

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новикова Е. А., Колендо А. Ю., Сыромятников В. Г., Авраменко Л. Ф. // Укр. хим. журн. — 1997. — Т. 63. — С. 66.

А. Ю. Колендо

Киевский университет им. Тараса Шевченко,
Киев 252033, Украина

Поступило в редакцию 15.07.98

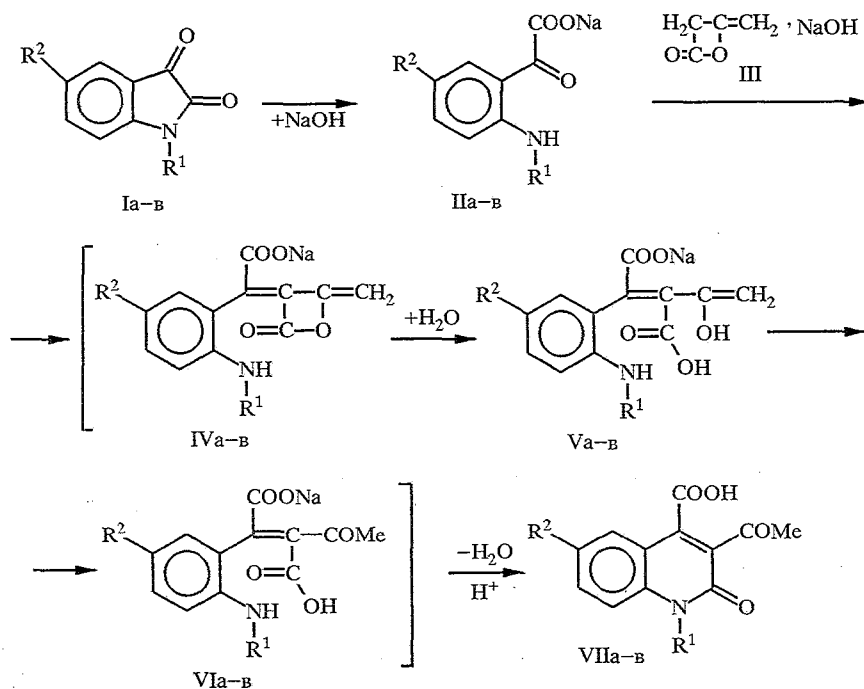
ХГС. — 1998. — № 10. — С. 1426

СИНТЕЗ 2-ХИНОЛОНОВ ИЗ ИЗАТИНОВ И ДИКЕТЕНА

Конденсацией изатинатов натрия с дикетеном синтезированы 3-ацетил-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-4-карбоновая кислота и ее замещенные. Реакция протекает по иному механизму, чем синтез хинолинов по Пфитцингеру.

Нами кратко описана конденсация изатинов с дикетеном [1]. В настоящем сообщении приведены более подробные данные для этой реакции. Вероятно, она начинается с раскрытия 5-членного цикла изатинов I под действием NaOH с образованием солей II, которые взаимодействуют с дикетеном по типу кротоновой конденсации. Раскрытие 4-членного цикла в образующихся интермедиатах IV приводит к промежуточным соединениям VI, циклизующимся в кислой среде в производные 2-хинолона VII (схема 1).

Схема 1

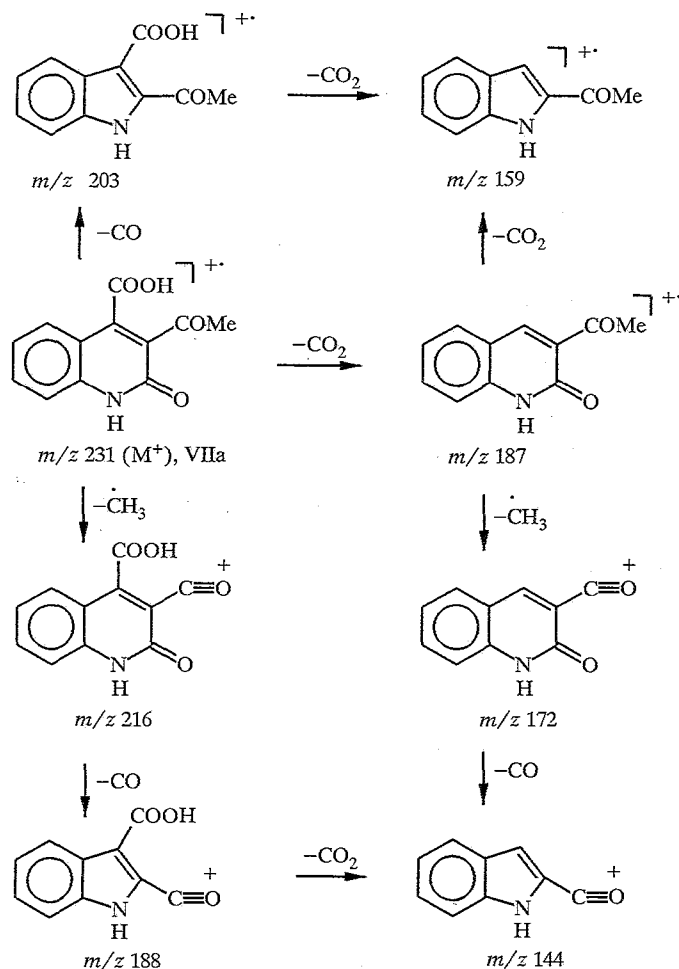


I, II, IV-VII a $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; б $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$;
в $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$

Описанная конденсация носит более общий характер, чем синтез Хальберкана [2], так как дает возможность синтезировать 2-хинолоны с ацетильной группой при атоме С(3) и алкильным заместителем у атома азота.

Строение полученных продуктов VIIa—в подтверждают их масс-спектры, снятые при 50 и 17 эВ. Ниже приведена типичная фрагментация молекулярного иона кислоты VIIa с потерей CH_3 , CO и CO_2 (схема 2):

Схема 2



Масс-спектры сняты на приборе МХ-1320 с прямым вводом веществ в источник ионов. Температуры плавления определены на приборе Voetius и не исправлены. Использовался свежеперегнанный дикетен.

3-Ацетил-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-4-карбоновая кислота (VIIa). Раствор 7,35 г (50 ммоль) изатина в 20 мл водного NaOH (2,4 г, 60 ммоль) перемешивают 30 мин, добавляют к нему 5,04 г (60 ммоль) дикетена с такой скоростью, чтобы температура не превышала 30 °С. Реакционную массу перемешивают еще 2 ч, осадок продукта VIIa отделяют, промывают последовательно 10 мл 5% водного раствора соляной кислоты, водой и спиртом. Получают 5,8 г (43%) кислоты VIIa. $T_{\text{пл}}$ 288...289 °С (из метанола). Найдено, %: С 62,3; Н 3,8; N 6,0. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 62,3; Н 3,9; N 6,1.

Аналогично из 5-метилизатина и 1-метилизатина синтезируют соединения VIIб, в соответствии.

3-Ацетил-6-метил-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-4-карбоновая кислота (VIIб). Выход 47%. $T_{пл}$ 280...281 °С (из *n*-пропилового спирта). Найдено, %: С 63,5; Н 4,4; N 5,8. $C_{13}H_{11}NO_4$. Вычислено, %: С 63,7; Н 4,5; N 5,7.

3-Ацетил-1-метил-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-4-карбоновая кислота (VIIв). Выход 8%. $T_{пл}$ 245...247 °С (из смеси этилацетат—гексан). Найдено, %: С 63,4; Н 4,6; N 5,6. $C_{13}H_{11}NO_4$. Вычислено, %: С 63,7; Н 4,5; N 5,7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радул О. М., Буханюк С. М., Рехтер М. А., Жунгиету Г. И., Иванова И. П. // ХГС. — 1982. — № 10. — С. 1427.
2. Halberkann J. // Ber. — 1921. — Bd 54. — S. 3090.

М. А. Рехтер, О. М. Радул, Г. И. Жунгиету, С. М. Буханюк

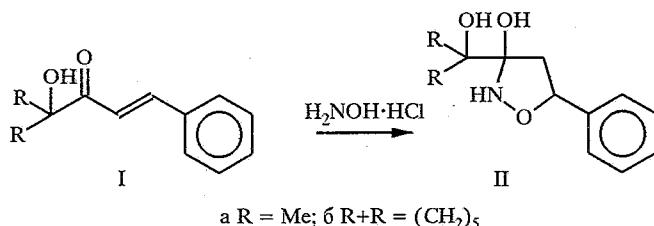
Институт биологической защиты растений
и Институт химии АН Молдовы,
Кишинев 2058

Поступило в редакцию 13.05.98

ХГС. — 1998. — № 10. — С. 1427

ОБРАЗОВАНИЕ 5-ЧЛЕННОГО НАСЫЩЕННОГО ГЕТЕРОЦИКЛА ПРИ ОКСИМИРОВАНИИ АРИЛИДЕНОВЫХ КЕТОНОВ

Взаимодействие α,β -непредельных карбонильных соединений с азотсодержащими нуклеофилами приводит к разным продуктам гетероциклизации [1]. Нами обнаружено, что взаимодействие арилиденкетон (Ia,б) с гидроксиламином в водно-метанольной среде (в присутствии NaOH) неожиданно приводит не к соответствующим изоксазолинам, а к 3-оксиизоксазолидинам IIa,б, структура которых следует из данных элементного анализа, ИК, ПМР и масс-спектрометрии.



В масс-спектре присутствуют пики молекулярного иона M^+ (1...2%) и пики ионов, характеризующие фрагментацию M^+ . В ИК спектре отсутствуют полосы поглощения группы C=N в области 1610...1670 cm^{-1} ; группы OH и NH проявляются в виде широкой полосы при 3100...3400 cm^{-1} . В спектрах ПМР наблюдается удвоенный набор сигналов ABX протонов 5-членного цикла, указывающий на то, что он представляет смесь диастереомеров. По-видимому, образование продуктов II происходит через стадию присоединения H_2NO^- -нуклеофила по двойной связи кетона I и дальнейшего