

Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	T _{пл} , °С	Спектр ПМР, δ, м. д.					Выход, %
			растворитель	NH, с, хинолина	NH, т, амид	AgH, м	COOC ₂ H ₅	
Ia	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₂	251...253	DMCO-D ₆	12,67		7,0...7,9		74
Iб	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O	296...298	DMCO-D ₆	12,65	8,93	7,0...7,87		75
			CDCl ₃	12,43	8,17	7,2...7,7		
Iв	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₃	214...216	DMCO-D ₆	13,27	8,90	6,9...7,67	4,2 к (CH ₂), 1,2 т (CH ₃)	82
			CDCl ₃	13,27	8,0	6,9...7,7	4,0 к (CH ₂), 1,27 т (CH ₃)	
Iг	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₃	218...220	DMCO-D ₆	13,25	9,0	7,17...7,8	4,27 к (CH ₂), 1,2 т (CH ₃)	86
Iд	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₄	156...157	DMCO-D ₆	13,2		7,2...8,0	4,23 к (CH ₂), 1,2 т (CH ₃)	88
			CDCl ₃	13,33		7,2...8,1	4,33 к (CH ₂), 1,27 т (CH ₃)	
Iе	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₃	148...150	DMCO-D ₆	13,23	8,93	7,13...7,83	4,23 к (CH ₂), 1,2 т (CH ₃)	72
Iж	C ₂₁ H ₂₂ N ₃ O ₃	228...230	DMCO-D ₆	13,25	8,83	7,1...8,0	4,17 к (CH ₂), 1,3 т (CH ₃)	90
			CDCl ₃	13,27	8,1	6,8...7,8	4,0 к (CH ₂), 1,23 т (CH ₃)	

При этом илиденный таутомер может существовать в хелатной Б¹ и нехелатной Б формах.

УФ спектры соединений Ia,д сходны со спектрами хинолил-2-циануксусного эфира и хинолил-2-малондинитрила [2]. Они имеют широкую длинноволновую полосу с максимумом при 410...420 нм, которая, по данным работы [2], соответствует илиденной таутомерной форме.

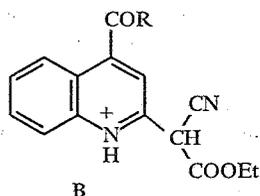
При переходе от неполярных растворителей (CCl₄) к полярным (CHCl₃, C₂H₅OH) наблюдается гипсохромное смещение длинноволновой полосы.

В спектрах ПМР соединений Iв—ж в DMCO-D₆ и CDCl₃ имеются сигналы при 13,2...13,8 м. д., что характерно для протона хелатного цикла. Таким образом, данные ПМР и УФ спектров свидетельствуют, что в CHCl₃ и CCl₄ соединения Iв—ж существуют в виде илиденного таутомера Б¹ с внутримолекулярной водородной связью хелатного типа. Илиденная структура соединений Iв—ж подтверждается также УФ спектрами 2-хинолилдмалондинитрила Ia, имеющими максимум при 410 нм, так как известно, что малондинитрильные производные азинов существуют исключительно в илиденной форме [1].

УФ спектры соединения Iд в 0,1 н. растворах HCl и NaOH в этаноле сходны друг с другом и со спектром малондинитрильного производного Ia и имеют максимумы при 400 и 387 нм соответственно. Это позволяет предположить, что соединения Iд и Ia в этанольных растворах HCl и NaOH имеют близкое строение и существуют в виде нехелатного илиденного таутомера Б.

В концентрированной серной кислоте длинноволновая полоса в УФ спектрах соединений Ia,д исчезает и появляется максимум при 336 нм, что аналогично поведению в концентрированных кислотах 2-пиридилциануксусного эфира [4], связанному с образованием ароматической протонированной формы. В случае соединений Iд—ж этой форме может быть приписана структура В. Возможно, что в концентрированной серной кислоте

происходит протонирование амидной и сложно-эфирной группы [5], что исключает возможность образования внутримолекулярной водородной связи.



В отличие от Id, соединение Ia лишь частично протонируется в концентрированной серной кислоте и имеет максимумы как при 430 нм, так и при 405 нм, что связано с меньшей основностью последнего.

Таблица 2

УФ и ИК спектры соединений Ia—ж

Соединение	УФ спектры		ИК спектры, ν , cm^{-1}			
	растворитель	λ_{max} , нм (lg ϵ)	СО амид	СО сл. эф.	CN	NH амид
Ia	Этанол	290 (4,25), 410 (3,88)	1658		2192, 2212	
	H ₂ SO ₄ конц.	252 (4,41), 290 (4,40), 340 (3,94)				
	0,1 н. NaOH	285 (4,16), 300 (4,15)				
Iб			1678		2192, 2212	3280
Iв			1660	1642	2208	3276
Iг			1660	1642	2208	3280
Id	Этанол	236 (4,51), 290 (4,40), 410 (4,05)	1670	1642	2205	
	0,1 н. NaOH	236 (4,55), 284 (4,11), 300 (4,11), 387 (3,65)				
	0,1 н. HCl	236 (4,46), 288 (4,3), 400 (3,94)				
	CCl ₄	296 (4,21), 420 (3,38)				
	CHCl ₃	242 (4,10), 292 (4,34), 415 (3,98)				
	H ₂ SO ₄ конц.	252 (4,65), 336 (4,43)				
Ie			1660	1645	2204	3268
Iж			1660	1643	2205	3296

Таблица 3

Данные элементного анализа соединений Ia—ж

Соединение	Найдено, %			Вычислено, %		
	C	H	N	C	H	N
Ia	56,60	4,57	18,33	56,65	4,61	18,29
Iб	69,80	5,46	19,12	69,84	5,52	19,17
Iв	66,39	5,84	12,87	66,44	5,89	12,92
Iг	66,50	5,93	12,98	66,44	5,89	12,92
Id	64,51	5,49	11,84	64,58	5,42	11,89
Ie	67,92	6,51	11,83	67,97	6,56	11,90
Iж	69,17	6,13	11,58	69,21	6,09	11,53

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Спектры ПМР получены на приборе РЯ-2310 (60 МГц), внутренний стандарт ГМДС, растворитель ДМСО- D_6 и $CDCl_3$. УФ спектры получены на приборе СФ-16 для 2×10^{-5} М растворов. Характеристики полученных соединений представлены в таблицах.

Данные элементных анализов на С, Н и N соответствуют вычисленным.

Производные (4-карбамоилхинолил-2)малонодинитрила Ia,б. Смесь 0,01 моль соответствующего амида 2-хлорцинхоиновой кислоты [6], 0,7 г (0,01 моль) малонодинитрила и 1,4 г (0,01 моль) безводного карбоната калия в 10 мл ДМФА нагревают при 150 °С в течение 3 ч, охлаждают, разбавляют водой и нейтрализуют уксусной кислотой, осадок отфильтровывают и кристаллизуют из диоксиана.

Производные (4-карбамоилхинолил-2)циануксусного эфира Ib—ж. Смесь 0,01 моль соответствующего амида 2-хлорцинхоиновой кислоты, 1,1 г (0,01 моль) этилового эфира циануксусной кислоты и 1,4 г (0,01 моль) безводного карбоната калия нагревают при 150 °С в течение 6 ч, охлаждают, разбавляют водой, нейтрализуют уксусной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывают и кристаллизуют из спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лапачев В. В., Петренко О. П., Мамаев В. П. // Усп. химии. — 1990. — Т. 59. — С. 457.
2. Borror A. L., Haebeler A. F. // J. Org. Chem. — 1965. — Vol. 30. — P. 243.
3. Головчинская Е. С. // ЖОХ. — 1953. — Сб. I. — С. 692.
4. Pollak A., Stanovnik B., Tisler M., Venetic-Fortuna J. // Monatsh. Chem. — 1975. — Bd 106. — S. 473.
5. Арнетт Э. М. // Современные проблемы физической органической химии. — М.: Мир, 1967. — С. 195.
6. Янборисова О. А., Колла В. Э., Вихарева С. А., Коньшин М. Е. / Деп. в ВИНТИ, 1990. — № 3118-В.

Пермская фармацевтическая академия,
Пермь 614600

Поступило в редакцию 28.12.95