

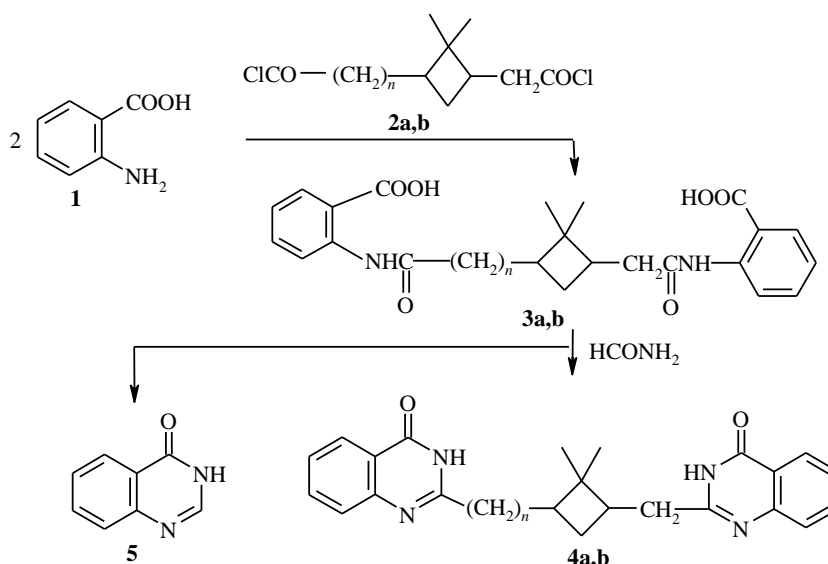
Ф. М. Авотиньш, М. В. Петрова,  
А. Я. Страков

**ДИ-4(3Н)-ХИНАЗОЛИНОН-2-ИЛПРОИЗВОДНЫЕ  
НА ОСНОВЕ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ ПИНОВОЙ  
И *сим*-ГОМОПИНОВОЙ КИСЛОТ**

Взаимодействием дихлорангидридов *цис*-2,2-диметил-3-карбоксциклобутануксусной (пиновой) и *цис*-2,2-диметилциклобутан-1,3-диуксусной (*сим*-гомопиновой) кислот с двумя эквивалентами антралиновой кислоты синтезированы соответствующие диамиды. Обработкой последних формамидом получены 2,2-диметил-1-[4(3Н)-хиназолинон-2-ил]метил-3-[4(3Н)-хиназолинон-2-ил]циклобутан и 2,2-диметил-1,3-ди[4(3Н)-хиназолинон-2-илметил]-циклобутан соответственно.

**Ключевые слова:** амиды антралиновой кислоты, ди-4(3Н)-хиназолинон-2-илпроизводные на основе дихлорангидридов пиновой и *сим*-гомопиновой кислот.

В продолжение работы [1] по синтезу 4(3Н)-хиназолинонов с циклобутилметильной замещающей группой в положении 2 нами в реакциях антралиновой кислоты **1** с дихлорангидридами *цис*-2,2-диметил-3-карбоксциклобутануксусной (пиновой, **2a**) и *цис*-2,2-диметилциклобутан-1,3-диуксусной (*сим*-гомопиновой, **2b**) кислот получены соответствующие



диамиды **3a,b**. Нагревание последних с формамидом (молярное

соотношение 3:HC(=O)NH<sub>2</sub> 1:7 – 1:9) приводит к производным 4(3H)-хиназолинона **4a,b**, а также побочному продукту – 4(3H)-хиназолинону **5**.

Строение синтезированных соединений подтверждают данные ИК спектров и ЯМР <sup>1</sup>H.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрометре Specord IR-75 для суспензий в вазелиновом масле (1800–1500 см<sup>-1</sup>) и гексахлорбутадиене (3600–2000 см<sup>-1</sup>). Частоты валентных колебаний связей С–Н в области 3050–2800 см<sup>-1</sup> не указаны. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H сняты в ДМСО-d<sub>6</sub> на спектрометре Bruker WH-90/DS (90 МГц), внутренний стандарт ТМС. Контроль за чистотой продуктов осуществляли методом ТХС на пластинках Silufol UV-254 в системе СНCl<sub>3</sub>–С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН, 9:1; проявление в УФ свете или хлором с последующей обработкой KI-бензидиновым реагентом. Исходные дихлорангидриды дикислот **2a** и **2b** получены по известным методикам [2, 3]. Для синтеза диамидов **3a** и **3b** использованы методики работ [3, 4].

**Диантраниламид пиновой кислоты (3a)**. К раствору 6.29 г (45.9 ммоль) антраниловой кислоты **1** и 6.42 мл (45.8 ммоль) триэтиламина в 100 мл абсолютного бензола (диоксана) при 20 °С и перемешивании медленно добавляют раствор 5.12 г (22.9 ммоль) дихлорангидрида **2a** в 30 мл абсолютного бензола или диоксана. Реакционную смесь перемешивают еще 3 ч, далее осадок отфильтровывают, промывают бензолом или диоксаном. Фильтрат упаривают на ротаторном испарителе в вакууме водоструйного насоса, остаток перекристаллизовывают из ацетонитрила. Получают 5.38 г (55.2%) кристаллического диамида **3a**. Т. пл. 216–217 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1697, 1665, 1605, 1583, 1533; 3110, 2600. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м. д., J (Гц): 0.91 (3H, с, β-CH<sub>3</sub>); 1.27 (3H, с, α-CH<sub>3</sub>); 1.66–2.52 (5H, м, 2CH<sub>2</sub> и CH); 2.83 (1H, т, J = 7.0, CH); 7.06 (2H, т, J = 8.0, H<sub>аром</sub>); 7.52 (2H, д, т, J = 8.0, J = 1.5, H<sub>аром</sub>); 7.90 (2H, д, т, J = 8.0, J = 1.5, H<sub>аром</sub>); 8.46 (1H, д, J = 8.0, H<sub>аром</sub>); 8.54 (1H, д, J = 8.0, H<sub>аром</sub>); 11.01 (2H, уш. с, NH); 11.20 (2H, уш. с, 2OH). Найдено, %: С 64.89; Н 5.62; N 6.54. C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 65.08; Н 5.70; N 6.60.

**Диантраниламид сим-гомопиновой кислоты (3b)**. Соединение **3b** получают аналогично диамиду **3a**. Выход 52.7%. Т. пл. 226–228 °С (из СН<sub>3</sub>CN). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1681, 1637, 1599, 1573, 1513; 3320, 2600–2530. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м. д., J (Гц): 0.86 (3H, с, β-CH<sub>3</sub>); 1.05 (3H, с, α-CH<sub>3</sub>); 1.48–2.52 (8H, м, 3CH<sub>2</sub> и 2CH); 7.11 (2H, т, J = 7.0, H<sub>аром</sub>); 7.51 (2H, д, т, J = 7.0, J = 1.5, H<sub>аром</sub>); 7.99 (2H, д, д, J = 7.0, J = 1.5, H<sub>аром</sub>); 8.49 (2H, д, J = 7.0, H<sub>аром</sub>); 8.90 (2H, уш. с, NH); 10.89 (2H, уш. с, 2OH). Найдено, %: С 65.61; Н 5.89; N 6.35. C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 65.74; Н 5.98; N 6.39.

**2,2-Диметил-1-[4(3H)-хиназолинон-2-ил]метил-3-[4(3H)-хиназолинон-2-ил]циклобутан (4a)**. Выдерживают 2 ч при 175±3 °С смесь 1.62 г (3.58 ммоль) диамида **3a** и 1.5 г (33.5 ммоль) формамида в колбе с обратным холодильником. Затем реакционную смесь охлаждают, суспендируют в 30 мл воды, содержащей 0.50 г (5.95 ммоль) бикарбоната натрия. Осадок отфильтровывают, промывают водой (3 × 20 мл), сушат на воздухе и перекристаллизовывают из смеси ДМФА–H<sub>2</sub>O, 3 : 1. Получают 0.95 г (68.8%) соединения **4a**. Т. пл. 306–307 °С (разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1672, 1610, 1564, 1500; 3170, 3120. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м. д., J (Гц): 0.85 (3H, с, β-CH<sub>3</sub>); 1.27 (3H, с, α-CH<sub>3</sub>); 2.03–2.64 (5H, м, 2CH<sub>2</sub>, 1CH); 3.14 (1H, т, J = 7.0, CH); 7.41–8.16 (8H, м, H<sub>аром</sub>); 12.01 (1H, с, NH); 12.25 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 71.59; Н 5.65; N 14.39. C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 71.48; Н 5.74; N 14.50.

**2,2-Диметил-1,3-ди[4(3H)-хиназолинон-2-илметил]циклобутан (4b)**. Соединение **4b** синтезируют аналогично продукту **4a**. Выход 64.5%, Т. пл. 290–292 °С (из ДМФА–H<sub>2</sub>O, 2:1). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1674, 1612, 1562; 3175, 3123. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м. д.: 1.03 (3H, с, β-CH<sub>3</sub>); 1.06 (3H, с, α-CH<sub>3</sub>); 1.85–2.89 (8H, м, 3CH<sub>2</sub>, 2CH); 7.38–8.14 (8H, м, H<sub>аром</sub>); 12.16 (2H, уш. с, 2NH). Найдено, %: С 71.81; Н 6.15; N 14.12. C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 71.98; Н 6.04; N 13.99.

**4(3H)-Хиназолинон (5)**. Водный раствор после выделения соединения **4a** подкисляют

соляной кислотой до pH 5–6 и экстрагируют хлороформом (3 × 20 мл), экстракт сушат над сульфатом магния. Растворитель удаляют в вакууме водоструйного насоса, остаток перекристаллизовывают из ацетонитрила и получают 0.16 г (15.3%) хиназолинона **5**. Т. пл. 210–212 °С. Смешанная проба продукта **5** с заведомым образцом 4(3H)-хиназолинона [5] не дает депрессии температуры плавления. Аналогично из водного раствора после выделения соединения **4b** получают 0.20 г (20.3%) хиназолинона **5**.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ф. М. Авотиньш, М. В. Петрова, П. В. Пасторс, А. Я. Страков, *ХТС*, 811 (1999).
2. M. Grandpreffin, *Ann. chim.*, **6**, 5 (1936).
3. Э. О. Биздена, Ф. М. Авотиньш, Э. Ю. Гудринице, Х. А. Кажока. *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 453 (1981).
4. Ф. М. Авотиньш, Э. Ю. Гудринице, Л. Г. Реймате, Э. О. Биздена, Л. Р. Зандовска, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 747 (1979).
5. R. Anschütz, O. Schmidt, A. Grittenberg, *Ber.*, **35**, 3480 (1902).

*Рижский технический университет,  
Рига LV-1658, Латвия  
e-mail: marina@osi.lv*

*Поступило в редакцию 20.06.2000*