

УДК 547.833.3.07

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭФИРОВ
 α - (ИЗОХИНОЛИЛ-1) – КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ГИДРАЗИНАМИ**

Гаврилов М.С., Донская Е.А.

*Камышинский технологический институт (филиал)
 Волгоградского государственного технического университета,
 Камышин, Россия*

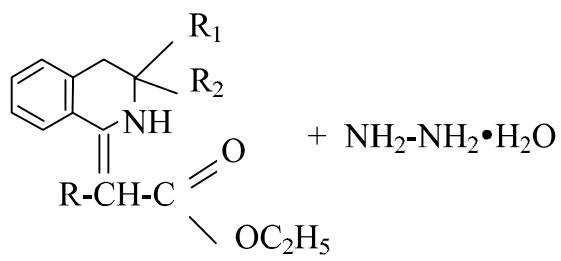
Этиловые эфиры α - (3,3-диалкил-3,4-дигидроизохинолил-1) – карбоновых кислот в реакции с гидразин-гидратом образуют соответствующие гидразиды. Фенилгидразин в реакцию не вступает.

Производные изохинолина привлекают внимание исследователей в связи с возможностью получения на их основе соединений, обладающих разнообразной биологической активностью. Среди них имеются лекарственные препараты, широко применяемые в терапии [1].

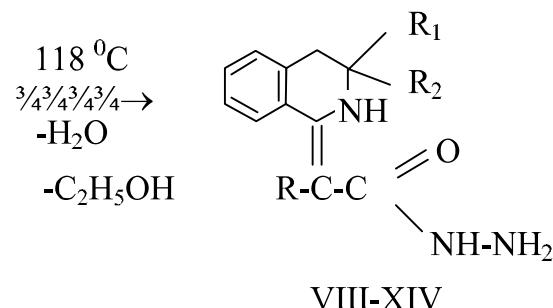
С целью изучения возможности получения гидразидов проведены реакции этиловых эфиров α -(3,3-диалкил-3,4-ди-

гидроизохинолил-1) – карбоновых кислот I – VII с гидразин-гидратом и фенилгидразином [2].

Реакция с гидразин-гидратом проводилась в избытке гидразин-гидрата при температуре его кипения в течение 8-12 часов до полной гомогенизации реакционной смеси. При этом с выходами до 80 % были получены гидразиды исходных кислот VIII – XIV.



I-VII



VIII-XIV

R=H, R₁=R₂=CH₃ (I, VIII); R=H, R₁=CH₃, R₂=C₂H₅ (II, IX);
 R=R₁=R₂=CH₃ (III, X); R=C₂H₅, R₁=R₂=CH₃ (IV, XI); R=n-C₃H₇, R₁=R₂=CH₃ (V, XII); R=n-C₄H₉, R₁=R₂=CH₃ (VI, XIII);
 R=изо-C₅H₁₁, R₁=R₂=CH₃ (VII, XIV).

Повышение температуры проведения реакции до 150-160 °C (автоклав) существенного влияния на выходы целевых продуктов не оказывает.

При проведении реакции с фенилгидразином в кипящем толуоле (110 °C) или кипящем ксилоле (144 °C) соответствующие фенилгидразиды не образуются и из

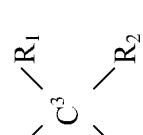
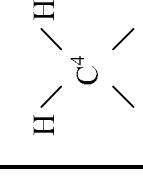
реакционной массы выделяются лишь исходные эфиры I – VII.

Гидразиды VIII – XIV представляют собой кристаллические вещества, неустойчивые при хранении. Данные о строении, температурах плавления и элементном составе их приведены в таблице 1.

Таблица 1. Гидразиды α -(3,3-диалкил-3,4-дигидроизохинолил-1) – карбоновых кислот

Соединение	R ₁	R ₂	R	Т. пл. °C (с разложением)	Найдено, %			Вычислено, %			Время реакции, час	Выход, %	
					C	H	N	Брутто- формула	C	H			
VIII	CH ₃	CH ₃	H	196-197	67,34	7,26	18,72	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O	67,50	7,41	18,17	8	80
IX	CH ₃	C ₂ H ₅	H	193-195	68,17	7,75	17,87	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O	68,54	7,80	17,13	8	76
X	CH ₃	CH ₃	CH ₃	224-226	68,42	7,87	17,31	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O	68,54	7,80	17,13	8	80
XI	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	181-183	69,51	7,84	16,42	C ₁₅ H ₂₁ N ₃ O	69,47	8,16	16,20	8	73
XII	CH ₃	CH ₃	H-C ₃ H ₇	173-174	70,19	7,40	15,43	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O	70,30	8,48	15,37	8	62
XIII	CH ₃	CH ₃	H-C ₄ H ₉	158-160	70,81	8,63	14,75	C ₁₇ H ₂₅ N ₃ O	71,04	8,77	14,62	12	67
XIV	CH ₃	CH ₃	изо-C ₅ H ₁₁	152-154	71,68	8,96	14,08	C ₁₈ H ₂₇ N ₃ O	71,72	9,03	13,94	12	69

Таблица 2. Химические сдвиги протонов соединений VIII-XIV в CDCl₃ (М.Д.)

Соединение			R						
	R ₁	R ₂				NH, NH-NH ₂	ArH		
VII	0,97	c.6H	5,40	c.1H	2,65 c.	5,47-6,40	M.4H	6,97-7,47	M.4H
IX	0,97	m.6H							
	1,33	m.2H	5,40	c.1H	2,68 c.	5,47-6,40	M.4H	6,97-7,47	M.4H
X	0,97	c.6H	1,73	c.3H	2,63 c.	4,80-5,67	M.4H	7,17-7,57	M.4H
XI	1,20	c.6H	0,73	т.3H					
			8,30	к.2H	2,60 c.	5,70-6,67	M.4H	7,10-7,49	M.4H
XII	1,20	c.6H	0,73-2,30	м.7H	2,60 c.	6,20-7,93	M.4H	7,10-7,93	M.4H
XIII	1,23	c.6H	0,73-2,20	м.9H	2,63 c.	5,80-7,73	M.4H	7,03-7,73	M.4H
XIV	1,20	c.6H	0,73-2,23	м.11H	2,63 c.	5,93-7,67	M.4H	7,10-7,67	M.4H

О енаминном строении гидразидов VII – XIV свидетельствуют данные ПМР-спектроскопии, приведенные в таблице 2. В ПМР-спектрах соединений VIII и IX присутствует сигнал протона при α -углеродном атоме гидразида карбоновой кислоты: 5,40 м.д. (синглет), этого сигнала нет в спектрах соединений X – XIV. Подтверждает енаминное строение и характер мультиплетности сигналов протонов заместителей R в соединениях X-XIV. Характер спектров не зависит от полярности применяемых растворителей. Это свидетельствует о стабильности енаминной формы синтезированных соединений.

В ИК-спектрах VIII-XIV, снятых в вазелиновом масле, имеются три полосы поглощения в области 3150-3130, 3240-3225 и 3320-3315 cm^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям N-H, участвующих в образовании межмолекулярных водородных связей. Полоса амид-I этих соединений лежит в области 1660-1640 cm^{-1} , полоса валентных колебаний связи C=C,

вовлеченной в сопряжение, имеет частоту 1610 cm^{-1} .

Экспериментальная часть.

Гидразиды α - (3,3-диалкил-3, 4-дигидроизохинолил-1) – карбоновых кислот (VIII-XIV). К 0,01 моль I-VII прибавляли 5 мл гидразин-гидрата и кипятили 8-12 часов с обратным холодильником до полной гомогенизации реакционной массы, охлаждали. Выпавший в осадок гидразид отфильтровывали, промывали эфиром трижды по 5 мл и сушили.

ЯМР ^1H -спектры регистрировали на приборе «Varian Mercury 300 BB» с рабочей частотой 300 МГц в CDCl_3 с внутренним стандартом ТМС. ИК-спектры сняты на приборе «SPECORD M82» в вазелиновом масле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М: Медицина, 1977. т. I, с. 458, 486, т. II, с. 258-263.
2. Органикум. Практикум по органической химии. М: Мир. 1979, т. II, с. 86.

RESEARCH OF ETHERS INTERACTION

α – (ISOQUINOLIL -1) CARBONIC ACID WITH HYDRAZINE

Gavrilov M.S., Donskaya E.A.

*Kamyshin Technological Institute (branch) of Volgograd State Technical University,
Kamyshin, Russia*

Ethyl ethers of α - (3,3-dialkyl-3,4-dihydriisoquinolil -1) carbonic acids from the appropriate hydrazines in reaction with hydrazine-hydrate. Phenilhydrazine doesn't react.