

В спектрі ПМР сполуки 12 ($X = \text{CH}_2$, $R^1 = R^2 = \text{CN}$) (див.рис.1) відсутній сигнал протону альдегідної групи при 10.5 м.ч. В той же час проявляється синглет при 8.67 м.ч. метинового протону $-\text{CH}=\text{}$. Сигнали піперидинових, піридинового та орто-феніленових протонів свідчать про утворення продукту конденсації 12.

Data file : C:\HPCHEM\1\DATA\3_15\SAMPL029.D

Peak #	RT [min]	Width [min]	Area %
1	3.179	0.038	0.356
2	3.384	0.027	0.207
3	3.890	0.030	99.437

В хромато-мас-спектрі сполуки 12 (див.рис.2) є чіткий молекулярний пік з $m/z=289$, що відповідає молекулярній масі запропонованої структури. Хроматографічне розділення вказує, що чистота динітрилу 12 перевищує 99%.

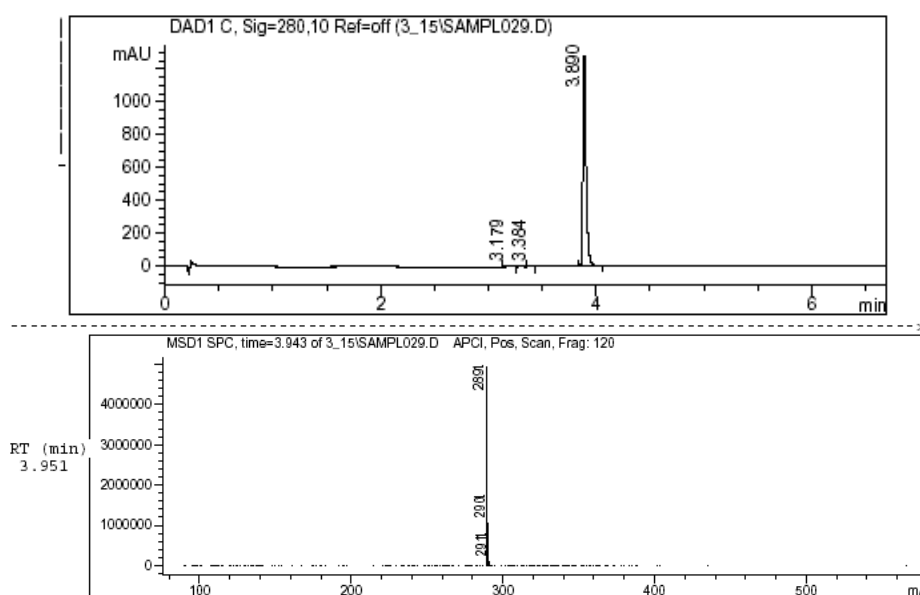


Рис. 2. Хромато-мас-спектр 2-(2-піперидино-3-хінолілметілен)малононітрилу (12)

Отже, в результаті дослідження конденсацій 2-амінопохідних хінолін-3-карбальдегіду з активними метиленовими компонентами синтезовано продукти конденсації, які не циклізуються по α -положенню циклічного аміна в орто-положенні до електронodefіцитного подвійного карбон-карбонового зв'язку.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Спектри ПМР знімали на спектрометрах "Varian VXR-400" (400 МГц) в суміші розчинників CCl_4 та диметилсульфоксид- d_6 з внутрішнім стандартом ТМС. Хроматографування проводили на колонці ECLIPSE XDB C-18 (2.1x30 mm), мас-спектри знімали на MSD1 SPC.

Методика синтезу 2-алкокси-3-(β -акрил)хіноліну. До 0,035 моль 2-хлоро-3-формілхіноліну додають 4,37 г малонової кислоти, 40 мл відповідного спирту, 30 мл піридину і 40 крапель піперидину. Суміш нагрівають на водяній бані протягом 2,5 год. Охолоджують і виливають у суміш лід-концентрована соляна кислота. Перемішують, осад, що випав відфільтровують і перекристалізують із метилового спирту. **2-Метокси-3-(β -акрил)хінолін (2)** Вихід 4,2 г (52 %). $T_{\text{топл}}$ 230 °С (метанол). Спектр ПМР (ДМСО- d_6 , ТМС, δ) м.ч.: с 3.75 (3H; CH_3), д 7.15 (2H; 2=CH), д 7.30 (1H; 5-CH), т 7.43 (1H; 6-CH), т 7.60 (1H; 7-CH), д 7.63 (1H; 8-CH), с 8.18 (1H; 4-CH), с 12.00 (1H; COOH). **2-**

Етоксі-3-(β-акрил)хінолін (3) Вихід 4,5 (53 %). $T_{\text{топл}}$ 212 °С (етанол). Спектр ПМР (ДМСО- D_6 , ТМС, δ) м.ч.: 1.25 (3H; CH_3), κ 4.17 (2H; CH_2), δ 7.1 (1H =CH ($^3J_{\text{HH}} = 14$ Гц)), τ 7.24 (1H; 5-CH), δ 7.33 (1H; =CH ($^3J_{\text{HH}} = 14$ Гц)), τ 7.55 (1H; 8-CH), τ 7.72 (2H; 6,7-CH), с 8.45 (1H; 4-CH), с 12.15 (1H; COOH).

2-Пропілоксі-3-(β-акрил)хінолін (4) Вихід 5 г (50 %). $T_{\text{топл}}$ 187 °С (пропанол). Спектр ПМР (ДМСО- D_6 , ТМС, δ) м.ч.: τ 1.05 (3H; CH_3), κ 1.85 (2H; 2= CH_2), κ 4.00 (2H; CH_2), δ 7.11 (2H; 2=CH), δ 7.27 (1H; 5-CH), τ 7.41 (1H; 6-CH), τ 7.59 (1H; 7-CH), δ 7.61 (1H; 8-CH), с 8.15 (1H; 4-CH), с 12.00 (1H; COOH).

3-(2-Сульфаніл-3-хіноліл)пропенова кислота (6) До 1 г 2-меркапто-3-формілхіноліну додають 1,1 г маленової кислоти та 15 мл і-пропанолу і нагрівають протягом 4 год, доливши 5 мл піридину і 3-4 крапель піперидину. Після охолодження фільтрують і перекристалізують із ДМФА. Вихід 0,65 г (75 %). $T_{\text{топл}}$ 316 °С (ДМФА). Знайдено % N 5,73 $C_{12}H_9O_2NS$ Обчислено % N 6,06.

2-(2-Піперидино-3-хінолілметілен)-малононітрил (12) До 1,22 г (0,005 моль) 2-(N-піперидил)-3-формілхіноліну, розчиненого в 20 мл ізопропанолу, додають 0,66 мл (0,01 моль) малонодинітрилу, 1-2 мл піридину і 3 краплі піперидину. Реакційну суміш кип'яють протягом 1,5 год. Після охолодження випадає осад у вигляді оранжевих кристалів, які фільтрують і сушать. Вихід 1,02 г (70%). $T_{\text{топл}}$ 140 °С (ізопропанол). Спектр ПМР (ДМСО- d_6 + CCl_4 ,

δ, ТМС), м.ч.: δ 1.75, 3.3 (10H; 5 CH_2 піпер), τ 7.38 (1H; 5-CH), τ 7.7 (2H; 6,7-CH), τ 7.86 (1H; 8-CH), с 8.16 (1H; 4-CH), с 8.67 (1H; CH=). Хромато-мас-спектр: m/z ($C_{18}H_{16}N_{14}$) = 289, чистота 99%.

Етил 2-ціано-3-(2-піперидино-3-хіноліл)-2-пропеонат (13) До 0,9 г (0,004 моль) 2-(N-піперидил)-3-формілхіноліну, розчиненого в 20 мл ізопропанолу, додають 0,5 мл (0,015 моль) ціанооцтового етеру, 5 мл піридину і 3 краплі піперидину. Реакційну суміш кип'яють протягом 1,5 год. Після охолодження випадає осад у вигляді оранжевих кристалів, які фільтрують і сушать. Перекристалізують з ізопропанолу. Вихід 0,8 г (61%). $T_{\text{топл}}$ 119-120 °С (ізопропанол). %N_{зн.} 12,53. $C_{20}H_{21}N_3O_2$. %N_{обч.} 12,57. Спектр ПМР (ДМСО- d_6 + CCl_4 , δ, ТМС), м.ч.: τ 1.43 (3H; CH_3), м 1.75, 3.30 (10H; 5 CH_2), κ 4.40 (1H; CH_2O), τ 7.40 (1H; 5-CH), м 7.70 (2H; 6,7-CH), τ 7.85 (1H; 8-CH), с 8.35 (1H; 4-CH), с 8.85 (1H; CH=).

Література

1. Meth-Cohn, B. Narine and B. Tarnowski. A versatile new synthesis of quinolines and related fused pyridines. The synthesis of 2- chloroquinoline-3-carbaldehydes.// Tetrahedron Let.-1979-P.1520
2. O.Meth-Cohn. // Adv. Heterocycl. Chem.-1996.-vol. 1.-P.5-25.
3. Tverdokhlebov A.V., Gorulya A.P., Ryabuhin S. P., Tolmachev A.A. Hetaryl substituted hexahydropyrrolo[1,2-a]quinolines and hexahydro-1H-benzo[c]quinolines.// CNCH-2003.-P. 79.

THE INVESTIGATION OF CONDENSATION OF 2-AMINODERIVATIVES 3-QUINOLINCARBALDEHYDE WITH ACTIVE METHYLENE COMPONENTS

Onysko M.Yu., Svalyavin O.V., Lendel V.G.

The products of condensation of 2-aminoderivatives quinoline-3-carbaldehyde with active methylene components have been synthesized. These compounds do not make a circle on α-state of cyclic amine in o-state to electrono-deficite double carbon-carbon bond.