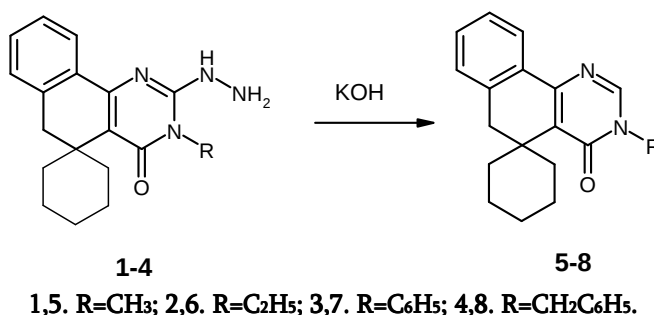


УДК ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.695.642

РАСЩЕПЛЕНИЕ 2-ГИДРАЗИНОБЕНЗО[*h*]ХИНАЗОЛИНОВ

Амино- и гидразинобензохиназолины являются довольно хорошо изученными объектами [1-8]. Разными авторами показано, что аминобензохиназолины в присутствии основания или кислоты подвергаются гидролизу с образованием гидроксibenзохиназолинов [1-3,7]. Нами обнаружена новая реакция в ряду бензо[*h*]хиназолинов. Выявлено, что 3-замещённые 2-гидразино-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексаны) **1-4** в присутствии основания в этаноле подвергаются расщеплению, в результате чего образуются не замещённые во втором положении тетрагидроспиро(бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексаны) **5-8**. В спектрах ЯМР ^1H соединений **5-8** метиновый протон в положении 2 резонирует при 8.23-8.45 м.д. с интегральной интенсивностью 1H. Масса молекулярного иона соединения **6** соответствует рассчитанной.



Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрофотометре «FT-IR NEXUS» в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H – на приборе «Varian Mercury-300», внутренний стандарт – ТМС или ГМДС. Масс-спектры получены на спектрометре «MX-1321A» с использованием системы прямого ввода

образца в ионный источник. ТСХ проведена на пластинках «Silufol[®]» в системе этилацетат – гексан (1:2), проявитель – пары йода.

Общая методика синтеза 3-замещенных 4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро (бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексанов) (5-8). Смесь 0.01 *моля* 3-замещённого 2-гидразино-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексана) **1-4** [8], 0.6 *г* (0.011 *моля*) едкого кали и 30 *мл* 95% этанола кипятят с обратным холодильником 15 *ч*. Реакционную смесь охлаждают, прибавляют 15 *мл* воды. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола.

3-Метил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексан) (5). Выход 54 %, т.пл. 173-174°C, Rf 0.31. Найдено, %: С 77.20; Н 7.35; N 10.12. C₁₈H₂₀N₂O. Вычислено, %: С 77.11; Н 7.19; N 9.99. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1595, 1610 (C=C аром); 1635 (C=N); 1649 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д., *Гц*: 1.26-1.39 (м, 3H, циклогексан); 1.51-1.62 (м, 4H, циклогексан); 1.73 (д, 1H, J=12.3, циклогексан); 2.52-2.65 (м, 2H, циклогексан); 2.99 (с, 2H, 6-CH₂); 3.45 (с, 3H, NCH₃); 7.12-7.31 (м, 3H, аром); 8.01 (дд, 1H, J₁=7.0, J₂=2.0, 10-CH); 8.30 (с, 1H, 2-CH).

3-Этил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексан) (6). Выход 44 %, т.пл. 138-139°C, Rf 0.44. Найдено, %: С 77.34; Н 7.67; N 9.33. C₁₉H₂₂N₂O. Вычислено, %: С 77.52; Н 7.53; N 9.52. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1600 (C=C аром); 1630 (C=N); 1642 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д., *Гц*: 1.27-1.35 (м, 3H, циклогексан); 1.52-1.61 (м, 4H, циклогексан); 1.73 (м, 1H, циклогексан); 2.61 (м, 2H, циклогексан); 1.37 (т, 3H, J=7.1, CH₂CH₃); 2.99 (с, 2H, 6-CH₂); 3.95 (к, 2H, J=7.1, NCH₂); 7.14-7.31 (м, 3H, аром); 8.01 (дд, 1H, J₁=7.0, J₂=2.1, аром); 8.29 (с, 1H, CH). Масс-спектр: M⁺ 294.

3-Фенил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексан) (7). Выход 55 %, т.пл. 170-171°C, Rf 0.66. Найдено, %: С 80.50; Н 6.68; N 8.36. C₂₃H₂₂N₂O. Вычислено, %: С 80.67; Н 6.48; N 8.18. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1595, 1605 (C=C аром); 1630 (C=N); 1665 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д., *Гц*: 1.24-1.43 (м, 3H, циклогексан); 1.52-1.64 (м, 4H, циклогексан); 1.73 (д, 1H, J=12.5, циклогексан); 2.51-2.64 (м, 2H, циклогексан); 3.05 (с, 2H, 6-CH₂); 7.20 (дд, 1H, J₁=6.3, J₂=1.6, аром); 7.25-7.37 (м, 2H, аром); 7.40-7.58 (м, 5H, аром); 8.08 (дд, 1H, J₁=7.1, J₂=1.8, 10-CH); 8.23 (с, 1H, 2-CH).

3-Бензил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексан) (8). Выход 73 %, т.пл. 140-141°C, Rf 0.51. Найдено, %: С 80.98; Н 8.67; N 8.05. C₂₄H₂₄N₂O. Вычислено, %: С 80.87; Н 8.79; N 7.86. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1595, 1605 (C=C аром); 1630 (C=N); 1649 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д., *Гц*: 1.26-1.42 (м, 3H, циклогексан); 1.51-1.63 (м, 4H, циклогексан); 1.73 (д, 1H, J=12.5, циклогексан); 2.53-2.67 (м, 2H, циклогексан); 3.00 (с, 2H, 6-CH₂); 5.10 (с, 2H, NCH₂); 7.16 (дд, 1H, J₁=7.1, J₂=1.6, аром); 7.21-7.36 (м, 5H, аром); 7.37-7.44 (м, 2H, аром); 8.01 (дд, 1H, J₁=7.1, J₂=1.8, 10-CH); 8.45 (с, 1H, 2-CH).

2-ՀԻԴՐԱԶԻՆԱԲԵՆՈ[h]ԽԻՆԱԶՈԼԻՆՆԵՐԻ ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ

Հայտնաբերվել է, որ 3-ստեղակալված 2-հիդրազինա-4-օքսո-3,4,5,6-տետրահիդրո-սպիրո(բենզո[h]խինազոլին-5,1'-ցիկլոհեքսաններ) էթանոլային լուծույթում հիմքի ներկայությամբ ենթարկվում են ճեղքման՝ առաջացնելով 2-րդ դիրքում չստեղակալված տետրահիդրոսպիրո(բենզո[h]խինազոլին-5,1'-ցիկլոհեքսաններ):

SPLITTING OF 2-HYDRAZINOBENZO[h]QUINAZOLINES

A. I. MARKOSYAN

The Scientific Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
A. L. Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26 Azatutyan str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: markosyan@netsys.am

It is revealed that 3-substituted 2-hydrazino-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydro(benzo[h] quinazoline-5,1 '-cyclohexanes) in ethanolic solution in the presence of the base are exposed to splitting that results in non-substituted tetrahydrospiro(benzo[h]quinazoline- 5,1 '-cyclohexanes) in the second position.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Dymek W., Sybistowicz D. // R. Chem., 1962, Bd. 36, S.1639.
- [2] Ohshima T., Mizuoka M., Tomioka Y., Yamazaki M. // Chem. Pharm. Bul., 1981, v. 29, №5, p. 1328. (Chem. Abstr., 1981, v. 95, №9, 80888v).
- [3] Dymek W., Sybistowicz D. // R. Che., 1963, Bd. 37, S. 547.
- [4] Markosyan A.I., Hakopyan Kh.S. // Electronic J. of Natural sciences NAS of RA, 2005, №1 (4), p. 9.
- [5] Маркосян А.И., Куроян Р.А., Оганисян М.О., Джагацпаян И.А., Асрян А.Б., Зигильян С.Г. // Хим.-фарм. ж., 1996, т. 30, №8, с.10.
- [6] Маркосян А.И., Куроян Р.А., Диланян С.В., Алексанян М.С., Карапетян А.А., Стручков Ю.Т. // ХГС, 2000, №5, с. 658.
- [7] Dymek W., Sybistowicz D. // Monatsh. Chem., 1965, Bd. 96, 12, S. 542.
- [8] Маркосян А.И., Куроян Р.А., Диланян С.В. // ХГС, 2000, №3, с. 396.

Научно-технологический центр
органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
Факс: (37410) 285291, E-mail: markosyan@netsys.am

А. И. МАРКОСЯН

Поступило 1 XII 2009