

Е. В. Громачевская, Е. А. Кайгородова, В. Е. Заводник,  
Г. Д. Крапивин

## ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИНАЗОЛИНОВ

### 4\*. НЕОБЫЧНОЕ ПРОТЕКАНИЕ АЦИЛИРОВАНИЯ АЛКИЛ-2-(4,4-ДИФЕНИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРО- 2-ХИНАЗОЛИНИЛИДЕН)АЦЕТАТОВ.

### МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА МЕТИЛ-2-(4,4-ДИФЕНИЛ-1,2,3,4- ТЕТРАГИДРО-2-ХИНАЗОЛИНИЛИДЕН)-3-ОКСОБУТАНОАТА

При изучении реакции производных хиназолинов с хлорангтридами в отсутствие кислот выявлено, что алкил-2-(4,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидро-2-хинолинилиден)ацетаты подвергаются С-ацилированию; методом РСА исследована молекулярная структура метил-2-(4,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидро-2-хинолинилиден)-3-оксобутаноата.

**Ключевые слова:** тетрагидрохинолинилиденацетаты, ацилирование, масс-спектрометрия, молекулярная структура, прототропная таутомерия.

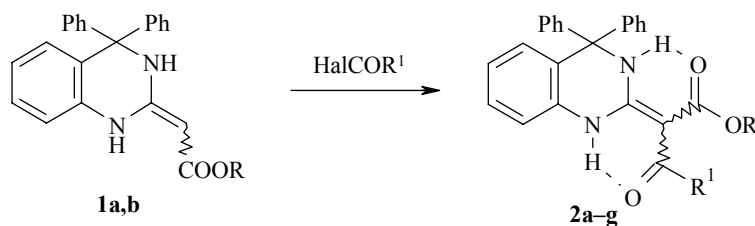
Ранее нами была описана реакция *o*-аминофенилдифенилкарбинола с нитрилами различного строения и хлорной кислотой [1, 2]. Этиловый эфир циануксусной кислоты в условиях указанной реакции образует этил-2-(4,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидро-2-хинолинилиден)ацетат (**1b**), существующий в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров [2]. Там же отмечено, что метилирование этого соединения происходит как *N*- и *C*-диметилирование с миграцией экзоциклической кратной связи в гетероцикл и образованием соответствующего этил-2-(3-метил-4,4-дифенил-3,4-дигидро-2-хинолинил)-пропаноата.

В связи со столь необычным протеканием реакции алкилирования – при наличии двух аминных атомов азота алкилирование происходит только по одному из них, а второе алкилирование происходит по экзоциклической кратной связи в  $\alpha$ -положение к карбоксилатной группе – представляло интерес исследовать поведение соединений **1a,b** в реакции ацилирования, т. е. в условиях замены "мягкого" электрофила ( $R^+$ ) на "жесткий" ( $RC^+=O$ ).

Реакцию мы проводили действием двукратного избытка галогенангтрида карбоновой кислоты в сухом бензоле при комнатной температуре [3] (схема 1).

Согласно элементному анализу, ЯМР  $^1H$  и масс-спектрам, в результате реакции были получены продукты моноацилирования по экзоциклическому атому углерода кратной связи  $C=C$  **2a–g** (табл. 1, 2 и 6).

\* Сообщение 3 см. [1].



**1a, 2a** R = Me; **1b, 2b–g** R = Et; **2a,b** R<sup>1</sup> = Me, **c** R<sup>1</sup> = Ph, **d** R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>Cl, **e** R<sup>1</sup> = 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
**f** R<sup>1</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **g** R<sup>1</sup> = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **2a–g** (табл. 2), записанных в различных растворителях, наблюдаются существенные различия в количестве и положении сигналов NH-протонов. Так, в растворах CDCl<sub>3</sub> имеются четыре слабopольных сигнала NH-протонов, каждый интенсивностью близкой к 0.5H, что свидетельствует о присутствии в растворе двух геометрических *Z*- и *E*-изомеров в соотношении, близком к 1:1. В спектрах, записанных в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO или ДМСO-d<sub>6</sub>, имеются только два уширенных синглета сигналов NH-протонов интенсивностью 1H каждый. Такое изменение характера спектров при переходе от менее к более полярному растворителю можно объяснить существованием динамического равновесия между изомерными формами в результате прототропной таутомерии  $C \rightleftharpoons A \rightleftharpoons B$ .

Т а б л и ц а 1

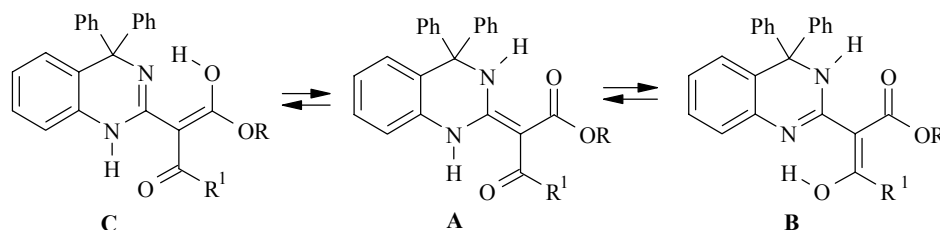
Характеристики синтезированных соединений **2a–g**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °C	R <sub>f</sub> *	ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup> (NH, C=O, COOR)	Выход, %
		C	H	N				
<b>2a</b>	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75.28	5.72	6.88	160–162	0.30	3140, 1625, 1590	50
		75.36	5.56	7.03				
<b>2b</b>	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75.38	5.45	6.52	146–148	0.21	3160, 1650, 1620	57
		75.71	5.86	6.79				
<b>2c</b>	C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78.50	5.35	5.72	158–160	0.81	3130, 1610, 1590	65
		78.46	5.52	5.90				
<b>2d</b>	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69.70	5.32	6.42	150–152	0.75	3140, 1610, 1580	60
		69.87	5.19	6.27				
<b>2e**</b>	C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	71.42	4.53	8.15	193–195	0.70	3120, 1610, 1590	62
		71.67	4.85	8.09				
<b>2f</b>	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	76.35	5.71	5.43	173–174	0.65	3150, 1600, 1580	52
		76.17	5.59	5.55				
<b>2g</b>	C <sub>29</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76.85	6.90	6.02	118–120	0.80	3120, 1680, 1590	55
		76.63	6.65	6.16				

\* Silufol UV-254, бензол–эфир, 4:1.

\*\* ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1510, 1320 (NO<sub>2</sub>).

Схема 2

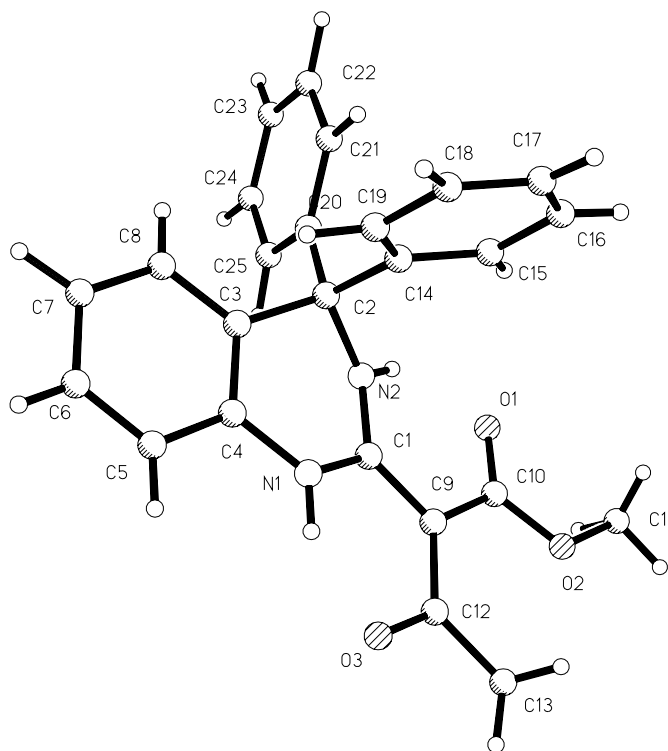


Прототропная таутомерия (схема 2) обеспечивает возможность вращения относительно экзоциклической кратной связи, что и приводит к динамической *Z-E*-изомеризации [4, 5]. Подобное явление изомеризации в растворе наблюдали для 2-этоксикарбонил(ацетил)метилден-4-пиримидинов в работе [6].

Т а б л и ц а 2

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений 2a–g

Соединение	Растворитель	Химический сдвиг, $\delta$ , м. д.	КССВ, $J$ , Гц
2a	$\text{CDCl}_3$	2.45 (3H, с, $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 3.80 (3H, с, $\text{CH}_3\text{OCO}$ ); 6.85 (1H, д, H-8); 7.18 (13H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 10.90, 12.00, 13.10, 14.05 (2H, четыре с, 2NH)	$^3J_{7,8} = 8.0$
	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	2.30 (3H, с, $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 3.75 (3H, с, $\text{CH}_3\text{OCO}$ ); 7.05 (4H, м, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.40 (10H, м, $2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 12.20, 12.85 (2H, два уш. с, 2NH)	–
2b	$\text{CDCl}_3$	1.42 (3H, т, $\text{CH}_3$ ); 2.50 (3H, с, $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 4.25 (2H, кв, $\text{CH}_2$ ); 6.75 (1H, д, H-8); 7.20 (13H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 10.95, 12.00, 13.10, 14.00 (2H, два уш. с, 2NH)	$^3J_{7,8} = 8.0$ , $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 7.5$
	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	1.20 (3H, т, $\text{CH}_3$ ), 2.25 (3H, с, $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 4.15 (2H, кв, $\text{CH}_2$ ); 6.90 (4H, м, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.22 (10H, м, два $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 11.95, 12.80 (2H, четыре с, 2NH)	$^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 7.0$
2c	$\text{CDCl}_3$	0.65 (3H, т, $\text{CH}_3$ ), 3.80 (2H, кв, $\text{CH}_2$ ); 6.77 (1H, д, H-8); 7.30 (18H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 10.55, 11.53, 12.15, 13.20 (2H, четыре с, 2NH)	$^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 6.4$ , $^3J_{7,8} = 7.2$
2d	$\text{CDCl}_3$	1.40 (3H, т, $\text{CH}_3$ ), 4.30 (2H, кв, $\text{CH}_2$ ); 4.72 (2H, с, $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 6.75 (1H, д, H-8); 7.20 (13H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 10.95, 12.00, 12.65, 13.60 (2H, четыре с, 2NH)	$^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 7.0$
2e	$\text{DMCO-d}_6$	0.57 (3H, т, $\text{CH}_3$ ); 3.78 (2H, кв, $\text{CH}_2$ ); 6.77 (1H, д, H-8); 7.20 (1H, т, H-6); 7.30 (11H, м, два $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H-7}$ ); 7.35 (1H, д, H-5); 7.60 (2H, д, $\text{H}_\text{B}$ ); 8.25 (2H, д, $\text{H}_\text{A}$ ); 11.55, 12.10 (2H, два с, 2NH)	$^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 7.0$ , $^3J_{7,8} = 7.2$ , $^3J_{5,6} = 7.5$ , $^3J_{\text{AB}} = 9.0$
2f	$\text{DMCO-d}_6$	0.68 (3H, т, $\text{CH}_3$ ); 3.78 (3H, с, $\text{OCH}_3$ ); 3.82 (2H, кв, $\text{CH}_2$ ); 6.72 (1H, д, H-8); 6.92 (2H, д, $2\text{H}_\text{B}$ ); 7.10 (2H, д, $2\text{H}_\text{A}$ ); 7.18 (1H, т, H-6); 7.25 (11H, м, два $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H-7}$ ); 7.30 (1H, д, H-5); 11.40, 11.90 (2H, два уш. с, 2NH)	$^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 6.5$ , $^3J_{7,8} = 7.7$ , $^3J_{5,6} = 7.6$ , $^3J_{\text{AB}} = 8.0$
2g	$\text{DMCO-d}_6$	0.90 (3H, т, $\text{CH}_3$ ); 1.30 (5H, м, $\gamma\text{-CH}_2 + \text{CH}_3$ ); 1.51 (2H, т, $\beta\text{-CH}_2$ ); 2.75 (2H, т, $\alpha\text{-CH}_2$ ); 4.20 (2H, кв, $\text{CH}_2$ ); 6.70 (1H, д, H-8); 7.15 (1H, т, H-6); 7.25 (1H, д, H-5); 7.30 (11H, м, два $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H-7}$ ); 12.10, 12.55 (2H, два уш. с, 2NH)	$^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 6.8$ , $^3J_{7,8} = 7.5$ , $^3J_{5,6} = 7.7$ , $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 6.0$



Проекция пространственной модели молекулы  
метил 2-(4,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидро-2-хиназолинилиден)-3-оксобутаноата (**2a**)

Оказалось, что при кристаллизации из раствора в твердую фазу переходит только один изомер. Методом РСА показано, что для соединения **2a** таковым является *Z*-изомер (рисунок, табл. 3–5).

Как видно из рисунка, в молекуле **2a** имеются две внутримолекулярные водородные связи Н(1)...О(3) и Н(2)...О(1). Параметры водородной связи N(1)–H(1)...O(3): межатомные расстояния Н(1)...О(3) и N(1)...O(3), соответственно, 1,759 и 2,530 Å, валентные углы N(1)–H(1)...O(3) и Н(1)...O(3)–C(12), соответственно, 140,3 и 103,3°.

Аналогичные параметры второй водородной связи N(2)–H(2)...O(1): межатомные расстояния Н(2)...О(1) и N(2)...O(1), соответственно, 1,960 и 2,591 Å, валентные углы N(2)–H(2)...O(1) и Н(2)...O(1)–C(10), соответственно, 139,9 и 98,9°.

Сопряжение между аминными атомами азота и карбонильными группами проявляется в значительных искажениях межатомных расстояний в системе формально двойных и ординарных связей, соединяющих эти атомы. Так, формально двойные связи C(1)–C(9) и C(12)–O(3) сильно удлиняются: связь C(1)–C(9) до 1,437(2), связь C(12)–O(3) до 1,245(2) Å (в сопряженной системе C=C–C=O стандартная длина связи C=C 1,36 ± 0,01, связи C=O 1,215 ± 0,005 Å [7]). В результате сопряжения уменьшаются межатомные расстояния N(1)–C(1) и N(2)–C(1) до 1,340(2) и 1,334(2) Å, стандартная длина связи N–C ( $sp^2$ ) 1,43 ± 0,01 Å [7]. Обращает на себя

Т а б л и ц а 3

Основные длины связи (*d*) в молекуле соединения 2a

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
O(1)–C(10)	1.224(2)	C(2)–C(14)	1.544(3)
O(2)–C(10)	1.333(2)	C(3)–C(8)	1.381(3)
O(2)–C(11)	1.448(3)	C(3)–C(4)	1.385(3)
O(3)–C(12)	1.245(2)	C(4)–C(5)	1.382(3)
N(1)–C(1)	1.340(2)	C(5)–C(6)	1.373(3)
N(1)–C(4)	1.407(3)	C(6)–C(7)	1.374(4)
N(2)–C(1)	1.334(2)	C(7)–C(8)	1.385(3)
N(2)–C(2)	1.464(2)	C(9)–C(12)	1.443(3)
C(1)–C(9)	1.437(3)	C(9)–C(10)	1.447(3)
C(2)–C(3)	1.513(3)	C(12)–C(13)	1.500(3)
C(2)–C(20)	1.530(3)		

Т а б л и ц а 4

Основные валентные ( $\phi$ ) углы в молекуле соединения 2a

Угол	$\phi$ , град	Угол	$\phi$ , град
C(10)–O(2)–C(11)	116.1(2)	C(12)–C(9)–C(10)	124.4(2)
C(1)–N(1)–C(4)	122.20(19)	O(1)–C(10)–O(2)	119.2(2)
C(1)–N(2)–C(2)	122.98(18)	O(1)–C(10)–C(9)	125.5(2)
N(2)–C(1)–N(1)	115.58(19)	O(2)–C(10)–C(9)	115.3(2)
N(2)–C(1)–C(9)	123.59(19)	O(3)–C(12)–C(9)	121.9(2)
N(1)–C(1)–C(9)	120.83(19)	O(3)–C(12)–C(13)	115.1(2)
N(2)–C(2)–C(3)	105.82(16)	C(9)–C(12)–C(13)	123.0(2)
N(2)–C(2)–C(20)	108.30(16)	C(19)–C(14)–C(15)	118.6(2)
C(3)–C(2)–C(20)	111.43(17)	C(19)–C(14)–C(2)	122.4(2)
N(2)–C(2)–C(14)	109.02(16)	C(15)–C(14)–C(2)	119.0(2)
C(3)–C(2)–C(14)	110.88(16)	C(14)–C(15)–C(16)	120.1(3)
C(20)–C(2)–C(14)	111.19(16)	C(17)–C(16)–C(15)	120.2(3)
C(8)–C(3)–C(4)	118.4(2)	C(18)–C(17)–C(16)	120.4(3)
C(8)–C(3)–C(2)	123.9(2)	C(17)–C(18)–C(19)	120.2(3)
C(4)–C(3)–C(2)	117.58(19)	C(14)–C(19)–C(18)	120.6(3)
C(5)–C(4)–C(3)	121.1(2)	C(25)–C(20)–C(21)	118.3(2)
C(5)–C(4)–N(1)	120.0(2)	C(25)–C(20)–C(2)	119.6(2)
C(3)–C(4)–N(1)	118.89(18)	C(21)–C(20)–C(2)	122.0(2)
C(6)–C(5)–C(4)	119.0(2)	C(22)–C(21)–C(20)	120.5(2)
C(5)–C(6)–C(7)	121.3(3)	C(23)–C(22)–C(21)	120.7(3)
C(6)–C(7)–C(8)	118.8(3)	C(22)–C(23)–C(24)	119.7(3)
C(3)–C(8)–C(7)	121.3(2)	C(23)–C(24)–C(25)	120.1(3)
C(1)–C(9)–C(12)	119.18(19)	C(20)–C(25)–C(24)	120.5(2)
C(1)–C(9)–C(10)	116.34(19)		

Диэдральные ( $\theta$ ) углы в молекуле соединения **2a**

Угол	$\theta$ , град	Угол	$\theta$ , град
N(1)–C(4)–C(3)–C(2)	5.8 (2)	N(2)–C(1)–C(9)–C(10)	5.4 (2)
C(4)–C(3)–C(2)–N(2)	33.8 (2)	N(1)–C(1)–C(9)–C(12)	1.6 (2)
C(3)–C(2)–N(2)–C(1)	47.3 (2)	C(1)–C(9)–C(10)–O(1)	12.9 (2)
C(2)–N(2)–C(1)–N(1)	27.3 (2)	C(1)–C(9)–C(12)–O(3)	1.8 (2)
N(2)–C(1)–N(1)–C(4)	9.0 (2)	C(1)–C(9)–C(12)–C(13)	166.2 (2)
C(1)–N(1)–C(4)–C(3)	19.0 (2)	C(9)–C(10)–O(2)–C(11)	177.5 (2)

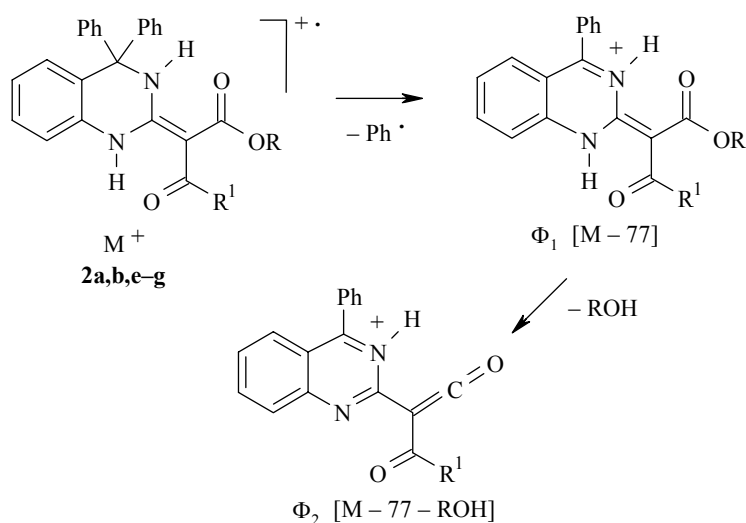
внимание и разница в межатомных расстояниях N(1)–C(4) и N(1)–C(1): заметно меньшая длина связи N(1)–C(1) свидетельствует о смещении неподеленной электронной пары атома N(1) в сторону сопряженной системы C=C–C=O.

Собственно сопряженная система,  $\beta,\beta$ -диамино- $\alpha,\alpha$ -дикарбонильная группировка, практически плоская – диэдральные углы N(1)–C(1)–C(9)–C(12) и N(2)–C(1)–C(9)–C(10), соответственно, 1.6 и 5.4° (см. табл. 5) – и стабилизирована двумя водородными связями, описанными выше. Образование такой системы сопряжения, возможно, является движущей силой реакции ацилирования по кратной связи.

Шестичленный гетероциклический фрагмент молекулы имеет конформацию искаженной *твист-ванны*: проведенный согласно [8] расчет параметров складчатости цикла C(1)–N(1)–C(4)–C(3)–C(2)–N(2) дает следующие значения:  $S = 0.449$ ;  $\theta = 59.03^\circ$ ;  $\psi = 18.97$ . Атомы N(1) и C(2) выходят на 0.145 и 0.494 Å, соответственно, из плоскости остальных четырех атомов "дна ванны" (среднее отклонение от плоскости не превышает 0.05 Å). Двугранные углы между плоскостью "дна ванны" и "стенками ванны" C(1)–N(1)–C(4) и N(2)–C(2)–C(3), соответственно, 4.9 и 33.7°.

Пространственное расположение трех фенильных заместителей у  $sp^3$ -гибризованного атома C(2) весьма напоминает конформацию обычного трифенилметана – искаженный *пропеллер*: фенильные кольца C(3)...C(8), C(14)...C(19) и C(20)...C(25) повернуты в одну и ту же сторону относительно соответствующих плоскостей N(2)–C(2)–C(*i*) (*i* = 3, 14 или 20) на 32.2, 46.6 и 43.1°.

Характерной особенностью масс-спектров электронного удара синтезированных соединений **2a–b,e–g** является последовательное отщепление от молекулярного иона фенильного радикала и молекулы соответствующего спирта (схема 3). Дальнейший распад катиона  $\Phi_2$  определяется характером заместителя  $R^1$ . В спектрах всех исследованных соединений имеется также достаточно интенсивный (12–79%) пик соответствующего ацилкатиона  $R^1-C^+=O$ .



Т а б л и ц а 6

Масс-спектры электронного удара соединений **2a,b,e-g**

Соединение	<i>m/z</i> ( <i>I</i> , %) от максимального				Другие характеристичные ионы
	$M^+$	$\Phi_1^+$	$\Phi_2^+$	$R^1-C^+=O$	
<b>2a</b>	398 (12)	321 (5)	289 (100)	43 (50)	247 (28) [ $\Phi_2-42$ ], 205 (5) [ $\Phi_2-42-42$ ], 77 (45)
<b>2b</b>	412 (38)	335 (15)	289 (100)	43 (20)	247 (26) [ $\Phi_2-42$ ], 205 (5) [ $\Phi_2-42-42$ ], 77 (30)
<b>2e</b>	519 (24)	442 (5)	396 (100)	150 (23)	104 (44) [ $C_7H_4O$ ], 77 (30)
<b>2f</b>	504 (43)	427 (5)	381 (100)	135 (79)	92 (7), 77 (20)
<b>2g</b>	454 (60)	377 (6)	331 (61)	85 (12)	412 (15) [ $M-42$ ], 370 (100) [ $M-42-42$ ], 289 (30) [ $\Phi_2-42$ ], 247 (99) [ $\Phi_2-42-42$ ], 77 (27)

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Specord IR-75 при комнатной температуре в вазелиновом масле. Спектры ЯМР  $^1H$  сняты на приборах Tesla BS-467 (60 МГц) и Bruker DRX 500 (500 МГц), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на приборе Varian CH-6 с прямым вводом вещества в ионный источник при энергии ионизации электронов 70 эВ. ТСХ осуществлялась на пластинках Silufol UV-254, проявитель пары иода.

**Рентгеноструктурное исследование соединения 2a.** Бесцветные кристаллы соединения

**2a** состава  $C_{25}H_{22}N_2O_3 \cdot 0.5C_2H_5OH$ , полученные многократной кристаллизацией из этанола, триклинные, при 18 °C:  $a = 8.915(2)$ ,  $b = 11.299(2)$ ,  $c = 12.549(3)$  Å,  $\alpha = 69.40(3)$ ,  $\beta = 73.81(3)$ ,  $\gamma = 68.81(3)^\circ$ ,  $V = 1086.5(4)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{выч}} = 1.287$  г/см<sup>3</sup>. Пространственная группа  $P-1$ ,  $Z = 2$ . PCA выполнен на автоматическом дифрактометре CAD 4 (графитовый монохроматор, MoK $\alpha$ -излучение,  $\theta/2\theta$ -сканирование от 1.76 до  $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ ). Размер кристалла  $0.23 \times 0.21 \times 0.12$  мм. Получено 3812 отражений с  $I > 3\sigma(I)$ . Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL [9] и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении до достижения факторов расхожимости  $R^1 = 0.0315$  и  $wR^2 = 0.0728$ . Координаты атомов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент № CCDC 620810).

**Метил-2-(4,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидро-2-хиназолинилиден)ацетат (1a)** получают согласно методике [2]. Т. пл. 179–181 °C (из этанола). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3280 (NH), 1615 (C=C), 1660 (COOCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 3.50 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.20, 4.38, 9.47, 9.75 (четыре с интенсивностью 0.5H каждый, 2NH); 6.60 (1H, м, H-8); 6.85 и 6.90 (1H, два с интенсивностью 0.5H каждый, =CH-); 7.20 (13H, м, H<sub>аром</sub>). Найдено, %: C 77.25; H 5.41; N 7.52.  $C_{23}H_{20}N_2O_2 \cdot M^+$  356. Вычислено, %: C 77.53; H 5.62; N 7.86. M 356.50.

**Этил-2-(4,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидро-2-хиназолинилиден)-3-оксобутаноат (2b)**. К раствору 0.65 г (1.7 ммоль) этаноата **1b** и 0.42 г (3.4 ммоль) бромистого ацетила в 7 мл сухого бензола при перемешивании добавляют 0.5 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Смесь интенсивно перемешивают 2.5 ч при комнатной температуре. По окончании реакции (контроль – ТСХ) неорганические соли отфильтровывают, промывают бензолом, фильтрат упаривают. Полученный продукт очищают хроматографированием на колонке (сорбент – силикагель марки L 40/100, элюент бензол). Выход 0.40 г (57%).

**Соединение 2a** получают аналогично из метилацетата **1a**.

**Соединения 2c–g** получают согласно приведенной выше методике, используя в качестве ацилирующих агентов хлорангидриды соответствующих кислот.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е. В. Громачевская, Е. А. Кайгородова, С. И. Фирганг, Г. Д. Крапивин, *ХГС*, 1222 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 1045 (2005)].
2. Е. В. Громачевская, Г. Д. Крапивин, Ф. В. Квитковский, А. О. Шеин, В. Г. Кульневич, *ХГС*, 640 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 588 (2001)].
3. Вейганд-Хильгетаг, *Методы эксперимента в органической химии*, Химия, Москва, 1968, с. 432.
4. Н. П. Костюченко, В. Г. Граник, А. М. Жидкова, Р. Г. Глушков, Ю. Н. Шейнкер, *ХГС*, 1212 (1974). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **10**, 1053 (1974)].
5. Н. З. Тугушева, С. Ю. Рябова, Н. П. Соловьева, В. Г. Граник, *ХГС*, 781 (1994). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **30**, 683 (1994)].
6. В. Л. Гейн, С. Г. Питиримова, О. В. Винокурова, Ю. С. Андрейчиков, А. В. Комков, В. С. Богданов, В. А. Дорохов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1475 (1994).
7. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Мир, Москва, 1976.
8. Н. С. Зефирова, В. А. Палюлин, *ДАН*, **252**, 111 (1980).
9. G. M. Sheldrick, *Computational Crystallography*, Oxford Univ. Press, New York, Oxford, 1982, 506.

Кубанский государственный  
технологический университет,  
Краснодар 350072, Россия  
e-mail: organics@kubstu.ru

Поступило 17.10.2005