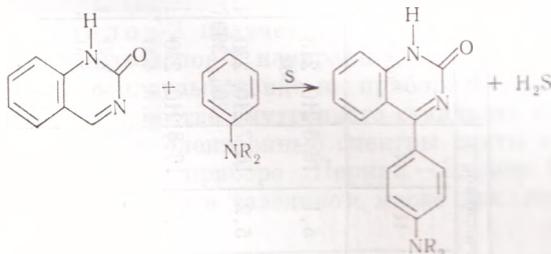


Академик И. Я. ПОСТОВСКИЙ,  
О. Н. ЧУПАХИН, Т. Л. ПИЛИЧЕВА, Ю. Ю. ПОПЕЛИС

## ПРЯМОЕ АМИНОАРИЛИРОВАНИЕ ХИНАЗОЛОНА-2

Для гетероароматических соединений, в том числе и для хиназолинов (1), широко известны методы введения остатков нуклеофилов замещением галогена, нитро и др. групп. Замещение водорода в виде гидридного иона достигается активацией гетероцикла (пирилиевые, ацилпиридиниевые и т. п. соли) или атакой анионом  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  и др. По нуклеофильному замещению водорода в гетероароматических системах, когда ни реагент, ни субстрат не активированы зарядом, известны лишь единичные работы (2).

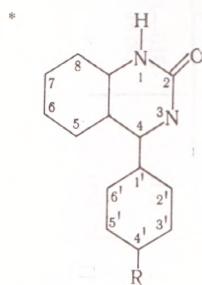
Нам удалось показать, что в условиях (3) окислительной конденсации в сплаве с серой при  $160-180^\circ$  в диметилформамиде хиназолон-2 гладко реагирует с ариламинами с образованием 4-(*n*-аминофенил)-хиназолонов-2. Реакция сопровождается выделением сероводорода



В работе установлено, что реакция применима для введения в хиназолон-2 остатков первичных, вторичных, третичных аминов ряда бензола, а также нафтиламинов.

Полученные 4-(*n*-аминофенил)-хиназолоны-2\* (табл. 1) представляют собой желтые кристаллические вещества с высокой температурой плавления, хорошо растворимые в полярных органических растворителях. Все соединения амфотерны, они растворяются в кислотах и щелочах.

Строение полученных соединений было установлено исследованием электронных, и.-к. спектров и спектров п.м.р. аминоарилхиназолонов и модельного соединения 4-фенилхиназолона-2. Характерное поглощение в области 210, 230 и 270 м $\mu$  для всех веществ, включая модельное, указывает на общность их структур (табл. 1). В и.-к. спектрах всех соединений имеются максимумы поглощения, соответствующие валентным колебани-



Соединение	R	Т. пл., °С (раствори- тель)	Брутто- формула	Найдено, %		
				C	H	N
I	4'-NH <sub>2</sub>	310—312 (этанол)	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O · ·H <sub>2</sub> O	65,7	4,9	16,8
II	4'-NHCH <sub>3</sub>	308—310 (этанол)	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	71,6	5,2	16,7
III	4'-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	262—363 (этанол)	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	72,2	5,8	15,9
IV	2'-NH <sub>2</sub> -3',4'- бензол *	270 (водный этанол)	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O · ·H <sub>2</sub> O	70,8	4,3	14,2
V	4'-H	250—252 (этанол)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	—	—	—

\* Аминонафтил; \*\* Только H(2'); \*\*\* Только H(3').

Таблица 1

Вычислено, %			У.-Ф. спектры		Спектры п.м.р.					Выход, %	
C	H	N	$\lambda_{\text{max}}$	$\lg \epsilon$	химические сдвиги $\delta$ , м. д.				КССВJ, гц H(2'-3') H(5'-6')		
					H(2',6')	H(3',5')	H(5-8)	H(R)			
65,9	5,1	16,5	210, 213 382	1,14 1,10 0,50	7,46	6,68	7,0—7,9	5,82	8,4	54	
71,7	5,2	16,7	210, 230 265, 399	1,19 1,11 0,53 0,59	7,60	6,71	7,1—8,0	2,78	8,5	62	
72,4	5,7	15,8	210, 230 270, 400	1,05 1,10	7,61	6,82	7,1—7,9	3,01	8,7	60	
70,8	4,8	13,8	230, 280 450	1,25 0,40 0,31	7,34**	6,80***	7,0—7,8	7,5—8,4	8,4	65	
--	--	--	210, 230 270, 360	0,2 1,0 0,4 0,8	7,69	7,69	7,1—7,8	7,69	--	--	

чм карбонила в области  $1640-1661 \text{ см}^{-1}$ , а также валентным колебаниям N—H-связи в области  $3117-2720 \text{ см}^{-1}$ . В спектре 4-(*n*-аминофенил)-хиназолона-2 наблюдается два характерных максимума поглощения при  $3448$  и  $3350 \text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к симметричным и антисимметричным колебаниям свободной аминогруппы.

В слабопольной части спектров п.м.р. (табл. 1) хиназолонов наблюдаются сигналы поглощения хиназолинового и бензольного колец: первое — в виде частичного разрешенного мультиплета типа  $ABC\bar{D}$ , второе — в виде квартета типа  $AB$ , с к.с.с.в. типичный для взаимодействия *o*-протонов. Наличие последнего подтверждает параположение заместителей в бензольном ядре. Мультиплеты поглощения протонов молекул сильно перекрываются, что затрудняет (особенно для соединения IV) отнесение линий и более детальное изучение как сигналов хиназолинового цикла, так и более сложного поглощения четырех протонов нафтилинового цикла для соединения IV.

Сильноопольная часть спектров п.м.р. содержит характерные сигналы поглощения N-алкильных заместителей. Наблюдение поглощения NH-протонов затруднено из-за значительного их уширения.

4-(*n*-аминофенил)-хиназолон-2 (табл. 1).  $0,0027$  мол. хиназолона-2  $0,004-0,005$  мол. ариламина,  $0,007$  г-ат серы суспенсируют в  $0,8$  мол. диметилформамида, нагревают  $1,5-2$  часа при  $160-180^\circ$  при перемешивании. Реакционную массу промывают эфиром, растворяют конц.  $\text{HCl}$ , фильтрат нейтрализуют конц. аммиаком. Выпавший осадок сушат и кристаллизуют из подходящего (табл. 1) растворителя.

4-фенилхиназолон-2 получен по <sup>4</sup>). Т. пл.  $250-252^\circ$ .

Спектры п.м.р. хиназолонов-2 измерены для их 5-7% растворов в дейтерированном диметилсульфоксиде на приборе Р-12А (60 мГц) фирмы «Перкин — Эльмер». В качестве внутреннего стандарта использован гексаметилдисилоксан ( $0,05 \delta$ ). Электронные спектры сняты в спирте при концентрации  $2 \cdot 10^{-5}$  мол/л на приборе «Перкин — Эльмер 402». И.-к. спектры сняты на приборе UR-20 в вазелином масле для приэмы  $\text{NaCl}$  и в перфторуглероде для  $\text{LiF}$ .

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова  
Свердловск

Поступило  
3 V 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Гетероциклические соединения, Сборн. под ред. Р. Эльдерфилда, 6, ИЛ, 1960.
- <sup>2</sup> Ю. С. Цизин, Н. Б. Карпова, Хим. гетероциклич. соед., № 6, 841 (1972).
- <sup>3</sup> О. Н. Чупахин, В. А. Трофимов, З. В. Пушкарева, ДАН, 188, 376 (1969).
- <sup>4</sup> K. Schofield, J. Chem. Soc., 1952, 1927.