

УДК 547:856:543:548

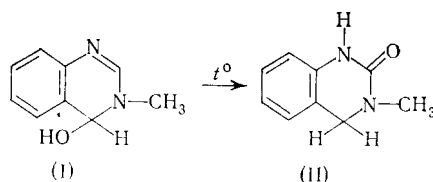
ХИМИЯ

Т. Л. ПИЛИЧЕВА, академик И. Я. ПОСТОВСКИЙ,  
О. Н. ЧУПАХИН, Н. А. КЛЮЕВ, В. П. ЧЕРНЫЙ

**НОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА В РЯДУ ХИНАЗОЛИНА**

В ходе исследования реакционной способности 3-метил-4-окси-3,4-дигидрохиназолина (I) (1), обнаружено, что при его кипячении в толуоле, диметилформамиде или расплавлении происходит перегруппировка, при которой образуется 3-метил-3,4-дигидрохиназолон-2 (II), выход 45%, т. пл. 198–200° (лит. данные 198–202°) (2).

Найдено %: С 67,08; Н 6,31; N 17,12  
C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено %: С 66,67; Н 6,20; N 17,28



Такого рода перегруппировка до сих пор не наблюдалась. Строение образующегося 3-метил-3,4-дигидрохиназолон-2 подтверждается следующими данными.

В и.-к. спектре продукта II (в кристаллах) отсутствует полоса поглощения, характерная для вещества I, при 3144 см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к валентным колебаниям ОН-группы, связанной водородной связью, и обнаружены полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям N—H-связи в области 3383 см<sup>-1</sup>, а также валентным колебаниям карбонила при 1680 см<sup>-1</sup> (отсутствующие в и.-к. спектре соединения I). В спектре п.м.р. 3-метил-3,4-дигидрохиназолон-2 имеется синглетный сигнал при δ=9,12 м.д., который может быть отнесен к N—H-протону, синглет при δ=4,38 м.д. соответствует сигналам 4'-H- и 4''-H-протонов, метильная группа дает синглет в сильном поле при δ=3,38 м.д. Интегральная интенсивность мультиплета в области δ=7,00 м.д. позволяет отнести его к сигналам ароматических протонов ацилированного бензоядра.

Наличие неароматического цикла в молекуле II ведет к резкому понижению значения W<sub>M</sub> (12,3) в масс-спектре. Максимальным является пик иона (M—H)<sup>+</sup>, образование которого связано с характерным α-отрывом водорода, приводящим к ароматизации системы в целом. Дальнейший рас-

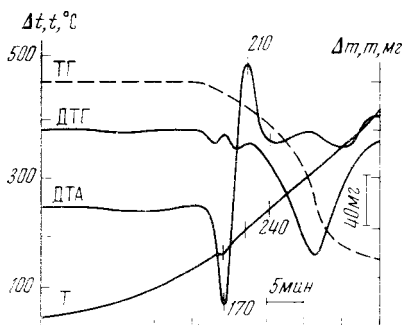
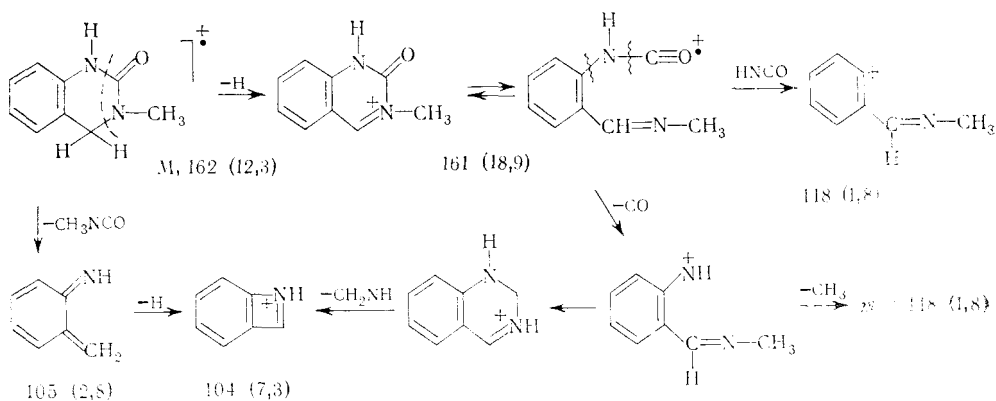


Рис. 1. Дериватограмма 3-метил-4-окси-3,4-дигидрохиназолина

пад этого иона обусловлен возможностью раскрытия цикла по лабильной С—N-связи (3, 4). Подобно урацилам (5) осуществляется процесс  $M^+ - CH_3NCO \rightarrow (M - CH_3NCO)^+$ , приводящий к устойчивому катиону хиноидной структуры с массой 105.



Было проведено дифференциально-термическое (д.т.а.) и термогравиметрическое (д.т.г.) исследование процесса перегруппировки. В области температур 162–330° наблюдается переход 3-метил-4-окси-3,4-дигидрохиназолина в 3-метил-3,4-дигидрохиназолоп-2 с последующим его разложением. Первоначальный процесс плавления вещества I сопровождается эндотермическим эффектом, что находит отражение на д.т.а. и д.т.г. кривых в виде пиков с максимумом при 170°. Затем наблюдается значительный экзотермический эффект образования более энергетически выгодной системы II с максимумами пиков на д.т.а. и д.т.г. при 210°. По мере дальнейшего повышения температуры до 330° происходит разложение II, зафиксированное рядом экзо- и эндотермических эффектов на кривой д.т.а. Механизм перегруппировки соединений I в II требует специального исследования.

Спектр п.м.р. 3-метил-3,4-дигидрохиназолопа-2 измерен для его 10% раствора в ДМСО на приборе «XL-100» (100 мгц) фирмы «Varian». В качестве внутреннего стандарта использован гексаметилдисилоксан (0,05 м.д.). И.к. спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле для призмы NaCl и в перфторуглероде для LiF. Масс-спектр зафиксирован на модифицированном приборе MX-1303 с прямым вводом пробы в ионный источник. Режим работы прибора: энергия ионизирующих электронов 50 эв, ток эмиссии катода 1,5 ма, температура ионизирующей камеры 75°, ускоряющее напряжение 1,8 кв. Дериватограмма записана на дериватографе системы «F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely» навеска 282 мг, время одного оборота барабана 50 мин, чувствительность д.т.а.  $1/3$ , д.т.г.  $1/10$ , скорость нагрева 10 град/мин, эталон  $Al_2O_3$ .

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова  
Свердловск

Поступило  
27 V 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Bunting, W. Meathreal, *Canad. J. Chem.*, v. 48, 3449 (1970). <sup>2</sup> R. Marvin, S. Boot et al., *J. Med. Chem.*, v. 13 (1), 144 (1970). <sup>3</sup> A. Daffied, H. Budzikiewicz et al., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 87, 810 (1965). <sup>4</sup> Р. А. Хмельницкий, Н. А. Клюев и др., *Журн. орг. хим.*, т. 7, 391 (1971). <sup>5</sup> Р. А. Хмельницкий, Н. А. Клюев и др., *Хим. гетероциклич. соед.*, № 4 (1974).