пиримидо[4,5-с]хинолизин-6-илцианид (IVв). $T_{\text{пл}} 287...288$ °С (разл.); ИК спектр (КВг, см^{-1}) 3400 (NH), 2195 (CN); спектр ПМР (100 МГц, ДМСО- D_6) δ : 9,70 (1Н, с, 1-Н); 9,30 (1Н, д, $J = 7,2$ Гц, 10-Н); 8,07 (1Н, шир. с, NH); 7,85 (1Н, д, д, $J = 8,8, 6,5$ Гц, 8-Н); 7,62 (1Н, д, д, $J = 8,8, 1,1$ Гц, 7-Н); 7,21 (1Н, д, д, д, $J = 7,2, 6,5, 1,1$ Гц, 9-Н); 4,5 (1Н, шир. с, OH); 3,48 (4Н, м, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 1,74 (2Н, кв, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); УФ спектр (ДМФА), $\lambda_{\text{max}} = 282, 324$ нм. Найдено, %: С 61,05; Н 4,52; N 23,70. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: С 61,01; Н 4,44; N 23,72.

3-Метилсульфонил-5-оксо-5Н-пиримидо[4,5-с]хинолизин-6-илцианид (VI). $T_{\text{пл}} >330$ °С; ИК спектр (КВг, см^{-1}) 2205 (CN), 1310, 1130 (SO_2); спектр ПМР (100 МГц, ДМСО- D_6) δ : 10,49 (1Н, с, 1-Н); 9,58 (1Н, д, $J = 7,2$ Гц, 10-Н); 8,05 (1Н, д, д, $J = 8,8, 6,5$ Гц, 8-Н); 7,8 (1Н, д, д, $J = 8,8, 1,1$ Гц, 7-Н); 7,38 (1Н, д, д, д, $J = 7,2, 6,5, 1,1$ Гц, 9-Н); 3,55 (3Н, с, SO_2CH_3); УФ спектр (ДМФА), $\lambda_{\text{max}} = 282$ нм. Найдено, %: N 18,74; S 10,61. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: N 18,66; S 10,68.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воловенко Ю. М., Блюмин Е. В. // ХГС. — 1998. — № 3. — С. 358.

Ю. М. Воловенко, Е. В. Блюмин