

УДК 547.833

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ ПІРАЗОЛІХІНОЛІНУ

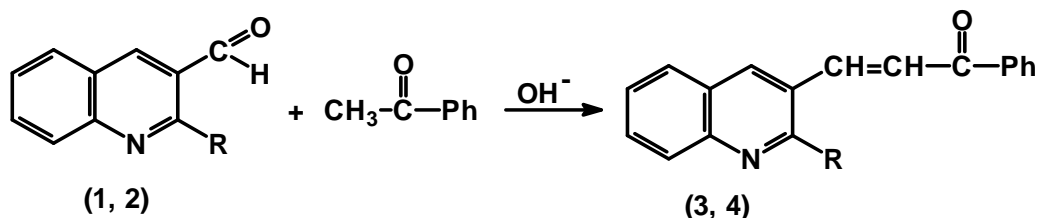
Онисько М.Ю., Балог І.М., Лендел В.Г.

Ужгородський національний університет, м.Ужгород, вул. Фединця, 53

Для синтезу гетероциклічних систем широко використовують ненасичені кетони [1]. Такі кетони мають два електрофільних реакційних центри в реакціях з нуклеофілами. Особливий інтерес викликають халкони.

Як халкон нами використано похідні 1-феніл-3-(3-хіноліл)-2-пропенону

(хінолінхалкон), які синтезовано з 2-R-хінолін-3-карбальдегіда (1, 2) та ацетофенона. Ацетофенон як метиленова складова є менш активна в порівнянні з похідними маленової кислоти, тому каталіз конденсації проводився сильною основою. В результаті реакції одержано хінолінхалкони (3, 4).

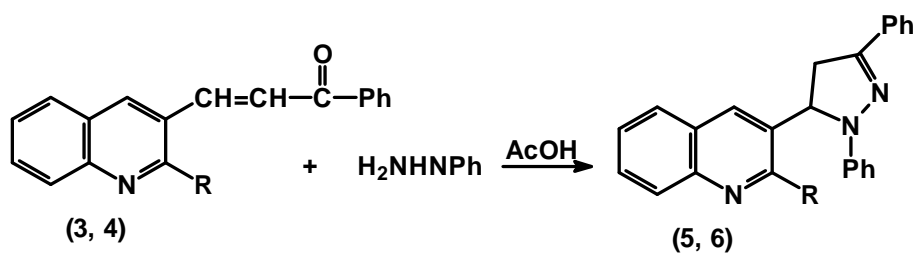


R = Cl (1, 3), OH (2, 4)

Склад і будова сполук 3, 4 доведені елементним аналізом на Нітроген та спектрами ПМР. Так в спектрі ПМР сполуки 3 відсутній сигнал протону альдегідної групи, а натомість присутні сигнали ароматичних протонів фенольного радикалу та два дублети метинових протонів при 7.02 м.ч. та 7.15 м.ч., що доводить проходження конденсації.

Для синтезу п'ятичленних гетероциклів на основі ненасичених кетонів

використовують конденсації за участю 1,2-бінуклеофільних сполук, таких як похідні гідразину чи гідроксиламіну [2]. Нами була проведена реакція хінолінхалконів (3, 4) з фенілгідрaziном. Найбільш ефективно такі реакції каталізуються кислотами, при цьому на першій стадії проходить конденсація за участю карбонільного Оксигену з наступною циклізацією другого нуклеофільного центру по етиленовому зв'язку.



R = Cl (3, 5), OH (4, 6)

Склад продуктів 5, 6 доведений елементним аналізом на Нітроген та спектрами ПМР. В спектрі ПМР сполуки 5 відсутні дублети метинових протонів в сильному полі, а метиленові та метиновий протони зміщені в більш слабке поле у вигляді дублету і триплету при 3.43 м.ч та 5.28 м.ч., що разом з наявністю протонів N-фенілового кільця доводять утворення піразолілхінолінового продукту.

Проведені дослідження дають можливість синтезу гетероциклічних сполук з хіноліновим та піразольним ядрами, які є потенційно біологічно активними речовинами.

Висновки

Синтезовано хінолінхалкони, як субстрати для реакцій з бінклеофільними реагентами.

На основі хінолінхалконів одержано гетероцикли піразольного ряду, будова яких доведена фізико-хімічними методами дослідження.

Експериментальна частина

3-(2-Хлоро-1,2-дигідро-3-хінолініл)-1-феніл-2-пропен-1-он (3). До 1.99 г (0.01 моль) 3-форміл-2-хлорохіноліну, розчиненого в 15 мл ізопропанолу, додають при 18-20°C 1.2 г (0.01 моль, 1.17 мл) ацетофенону та 1 мл 20 % розчину NaOH. Суміш перемішують при

50°C 0.5 год., охолоджують до 18-20°C і продовжують перемішування 3 год. Осад фільтрують і перекристалізують із ізопропанолу. Вихід 2.23 г (76%). $T_{\text{топл}}$ 220°C (ізопропанол). Спектр ПМР (TMC, DMSO-d₆ + CCl₄) м.ч.: д 7.02 (1H; CH=, ³J 11 Гц), д 7.15 (1H; =CH, ³J 11 Гц), м 7.25-7.93 (9H; CH_{аром}), 8.20 (1H; CH_{піридин}). % N_{зн} 4.92. C₁₈H₁₂ClNO. % Nobч. 5.00.

2-Хлоро-3-(1,3-дифеніл 4,5-дигідро-1H-5-піразоліл)-хінолін (5). До 0.6 г (0.002 моль) 3-(2-хлоро-1,2-дигідро-3-хінолініл)-1-феніл-2-пропен-1-ону, розчиненого в 5 мл оцтової кислоти, додають 0.2 мл (0.002 моль) фенілгідазину і кип'ятять 1 год. Осад охолоджують, фільтрують, промивають етанолом і перекристалізують із оцтової кислоти. Вихід 0.35 г (45%). $T_{\text{топл}}$ 275°C (CH₃COOH). Спектр ПМР (TMC, DMSO-d₆ + CCl₄) м.ч.: д 3.43 (2H; CH₂, ³J 10 Гц), т 5.28 (1H; CH_{піразол}), м 7.11-7.92 (14H; CH_{аром}), 8.32 (1H; CH_{піридин}). % N_{зн} 10.9. C₂₃H₁₈N₃Cl. % N 11.3.

Література

1. Al-Farkh Y.A., Al-Hajjar F.H., Al-Shamali F.S., Hamoud H.S. // Chem. And Pharm. Bull.-1979.-vol.27.-N 1.-P.257.
2. Братенко М.К., Черноус В.А., Вовк М.В. // ЖОрХ.-2001.-т.37.-вип.4.-С.591-593.

HALOGENOHETEROCYCLIZATION OF 2-PROPARGYLOXYQUINOLINE-3-CARBALDEHYDE

Onysko M.Yu., Balog I.M., Lendel V.G.

As result of accomplished investigation the heterocyclic systems of angularic and salt-like structure had been synthesised. Halogenheterocyclization of 2-propargyloxyquinoline-3-carbaldehydes is none stereospecific process with formation of geometric izomers.