

Э. В. Носова, Л. П. Сидорова, Г. Н. Липунова,  
Н. Н. Мочульская, О. М. Часовских, В. Н. Чарушин

## СИНТЕЗ НОВЫХ ФТОРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

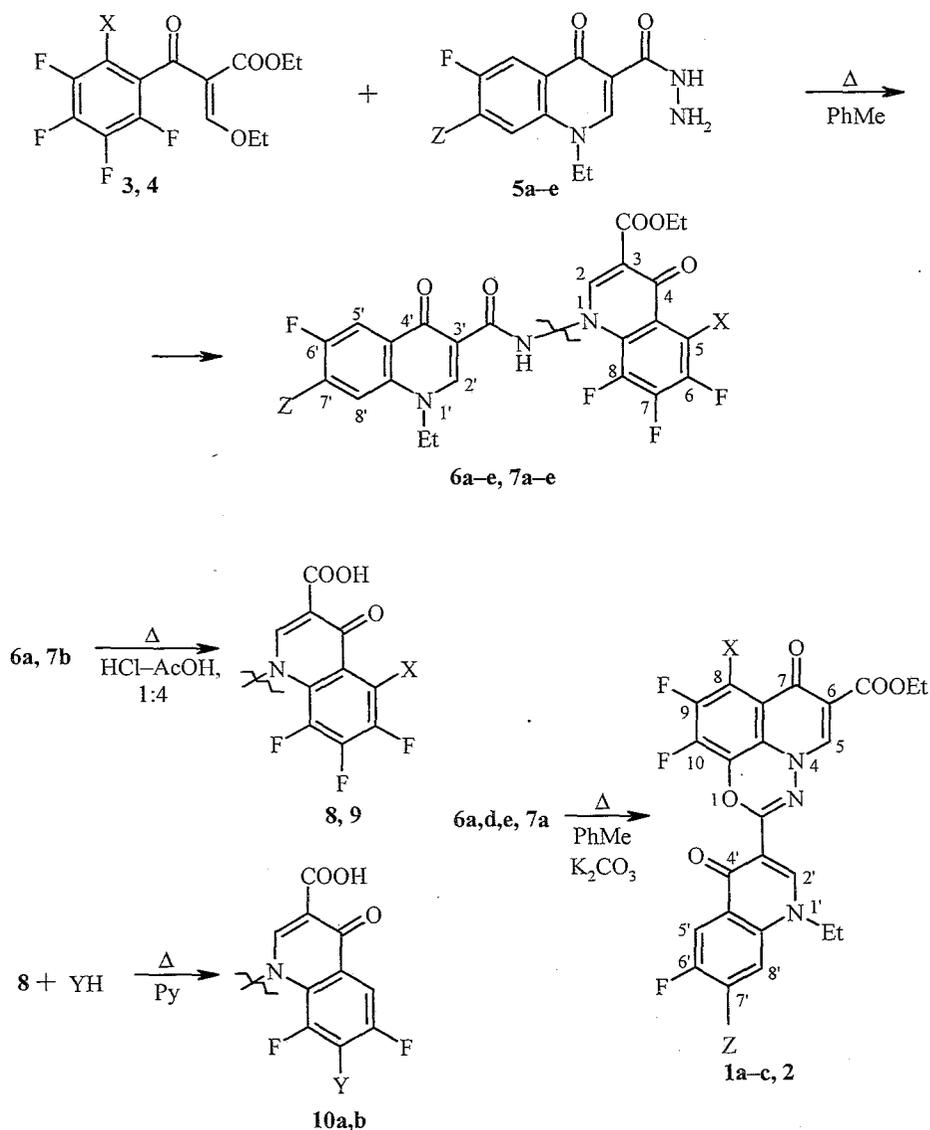
Взаимодействием гидразидов 3-хинолонкарбоновых кислот с этиловыми эфирами 2-(полифторбензоил)-3-этоксикариловой кислоты синтезированы этиловые эфиры 1-(7-Z-6-фтор-4-оксо-1-этил-1,4-дигидрохинолин-3-карбониламино)-5-X-4-оксо-6,7,8-трифтор-1,4-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот (X = H, F; Z = пирролидино-, пиперидино-, гексаметиленамино-, морфолино-, тиоморфолино-). Показана возможность внутримолекулярной циклизации полученных эфиров с образованием производных 1,3,4-оксадиазино[6,5,4-*i,j*]хинолина.

**Ключевые слова:** гидразиды 3-хинолонкарбоновых кислот, 1,3,4-оксадиазино[6,5,4-*i,j*]хинолины, реакционная способность, спектральные характеристики.

В предыдущих публикациях [1, 2] мы сообщили о синтезе производных 1,3,4-оксадиазино[6,5,4-*i,j*]хинолина циклизацией этиловых эфиров 3-(2-ацилгидразино-1)-2-[тетра(пента)фторбензоил]акриловой кислоты.

В настоящем сообщении описан синтез новых производных этой системы — соединений **1**, **2**, содержащих в положении 2 остатки замещенных хинолонов (см. схему). Нагреванием этиловых эфиров 2-(полифторбензоил)-3-этоксикариловых кислот **3**, **4** с гидразидами замещенных 3-хинолонкарбоновых кислот **5a–e** в толуоле (2–3 ч) с выходами 78–95% получены этиловые эфиры 1-(7-Z-4-оксо-6-фтор-1-этил-1,4-дигидрохинолин-3-карбониламино)-5-X-4-оксо-6,7,8-трифтор-1,4-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот **6a–e**, **7a–e**. Исходные гидразиды **5a–e** синтезированы с выходами 67–94% из соответствующих этиловых эфиров 7-Z-4-оксо-6-фтор-1-этил-1,4-дигидро-3-хинолинкарбоновых кислот и гидразингидрата. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H соединений **5** приведены в табл. 1.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H эфиров **6**, **7**, содержащих два хинолоновых остатка (табл. 2), характеризуются наличием синглетных сигналов протона группы NH в области 13.0–13.2 и синглета 2-H в области 8.4–8.5 м. д. В спектрах соединений **6a–e** наблюдается характерный мультиплет протона 5-H с центром при 7.9–8.0 м. д. Для рассматриваемых эфиров **6**, **7** химические сдвиги протонов в положениях 2', 5', 8' близки к таковым для исходных гидразидов **5**. Спектр ЯМР <sup>19</sup>F соединения **7a** содержит пять сигналов атомов фтора (см. экспериментальную часть).



1a-c, 3, 6a-e, 8 X = H; 2, 4, 7a-e, 9 X = F; 1a, 2, 5a-7a, 8, 10a, b Z = пирролидино-;  
 5b-7b, 9 Z = пиперидино-; 5c-7c Z = гексаметиленимино-; 1b, 5d-7d Z = морфолино-;  
 1c, 5e-7e Z = твоморфолино-; 10 a Y = пирролидино-; b Y = 4-метилпиперазино-

Можно было предполагать, что гидролиз соединений 6 и 7 будет протекать как по сложноэфирной, так и по амидной группам. Однако при кипячении эфиров 6a и 7b в кислой среде (HCl-CH<sub>3</sub>COOH, 1:4) их амидные группировки сохранялись и были получены соответствующие кислоты 8, 9, строение которых подтверждено данными спектров ЯМР <sup>1</sup>H (табл. 3). В случае соединения 8 осуществлено замещение атома 7-F на остатки циклических аминов (пирролидина, 4-метилпиперазина) и получены продукты 10a, b (табл. 3).

При кипячении амидов 6a, d, e и 7a в толуоле в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3-4 ч) происходит внутримолекулярная циклизация с участием атома кислорода амидной группы, ведущая к образованию оксадиазинового цикла (выходы

Таблица 1

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  гидразидов 5a-e

Со-единение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д., КССВ ( $J$ ), Гц							Z, м
	NH, уш. с	2-H, с	5'-H	8'-H, д	NH <sub>2</sub> , уш. с	NCH <sub>2</sub> , к, $J=7.2$	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , т, $J=7.2$	
5a	10.73	8.65	7.75, $^3J_{\text{HF}}=14.8$	6.57, $^4J_{\text{HF}}=7.6$	4.51	4.41	1.39	1.9-2.1 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 3.4-3.6 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
5b	10.66	8.74	7.84, $^3J_{\text{HF}}=13.4$	7.06, $^4J_{\text{HF}}=7.3$	4.54	4.49	1.39	1.6-1.7 (6H, 3CH <sub>2</sub> ), 3.2-3.3 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
5c	10.74	8.68	7.79, $^3J_{\text{HF}}=15.3$	6.79, $^4J_{\text{HF}}=7.6$	4.52	4.44	1.38	1.5-1.6 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 1.8-1.9 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 3.5-3.6 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
5d	10.64	8.76	7.88, $^3J_{\text{HF}}=13.7$	7.09, $^4J_{\text{HF}}=7.3$	4.55	4.50	1.40	3.2-3.3 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.7-3.8 (4H, O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
5e	10.64	8.75	7.87, $^3J_{\text{HF}}=13.4$	7.13, $^4J_{\text{HF}}=7.3$	4.54	4.50	1.39	2.7-2.8 (4H, S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.3-3.5 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )

соответствующих продуктов 75–94%). Полученные этиловые эфиры 2-(7-Z-4-оксо-6-фтор-1-этилхинолинил-3)-8-X-7-оксо-9,10-дифтор-7-H-[1,3,4]-оксадиазино[6,5,4-*i,j*]хинолин-6-карбоновой кислоты **1a-c** и **2** можно рассматривать как новый тип замещенных трициклических фторхинолонов, содержащих второй хинолоновый фрагмент.

О замыкании оксадиазинового цикла свидетельствуют данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **1** и **2** (табл. 4): в них отсутствует сигнал протона группы NH, сигналы протонов в положениях 5 и 2' смещаются в более сильное поле на 0.3–0.4 м. д., сигнал протона 8-H проявляется в виде дублета дублетов ( $^3J=10.5$ ,  $^4J=7.4$  Гц) в отличие от исходных эфиров **6** и **7**, у которых этот сигнал имеет форму дублета дублетов дублетов.

Химические сдвиги протонов 5'-H, 8'-H и остатка циклического амина изменяются незначительно. Для масс-спектров соединений **1**, **2** характерно наличие интенсивных пиков молекулярных ионов. Присутствие пиков  $[\text{M}-45]^+$  и  $[\text{M}-72]^+$  обусловлено отрывом этокси- и карбэтоксигруппы. Дальнейшая фрагментация протекает с разрывом оксадиазинового цикла.

Таким образом, получены новые производные би- и трициклических фторхинолонов. Кислоты **8** не только являются интермедиатами в синтезе новых трициклических фторхинолонов, но и представляют самостоятельный интерес, так как при определенных условиях могут высвободить два активных фторхинолоновых фрагмента, что, возможно, приведет к изменению спектра биологической активности.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  эфиров ба-е и 7а-е

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д., КССВ ( $J$ ), Гц										
	NH, с	2'-H, с	2-H, с	5-H	5'-H, д	8'-H, д	OCH <sub>2</sub> , к	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , т	NCH <sub>2</sub> , к	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , т	Z, м
6а	13.18	8.76	8.76	7.96, д. д. д, $^3J=10.2$ , $^4J=8.2$ , $^5J=1.8$	7.75, $^3J=14.7$	6.60, $^4J=7.6$	4.20, $J=7.0$	1.26, $J=7.0$	4.45, $J=7.0$	1.41, $J=7.0$	1.8-2.0 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 3.5-3.7 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
6б	13.16	8.85	8.85	7.97, м	7.86, $^3J=13.4$	7.09, $^4J=7.0$	4.22, $J=7.0$	1.27, $J=7.0$	4.52, $J=7.0$	1.44, $J=7.0$	1.6-1.7 (2H, CH <sub>2</sub> ), 1.7-1.8 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 3.2-3.3 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
6с	13.15	8.80	8.80	7.95, м	7.75, $^3J=15.3$	6.81, $^4J=7.6$	4.21, $J=7.0$	1.26, $J=7.0$	4.46, $J=7.0$	1.41, $J=7.0$	1.5-1.6 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 1.8-1.9 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 3.5-3.7 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
6д	13.03	8.88	8.88	7.97, д. д. д, $^3J=10.3$ , $^4J=8.3$ , $^5J=1.8$	7.88, $^3J=13.7$	7.14, $^4J=7.3$	4.21, $J=7.0$	1.26, $J=7.0$	4.52, $J=7.0$	1.43, $J=7.0$	3.3-3.4 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.8-3.9 (4H, O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
6е	13.03	8.88	8.50	7.97, м	7.86, $^3J=13.4$	7.17, $^4J=7.3$	4.21, $J=7.0$	1.26, $J=7.0$	4.53, $J=7.0$	1.43, $J=7.0$	2.7-2.9 (4H, S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.5-3.7 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
7а	13.12	8.76	8.41	-	7.75, $^3J=14.2$	6.61, $^4J=7.7$	4.20, $J=7.0$	1.26, $J=7.0$	4.45, $J=7.0$	1.41, $J=7.0$	1.8-2.0 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 3.5-3.6 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
7б	13.00	8.85	8.41	-	7.85, $^3J=13.6$	7.10, $^4J=7.3$	4.21, $J=7.3$	1.26, $J=7.3$	4.52, $J=7.1$	1.42, $J=7.1$	1.6-1.7 (2H, CH <sub>2</sub> ), 1.7-1.8 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 3.2-3.3 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
7с	13.09	8.79	8.40	-	7.77, $^3J=15.2$	6.82, $^4J=7.5$	4.21, $J=7.0$	1.26, $J=7.0$	4.48, $J=7.0$	1.41, $J=7.0$	1.5-1.6 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 1.8-1.9 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 3.5-3.7 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
7д	12.97	8.87	8.42	-	7.90, $^3J=14.6$	7.14, $^4J=7.6$	4.21, $J=7.1$	1.26, $J=7.1$	4.52, $J=7.0$	1.43, $J=7.0$	3.2-3.4 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.8-3.9 (4H, O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
7е	12.98	8.87	8.41	-	7.86, $^3J=13.4$	7.18, $^4J=7.1$	4.20, $J=7.1$	1.26, $J=7.1$	4.53, $J=7.0$	1.43, $J=7.0$	2.7-2.9 (4H, S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.5-3.6 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  хинолонкарбоновых кислот 8, 9, 10a,b

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д., КССВ ( $J$ ), Гц										
	COOH, с	NH, с	2'-H, с	2-H, с	5-H	5'-H, д	8'-H, д	Y	NCH <sub>2</sub> , к	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , т	Z, м
8	13.93	13.41	8.80	8.77	8.12, м	7.71, $^3J=14.7$	6.60, $^4J=7.6$	—	4.46, $J=7.0$	1.41, $J=7.0$	1.99 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 3.57 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
9	13.82	13.23	8.86	8.76	—	7.82, $^3J=13.4$	7.10, $^4J=7.3$	—	4.53, $J=7.0$	1.42, $J=7.0$	1.65 (2H, CH <sub>2</sub> ), 1.71 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 3.24 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
10a	13.74	13.25	8.73	8.37	7.65, д, д, $^3J=14.0$ ; $^5J=1.5$	7.69, $^3J=14.2$	6.57, $^4J=7.5$	1.85 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> ), 3.59 (4H, м, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	4.43, $J=7.0$	1.44, $J=7.0$	2.03 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 3.59 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
10b	13.65	13.12	8.65	8.34	8.00, д, д, $^3J=13.7$ ; $^5J=1.4$	7.42, $^3J=12.2$	6.84, $^4J=7.3$	2.36 (3H, с, NCH <sub>3</sub> ), 2.64 (4H, м, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.75 (4H, м, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	4.80, $J=6.7$	1.53, $J=6.7$	2.07 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 3.35 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )

Таблица 4

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектры трициклических конденсированных эфиров 1a-с и 2

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д., КССВ ( $J$ ), Гц										$m/z$ ( $I$ , %)
	5-H, с	2'-H, с	8-H	5'-H, д	8'-H, д	NCH <sub>2</sub> , к	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , т	OCH <sub>2</sub> , к	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , т	Z, м	
1a	8.16	8.30	7.44, м	7.55, $^3J=11.6$	6.46, $^4J=7.2$	4.46, $J=7.1$	1.58, $J=7.1$	4.24, $J=7.1$	1.32, $J=7.1$	1.9–2.1 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 3.4–3.6 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	$M^+$ 552 (85), 507 (9), 480 (49), 284 (100), 240 (34), 223 (19), 201 (14)
1b	8.38	8.53	7.56, д, д, $^3J=10.5$ ; $^4J=7.4$	7.80, $^3J=13.4$	7.05, $^4J=7.0$	4.43, $J=7.0$	1.44, $J=7.0$	4.24, $J=7.0$	1.30, $J=7.0$	3.2–3.3 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.8–3.9 (4H, O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	$M^+$ 568 (31), 523 (5), 496 (37), 301 (27), 243 (100)
1c	8.37	8.53	7.57, м	7.78, $^3J=13.4$	7.08, $^4J=7.0$	4.42, $J=6.9$	1.44, $J=6.9$	4.24, $J=7.0$	1.30, $J=7.0$	2.7–2.9 (4H, S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.5–3.7 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	$M^+$ 584 (31), 539 (4), 512 (33), 438 (11), 317 (16), 243 (100)
2	8.22	8.38	—	7.62, $^3J=12.3$	6.44, $^4J=7.1$	4.33, $J=6.8$	1.42, $J=6.8$	4.21, $J=7.0$	1.29, $J=7.0$	1.9–2.0 (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 3.4–3.6 (4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	$M^+$ 570 (28), 525 (3), 498 (20), 285 (100)

Таблица 5

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
1a	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> •H <sub>2</sub> O	<u>59.34</u>	<u>4.42</u>	<u>9.80</u>	>250	94
		58.95	4.42	9.82		
1b	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> •H <sub>2</sub> O	<u>57.70</u>	<u>4.30</u>	<u>9.38</u>	>250	80
		57.34	4.30	9.55		
1c	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S•H <sub>2</sub> O	<u>55.17</u>	<u>4.15</u>	<u>8.78</u>	>250	75
		55.81	4.18	9.30		
2	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> F <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> •H <sub>2</sub> O	<u>56.46</u>	<u>3.89</u>	<u>10.02</u>	>250	82
		57.15	4.11	9.52		
5a	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> FN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>60.15</u>	<u>6.07</u>	<u>17.64</u>	259–261	91
		60.37	6.02	17.60		
5b	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> FN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>61.33</u>	<u>6.27</u>	<u>17.03</u>	255–257	94
		61.43	6.37	16.86		
5c	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> FN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>62.29</u>	<u>6.57</u>	<u>16.00</u>	226–228	73
		62.41	6.69	16.17		
5d	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> FN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>57.42</u>	<u>5.74</u>	<u>16.68</u>	250–252	69
		57.48	5.73	16.76		
5e	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> FN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	<u>54.78</u>	<u>5.45</u>	<u>16.33</u>	246–248	67
		54.84	5.47	15.99		
6a	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> F <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	<u>58.31</u>	<u>4.53</u>	<u>10.06</u>	178–180	78
		58.74	4.23	9.79		
6b	C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> F <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> •H <sub>2</sub> O	<u>57.30</u>	<u>4.73</u>	<u>9.34</u>	179–182	89
		57.62	4.67	9.27		
6c	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> F <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> •H <sub>2</sub> O	<u>58.18</u>	<u>4.93</u>	<u>9.16</u>	>250	87
		58.25	4.89	9.06		
6d	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> F <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> •H <sub>2</sub> O	<u>55.05</u>	<u>4.38</u>	<u>9.20</u>	178–179	89
		55.45	4.32	9.24		
6e	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> F <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S•H <sub>2</sub> O	<u>54.28</u>	<u>4.16</u>	<u>9.16</u>	172–174	87
		54.02	4.21	9.00		
7a	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> F <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	<u>57.46</u>	<u>3.76</u>	<u>9.26</u>	197–200	95
		56.95	3.93	9.49		
7b	C <sub>29</sub> H <sub>25</sub> F <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	<u>57.56</u>	<u>4.37</u>	<u>9.21</u>	178–179	91
		57.62	4.17	9.27		
7c	C <sub>30</sub> H <sub>27</sub> F <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> •H <sub>2</sub> O	<u>56.76</u>	<u>4.72</u>	<u>8.90</u>	267–268	93
		56.60	4.59	8.80		
7d	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> F <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> •2H <sub>2</sub> O	<u>51.75</u>	<u>4.19</u>	<u>9.18</u>	198–200	91
		52.34	4.24	8.72		
7e	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> F <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	<u>54.68</u>	<u>4.01</u>	<u>9.00</u>	>250	89
		54.02	3.72	9.00		
8	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> F <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> •0.5H <sub>2</sub> O	<u>56.46</u>	<u>3.89</u>	<u>10.02</u>	>250	83
		56.44	3.82	10.13		
9	C <sub>27</sub> H <sub>21</sub> F <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> •H <sub>2</sub> O	<u>53.78</u>	<u>3.71</u>	<u>9.06</u>	>250	70
		54.55	3.90	9.42		
10a	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> F <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> •H <sub>2</sub> O	<u>59.18</u>	<u>4.79</u>	<u>11.36</u>	>250	64
		58.72	4.93	11.41		
10b	C <sub>31</sub> H <sub>31</sub> F <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> •2H <sub>2</sub> O	<u>55.79</u>	<u>5.22</u>	<u>12.59</u>	>250	78
		56.36	5.34	12.72		

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на приборе Bruker WP-250 (250 МГц), растворитель  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  сняты на приборе Bruker WP-80 (80 МГц), растворитель  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт гексафторбензол. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре Varian MAT 311A. Условия съемки: ускоряющее напряжение 3 кВ, ток эмиссии катода 300 мкА, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, прямой ввод образца в источник.

**Гидразиды 7-Z-4-оксо-6-фтор-1-этил-1,4-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот (5a-e).** Суспензию 6 ммоль этилового эфира 7-Z-4-оксо-6-фтор-1-этил-1,4-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты и 4.5 мл гидразингидрата в 10 мл пиридина выдерживают 1 ч при 80 °С. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, растворяют в 40 мл дистиллированной воды и добавляют уксусную кислоту до pH 5–6. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, этанолом, эфиром.

**Этиловые эфиры 1-(7-Z-4-оксо-6-фтор-1-этил-1,4-дигидрохинолин-3-карбонил-амино)-5-X-4-оксо-6,7,8-трифтор-1,4-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот (6a-e, 7a-e).** К суспензии 0.94 ммоль гидразиды 5a-e в 8 мл абсолютного толуола добавляют 0.95 ммоль этилового эфира 3 или 4. Реакционную массу кипятят 2 ч, затем охлаждают. Осадок продукта 6 или 7 отфильтровывают и перекристаллизовывают из ацетонитрила. Для соединения 7a спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: 161.41 (1F, м), 155.29 (1F, м), 149.80 (1F, м), 143.69 (1F, м), 128.31 (1F, м).

**Этиловые эфиры 2-(7-Z-4-оксо-6-фтор-1-этил-1,4-дигидрохинолинил)-8-X-7-оксо-9,10-дифтор-7-Н-[1,3,4]оксадиазино[6,5,4-i,j]хинолин-6-карбоновых кислот (1a-c, 2).** К суспензии 0.85 ммоль амида 6a, d, e или 7a в 15 мл абсолютного толуола добавляют 0.15 г (1.1 ммоль) прокаленного карбоната калия. Реакционную массу кипятят 3–4 ч, охлаждают. Осадок продукта 1 или 2 отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из ДМСО.

**1-(7-Z-4-Оксо-6-фтор-1-этил-1,4-дигидрохинолин-3-карбониламино)-5-X-4-оксо-6,7,8-трифтор-1,4-дигидрохинолин-3-карбоновые кислоты (8, 9).** Раствор 1 ммоль соединения 6a или 7b в 25 мл смеси соляной и уксусной кислот (1:4) кипятят 3 ч. Реакционную массу охлаждают, разбавляют водой, осадок продукта 8 или 9 отфильтровывают и перекристаллизовывают из ДМСО.

**1-(4-Оксо-7-пирролидино-6-фтор-1-этил-1,4-дигидрохинолин-3-карбониламино)-7-Y-4-оксо-6,8-дифтор-1,4-дигидрохинолин-3-карбоновые кислоты (10a, b).** К раствору 0.55 г (1.05 ммоль) кислоты 8 в 6 мл пиридина добавляют 6 ммоль пирролидина или 4-метилпиперазина. Реакционную массу кипятят 4 ч, затем охлаждают. Осадок продукта 10a или 10b отфильтровывают и перекристаллизовывают из ДМСО.

*Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой научно-технической программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения", направление "Фундаментальные проблемы современной химии", проект 9.1.06.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. Н. Липунова, Э. В. Носова, В. Н. Чарушин, О. М. Часовских, ХГС, 1396 (2001).
2. G. N. Lipunova, E. V. Nosova, V. N. Charushin, L. P. Sidorova, O. M. Chasovskikh, *Mendeleev Commun.*, 131 (1998).

Уральский государственный  
технический университет,  
Екатеринбург 620002, Россия  
e-mail:azine@htf.rcupi.e-burg.su

Поступило в редакцию 20.07.99  
После переработки 05.06.2000