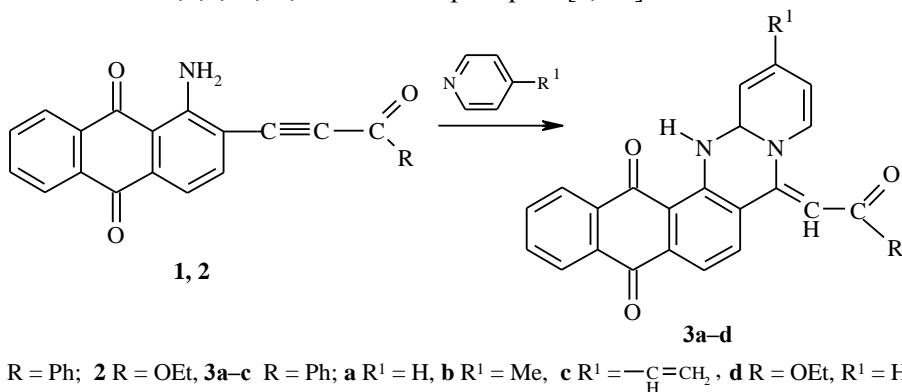


НОВАЯ ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ 1-АМИНО-2-АЦИЛЭТИНИЛ- И 2-АЛКОКСИКАРБОНИЛЭТИНИЛ-1-АМИНОАНТРАХИНОНОВ С ПИРИДИНАМИ

Ключевые слова: 2-алкоксикарбонилэтинил-1-аминоантрахиноны, 1-амино-2-ацил-этинилантрахиноны, замещенные 5,6,9,14,15,15а-гексагидропиридо[2,1-*b*]хиназолин-9,14-дионы, пиридин и его производные, циклоконденсация.

Ацетиленовые производные хинонов – перспективная группа ключевых полупродуктов в синтезе разнообразных конденсированных гетероциклических хиноидных систем [1]. Во многих случаях гетероциклизация этих соединений достигается предварительным присоединением по тройной связи *N*-нуклеофильных реагентов (вторичные или первичные амины, гидразин) и дальнейшей циклизацией аддуктов. Продолжая работы в этом направлении, мы установили возможность циклоконденсации некоторых ацетиленилхинонов под действием таких азотистых нуклеофилов, как азины.

Найдено, что 1-амино-2-бензоилэтинилантрахинон (**1**) и этиловый эфир (1-аминоантрахинон-2-ил)пропиоловой кислоты (**2**), будучи растворены в пиридине и его производных, реагируют с ними с образованием замещенных 5,6,9,14,15,15а-гексагидропиридо[2,1-*b*]хиназолин-9,14-дионов **3а–д**.



Продолжительность циклоконденсации соединений **1**, **2** составляет 4–15 ч при 35 °С. Выходы соединений **3а–д** достигают 90%. Согласно ТСХ-мониторингу превращение **1**, **2** в **3а–д** не сопровождается накоплением в реакционной массе каких-либо промежуточных продуктов. Попытка осуществить эту реакцию в ряду бензола была безуспешна. Так, *орто*-бензоил-этиниланилин не реагировал с пиридином при 20 °С в течение нескольких суток и при непродолжительном нагревании при кипении.

Спектры ЯМР ¹Н синтезированных соединений зарегистрированы на спектрометре Bruker DPX-200 (200 МГц) в CDCl₃.

Синтез соединений 3а–д (общая методика). Раствор хинона **1** или **2** в пиридине или его производном перемешивают при 35 °С и разбавляют избытком воды или гексана. Продукт (темно-фиолетовые кристаллы) отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси бензола или СНCl₃ с гексаном.

6-Бензоилметил-5,6,9,14,15,15а-гексагидропиридо[2,1-*b*]хиназолин-9,14-дион (3а) получают взаимодействием 0.14 г (0.40 ммоль) хинона **1** с 5.0 мл пиридина в течение 6.5 ч. Выделяют 0.14 г (82%) **3а**; т. пл. разл. >100 °С. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д. (*J*, Гц): Н-1–4,14а: 5.15–5.30 (1Н, м), 5.55–5.75 (2Н, м), 6.17 (1Н, д, *J* = 7.6), 6.25–6.40 (1Н, м); 6.66 (1Н, с, =СН); 7.40–7.60 (3Н, м, *m*- и *p*-C₆H₅); 7.73 (1Н, д, *J* = 8.3, Н-6(7)); 7.70–7.85 (2Н, м, Н-10,11); 7.95–8.05 (2Н, м, *o*-C₆H₅); 8.16 (1Н, д, *J* = 8.3, Н-7(6)); 8.20–8.35 (2Н, м, Н-9,12); 9.38 (1Н, уш. с, NH). Найдено, %: С 77.83; Н 4.21; N 6.40. С₂₈Н₁₈Н₂О₃. Вычислено, %: С 78.13; Н 4.21; N 6.51.

6-Бензоилметил-2-метил-5,6,9,14,15,15а-гексагидропиридо[2,1-*b*]хиназолин-9,14-дион (3б) получают взаимодействием 0.14 г (0.40 ммоль) хинона **1** с 5.0 мл γ-пиколина в течение 4 ч. Выделяют 0.13 г (74%) **3б**; т. пл. (разл.) >100 °С. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.91 (3Н, с, СH₃); Н-1,3,4,14а: 5.05–5.15 (1Н, м), 5.35–5.60 (2Н, м), 6.14 (1Н, д, *J* = 7.7); 6.65 (1Н, с, =СН); 7.35–7.55 (3Н, м, *m*- и *p*-C₆H₅); 7.74 (1Н, д, *J* = 8.3, Н-6(7)); 7.70–7.85 (2Н, м, Н-10,11); 7.95–8.05 (2Н, м, *o*-C₆H₅); 8.16 (1Н, д, *J* = 8.3, Н-7(6)); 8.20–8.35 (2Н, м, Н-9,12); 9.34 (1Н, уш. с, NH). Найдено, %: С 78.18; Н 4.57; N 6.26. С₂₉Н₂₀Н₂О₃. Вычислено, %: С 78.36; Н 4.54; N 6.30.

6-Бензоилметил-2-винил-5,6,9,14,15,15а-гексагидропиридо[2,1-*b*]хиназолин-9,14-дион (3с) получают реакцией 0.10 г (0.28 ммоль) хинона **1** с 6.5 мл 4-винилпиридина в течение 5 ч. Выделено 0.11 г (85%) **3с**; т. пл. разл. >100 °С Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д. (*J*, Гц): 1,3,4,14а-Н, 2-винил: 5.30 (1Н, д, *J* = 10.8), 5.45–5.70 (4Н, м), 6.20–6.50 (2Н, м); 6.69 (1Н, с, =СН); 7.40–7.60 (3Н, м, *m*- и *p*-C₆H₅); 7.74 (1Н, д, *J* = 8.3, Н-6(7)); 7.75–7.85 (2Н, м, Н-10,11); 7.95–8.10 (2Н, м, *o*-C₆H₅); 8.18 (1Н, д, *J* = 8.3,

H-7(6)); 8.20–8.35 (2H, м, H-9,12); 9.40 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 78.58; Н 4.46; N 5.91. $C_{30}H_{20}N_2O_3$. Вычислено, %: С 78.93; Н 4.42; N 6.14.

6-(Этоксикарбонил)метилен-5,6,9,14,15,15а-гексагидро[2,1-*b*]хиназолин-9,14-дион (3d) получают реакцией 0.15 г (0.47 ммоль) соединения **2** с 4.7 мл пиридина в течение 15 ч. Выделяют 0.16 г (86%) **3d**. Соединение **3d** охарактеризовано в виде комплекса с бензолом состава $C_{24}H_{18}N_2O_4 \cdot 0.5C_6H_6$; т. пл. 130–132 °С (разл.) (бензол–гексан). Спектр ЯМР 1H , δ, м. д. (*J*, Гц): 1.30 (3H, т, *J* = 7.1, CH₃); 4.05–4.35 (2H, м, OCH₂ *цис*- и *транс*-изомеров); H-1–4,14а: 5.10–5.20 (1H, м), 5.50–5.70 (2H, м), 6.16 (1H, д, *J* = 7.3), 6.25–6.40 (1H, м); 5.76 (1H, с, =CH); 7.35 (3H, с, бензол); 7.68 (1H, д, *J* = 8.3, H-6(7)); 7.70–7.85 (2H, м, H-10,11); 8.03 (1H, д, *J* = 8.3, H-7(6)); 8.20–8.30 (2H, м, H-9,12); 9.31 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 74.08; Н 4.71; N 6.52. $C_{27}H_{21}N_2O_4$. Вычислено, %: С 74.13; Н 4.84; N 6.40.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. С. Шварцберг, И. И. Барабанов, Л. Г. Феденок, *Успехи химии*, **73**, 171 (2004).

И. И. Барабанов

*Институт химической кинетики и горения
СО РАН, Новосибирск 630090
e-mail: shvarts@kinetics.nsc.ru*

Поступило в редакцию 23.04.2004

ХГС. – 2004. – № 11. – С. 1729
