

Соединение	Химические сдвиги дифторметильных групп	
	в спектрах ЯМР $^1\text{H}$ ( $\delta$ , м.д., $\text{CDCl}_3$ , ТМС)	в спектрах ЯМР $^{19}\text{F}$ ( $\delta$ , м.д., $\text{CDCl}_3$ , ТМС)
IIIд	7.34 т (3-SCHF <sub>2</sub> , $J=56$ Гц), <b>7.80</b> т (2-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц)	-93.09 д (3-SCHF <sub>2</sub> , $J=56$ Гц), <b>-96.39</b> д (2-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц)
IIIе	7.38 т (3-SCHF <sub>2</sub> , $J=56$ Гц), <b>7.89</b> т (2-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц)	-93.22 д (3-SCHF <sub>2</sub> , $J=56$ Гц), <b>-96.39</b> д (2-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц)
IVа	7.69 т (2-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц), <b>7.71</b> т (4-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц)	-99.65 д (2-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц), <b>-104.42</b> д (4-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц)
IVб	7.62 т (2-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц), <b>7.63</b> т (4-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц)	-99.69 д (2-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц), <b>-104.37</b> д (4-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц)
IVв	7.59 т (2-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц), <b>7.61</b> т (4-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц)	-99.63 д (2-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц), <b>-104.22</b> д (4-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц)
IVг	7.64 т (2-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц), <b>07.65</b> т (4-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц)	-99.61 д (2-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц), <b>-104.58</b> д (4-NCHF <sub>2</sub> , $J=60$ Гц)

тографировали на колонке с силикагелем (элюент —  $\text{CCl}_4$ ).

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено взаємодію 3-меркапто-1, 2, 4-триазолів з фреоном-22 у лужному середовищі. Встановлено, що при цьому утворюються продукти дифторометилування по атомам сірки та азоту. В жорстких умовах проведення реакції у деяких випадках отримано продукти дифторометилування по двом атомам азоту.

**SUMMARY.** The interaction of 3-mercapto-1,2,4-triazoles with freon-22 in the basic medium was investigated.

It was established that the result of this reaction is the formation of difluoromethylated products of the sulfur and nitrogen atoms. In the hard conditions the difluoromethylated products of the two nitrogen atoms were isolated in some cases.

1. *Petko K.I., Yagupolskii L.M.* // J. Fluor. Chem. -2001. -**108**, № 2. -P. 121—124.
2. *Petko K.I.* // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 11—12. -С. 115—119.
3. *Petko K.I., Ягупольский Л.М.* // Журн. орган. химии. -2004. -**40**, № 4. -С. 627.
4. *H.Beyer, C.F.Kroger* // Liebigs Ann. Chem.. -1960. -**637**. -S. 135—145.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 29.10.2003

УДК 547.831.1:785.5.07

**Л.Н. Вострова, М.В. Гренадерова, Л.Г. Кладько**

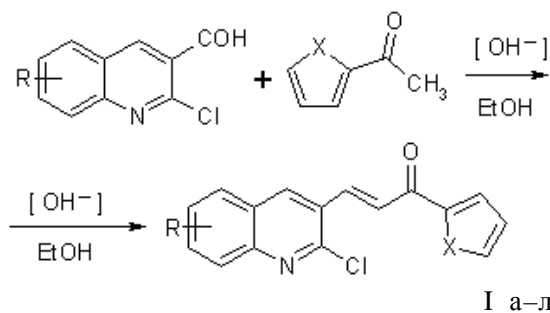
## СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ГЕТЕРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ХИНОЛИНОВ

Конденсацией замещенных 2-хлор-3-формилхинолинов с 2-ацетилтиофеном и 2-ацетилфураном получены  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны хинолинов. При кипячении их с гидразингидратом в этаноле выделены пирозолинилхинолины. Изучена реакция ацилирования пиразолинов уксусным, пропионовым, янтарным и глутаровым ангидридами. При действии метансульфохлаорида в пиридине получены метансульфонилпиразолины. Строение веществ установлено данными спектров ПМР.

© Л.Н. Вострова, М.В. Гренадерова, Л.Г. Кладько, 2005

Из литературы известна широкая биологическая активность производных хинолинов [1—3]. В качестве базовых соединений в синтезе производных хинолинов часто используют 2-хлор-3-формилхинолины, которые получают формилированием замещенных ацетанилидов в условиях реакции Вильсмейера–Хаака [4].

Продолжая ранее начатые исследования по синтезу производных хинолина [5], мы получили альдольно-кетоновую конденсацией 2-хлор-3-формилхинолинов [2] с 2-ацетилфураном и 2-ацетилтиофеном  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны I а–л:

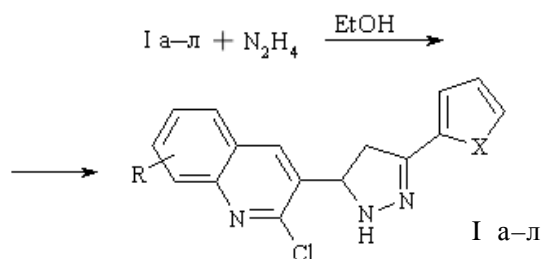


- |   |   |
|---|---|
| Iа: X=O, R=6-CH <sub>3</sub> ;                | Iж: X=S, R=6-CH <sub>3</sub> ;                |
| Iб: X=O, R=7-CH <sub>3</sub> ;                | Iз: X=S, R=8-CH <sub>3</sub> ;                |
| Iв: X=O, R=6-CH <sub>3</sub> ;                | Iи: X=S, R=7-OCH <sub>3</sub> ;               |
| Iг: X=O, R=7-OCH <sub>3</sub> ;               | Ik: X=S, R=6-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; |
| Id: X=O, R=6-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; | Il: X=S, R=7-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; |
| Ie: X=O, R=7-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; |   |

Строение соединений I а–л подтверждено данными спектров ПМР,  $\delta$ , м.д.: 9.05—8.91 с (1H, H-4), 8.07–7.62 м (5H, Ar, –CH=CH–), 7.30–7.28 д (1H, H<sup>5</sup>, фурил), 7.26–7.24 д (1H, H<sup>4</sup>, фурил), 6.70–6.68 д (1H, H<sup>3</sup>, фурил [6]), 8.09–7.20 м (5H, Ar, –CH=CH–, 3H, тиенил), 3.90 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 2.46 с (3H, CH<sub>3</sub>), 4.17–4.15 м (2H, CH<sub>2</sub>, OEt.), 1.48–1.44 т (3H, CH<sub>3</sub>, OEt). Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа веществ I а–л приведены в экспериментальной части.

Известно, что незамещенные алкил-, арил-, гетерил-, ацилгидразоны  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных соединений претерпевают внутримолекулярную циклоконденсацию в результате присоединения  $\alpha,\beta$ -фрагмента по кратным связям с образованием замещенных пиразолинов [7]. При кипячении соединений I а–л с гидразин-гидратом в этаноле [2] получены пиразолинилхинолины II а–л. Следует отметить, что в этих условиях реакции активность атома хлора соединений I а–л значительно понижена. Нам не удалось идентифицировать другие побочные продукты. Из

литературы известно, что 2-хлор-3-формилхинолины вступают в реакцию с замещенными гидразинами в условиях микроволнового облучения, присутствия *n*-толуолсульфокислоты с образованием пиразоло-[3,4-*b*]-хинолинов [8]:



- |  |  |
|--|--|
| IIа: X=O, R=6-CH <sub>3</sub> ;                | IIж: X=S, R=6-CH <sub>3</sub> ;                |
| IIб: X=O, R=7-OCH <sub>3</sub> ;               | IIз: X=S, R=8-CH <sub>3</sub> ;                |
| IIв: X=O, R=7-CH <sub>3</sub> ;                | IIи: X=S, R=7-OCH <sub>3</sub> ;               |
| IIг: X=O, R=6-OCH <sub>3</sub> ;               | IIк: X=S, R=6-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; |
| IIд: X=O, R=6-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; | IIл: X=S, R=7-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; |
| IIе: X=O, R=7-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; |  |

Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа соединений II а–л приведены в табл. 1.

Спектры ПМР,  $\delta$ , м.д.: 8.42–8.38 с (1H, H-4); 7.85–7.70 м (3H, Ar); 7.30–7.28 д (1H, H<sup>5</sup>, фурил); 7.26–7.24 д (1H, H<sup>4</sup>, фурил); 6.70–6.68 д (1H, H<sup>3</sup>, фурил); 5.70–5.66 дд (1H, CH-пиразолинил); 4.00–3.92 дд (2H, CH<sub>2</sub>-пиразолинил); 3.90 с (3H, OCH<sub>3</sub>); 2.45 с (3H, CH<sub>3</sub>), 4.17–4.15 м (2H, O–CH<sub>2</sub>–OEt); 1.48–1.44 т (3H, CH<sub>3</sub>, OEt).

Соединения II являются сильными основаниями и легко ацилируются ангидридами уксусной, пропионовой, янтарной и глутаровой кислот с образованием производных III а–д. При действии на соединения II метансульфохлорида в смеси пиридин : диэтиловый эфир = 1:2 с количественным выходом получены метансульфонилпроизводные (IV а–к) (см. схему на с. 112).

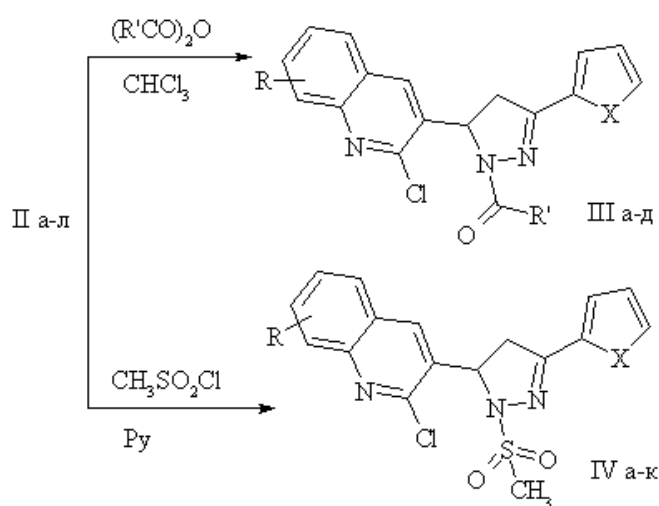
Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа и спектров ПМР соединений III–IV приведены в табл. 2.

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254 в системе ацетон : гексан = 1:2 с проявлением их парами йода, раствором KMnO<sub>4</sub> и УФ-облучением. Спектры ПМР записывали на спектрометре Varian с рабочей частотой 400 МГц, внутренний стандарт — ТМС, растворитель — ДМСО.

Т а б л и ц а 1

## Физико-химические характеристики замещенных 2-хлор-3-(5-гетерил-3,4-дигидро-2-пиразолинил-3)-хинолинов (II а-л)

Соединение	Выход, %	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
II а	76	140–142	65.41	4.19	13.40	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}$	65.48	4.49	13.48
б	78	138–140	62.50	4.19	13.00	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_2$	62.29	4.27	12.82
в	65	142–144	62.61	4.60	13.62	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}$	62.48	4.49	13.48
г	79	145–147	62.50	4.41	13.00	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_2$	62.29	4.27	12.87
д	68	152–154	63.51	4.78	12.40	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_2$	63.25	4.68	12.29
е	70	156–158	63.51	4.80	12.15	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_2$	63.25	4.68	12.29
ж	81	165–167	62.21	4.50	12.67	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{S}$	62.29	4.27	12.87
з	73	162–164	62.21	4.39	13.01	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{S}$	62.29	4.27	12.87
и	66	153–155	59.31	4.21	12.40	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{OS}$	59.04	4.07	12.22
к	68	160–162	60.41	4.60	11.65	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{OS}$	60.41	4.47	11.74
л	70	159–161	60.60	4.61	11.59	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{OS}$	60.41	4.47	11.74



- II а: X=O, R=6-CH<sub>3</sub>; R'=CH<sub>3</sub>;  
 III б: X=S, R=7-OCH<sub>3</sub>; R'=CH<sub>3</sub>;  
 III в: X=O, R=7-OCH<sub>3</sub>; R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
 III г: X=O; R=7-CH<sub>3</sub>; R'=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH;  
 III д: X=O, R=7-CH<sub>3</sub>; R'=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH;  
 IV а: X=S, R=6-CH<sub>3</sub>;  
 IV б: X=S, R=8-CH<sub>3</sub>;  
 IV в: X=S, R=7-OCH<sub>3</sub>;  
 IV г: X=S, R=6-OC<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;  
 IV д: X=S, R=7-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
 IV е: X=O, R=6-CH<sub>3</sub>;  
 IV ж: X=O, R=7-CH<sub>3</sub>;  
 IV з: X=O, R=6-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
 IV и: X=O, R=7-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
 IV к: X=O, R=6-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

3-(2-Хлор-6-метил-хинолинил-3)-1-фуран-2-ил-пропанон (Iа). 2.05 г (0.01 моль) 2-хлор-7-метилхинолин-3-карбальдегида, 1.0 г (0.01 моль) фурфурола, 30 мл этанола, 3.0 мл 15 %-го водного раствора едкого натра перемешивали при комнатной температуре 2 ч, добавляли 3 мл уксусной кислоты, 100 мл воды, осадок отфильтровывали, высушивали, кристаллизовали из этанола. Выход 1.78 г (60 %), т.пл. 174–176 °С.

Найдено, %: С 68.80; Н 4.18; N 4.85.  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$ . Вычислено, %: С 68.68; Н 4.04; N 4.71.

3-(2-Хлор-7-метил-хинолинил-3)-1-фуранил-2-пропанон (Iб). Выход 1.93 г (65 %), т.пл. 148–150 °С.

Найдено, %: С 68.52; Н 3.94; N 4.71.  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$ . Вычислено, %: С 68.68; Н 4.04; N 4.71.

3-(2-Хлор-6-метокси-хинолинил-3)-1-фуранил-2-пропанон (Iв). Выход 2.09 г (67 %), т.пл. 210–212 °С (ацетон : этанол = 1:1).

Найдено, %: С 65.31; Н 4.01; N 4.58.  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ClNO}_3$ . Вычислено, % С 65.17; Н 3.83; N 4.47.

3-(2-Хлор-7-метокси-хинолинил-3)-1-фуранил-2-пропанон (Iг). Выход 2.1 г (68 %), т.пл. 185–187 °С (ацетон).

Найдено, %: С 65.05; Н 4.00; N 4.60.

Т а б л и ц а 2

## Физико-химические характеристики пиразолинилхинолинов (III а-д, IV а-к)

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %	Спектр ПМР, ДМСО, $\delta$ , м.д.
IIIa	81	200–203	C 60.19 H 4.84 N 12.16	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClN}_3\text{O}_2$	C 60.06 H 4.96 N 12.26	7.85 с (1H, H-4), 7.82–7.74 м (3H, Ar), 7.59–7.57 д (1H, H <sup>5</sup> , фурил), 6.90–6.89 д (1H, H <sup>4</sup> , фурил), 6.58–6.54 д (1H, H <sup>3</sup> , фурил); 5.82–5.78 дд (1H, CH-пиразолинил), 3.97–3.88 дд (2H, CH <sub>2</sub> -пиразолинил), 2.39 с (3H, COCH <sub>3</sub> )
б	78	225–227	C 57.21 H 4.63 N 11.27	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}$	C 57.67 H 4.53 N 11.21	7.88 с (1H, H-4), 7.85–7.18 м (6H, Ar, тиенил), 5.82–5.78 дд (1H, CH-пиразолинил), 3.95–3.89 дд (2H, CH <sub>2</sub> -пиразолинил), 3.92 с (3H, OCH <sub>3</sub> ); 2.38 с (3H, COCH <sub>3</sub> )
в	76	235–237	C 61.33 H 4.92 N 11.09	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ClN}_3\text{O}_3$	C 61.20 H 5.10 N 11.27	8.00 с (1H, H-4), 7.82–7.61 м (3H, Ar), 7.58–7.56 д (1H, H <sup>5</sup> , фурил), 6.82–6.78 д (1H, H <sup>4</sup> , фурил), 6.55–6.52 д (1H, H <sup>3</sup> , фурил); 5.85–5.80 дд (1H, CH-пиразолинил), 3.96–3.87 дд (2H, CH <sub>2</sub> -пиразолинил), 3.92 с (3H, OCH <sub>3</sub> ); 2.87–2.81 м (2H, CH <sub>2</sub> ); 1.17–1.15 т (3H, CH <sub>3</sub> )
г	68	170–172	C 60.18 H 4.89 N 10.60	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_3\text{O}_4$	C 59.92 H 4.74 N 10.48	11.98 с (1H, COOH), 7.94 с (1H, H-4), 7.84–7.69 м (3H, Ar), 7.43–7.41 д (1H, H <sup>5</sup> , фурил), 6.90–6.89 д (1H, H <sup>4</sup> , фурил), 6.59–6.58 д (1H, H <sup>3</sup> , фурил), 5.82–5.78 дд (1H, CH-пиразолинил), 3.98–3.94 дд (2H, CH <sub>2</sub> -пиразолинил), 3.11–3.08, 2.84–2.80 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2.59–2.53 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2.49 с (3H, CH <sub>3</sub> )
д	72	210–212	C 60.50 H 5.00 N 10.31	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ClN}_3\text{O}_4$	C 60.79 H 5.06 N 10.13	11.93 с (1H, COOH), 7.88 с (1H, H-4), 7.85–7.70 м (3H, Ar), 7.43–7.41 д (1H, H <sup>5</sup> , фурил), 6.89–6.88 д (1H, H <sup>4</sup> , фурил), 6.56–6.54 д (1H, H <sup>3</sup> , фурил), 5.83–5.79 дд (1H, CH-пиразолинил), 3.95–3.88 дд (2H, CH <sub>2</sub> -пиразолинил), 2.94–2.76 (2H, CH <sub>2</sub> ), 2.30–2.26 т (2H, CH <sub>2</sub> ), 1.90–1.85 т (2H, CH <sub>2</sub> ), 2.50 с (3H, CH <sub>3</sub> )
IVa	82	232–234	C 51.62 H 4.01 N 10.21	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}_2$	C 51.73 H 3.83 N 10.05	8.38 с (1H, H-4), 7.86–7.08 м (6H, Ar, тиенил), 5.80–5.76 дд (1H, CH-пиразолинил), 3.93–3.87 дд (2H, CH <sub>2</sub> -пиразолинил), 3.21 с (3H, CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ), 2.41 с (3H, CH <sub>3</sub> )
б	86	140–142	C 53.09 H 4.11 N 10.50	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}_2$	C 53.26 H 3.94 N 10.35	8.41 с (1H, H-4), 7.78–7.10 м (6H, Ar, тиенил), 5.84–5.78 дд (1H, CH-пиразолинил), 3.91–3.85 дд (2H, CH <sub>2</sub> -пиразолинил), 3.23 с (3H, CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ), 2.45 с (3H, CH <sub>3</sub> )
в	77	169–171	C 51.42 H 3.95 N 9.90	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}_2$	C 51.24 H 3.79 N 9.96	8.40 с (1H, H-4), 7.88–7.20 м (6H, Ar, тиенил), 5.80–5.74 дд (1H, CH-пиразолинил), 4.01–3.94 дд (2H, CH <sub>2</sub> -пиразолинил), 3.92 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 3.25 с (3H, CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> )
г	75	170–173	C 52.62 H 4.30 N 9.87	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}_2$	C 52.35 H 4.13 N 9.64	8.38 с (1H, H-4), 7.82–7.08 м (6H, Ar, тиенил), 5.79–5.73 дд (1H, CH-пиразолинил), 3.92–3.84 дд (2H, CH <sub>2</sub> -пиразолинил), 3.21 с (3H, CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ), 2.83–2.77 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 1.15–1.11 т (3H, CH <sub>3</sub> )
IVд	72	237–240	C 52.11	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}_2$	C 52.24	8.41 с (1H, H-4), 7.85–7.10 м (6H, Ar, тиенил),

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}^{\circ}\text{C}$	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %	Спектр ПМР, ДМСО, $\delta$ , м.д.
IVд			H 4.28 N 9.85		H 4.13 N 9.64	5.80–5.72 дд (1H, СН-пиразолинил), 4.01–3.92 дд (2H, СН <sub>2</sub> -пиразолинил), 3.23 с (3H, СН <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ), 2.84–2.78 м (2H, СН <sub>2</sub> ), 1.12–1.08 т (3H, СН <sub>3</sub> )
е	85	215–218	C 55.60 H 4.20 N 11.00	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	C 55.44 H 4.10 N 10.78	8.38 с (1H, H-4), 7.94–7.32 м (3H, Ar), 7.24–7.21 м (1H, H <sup>5</sup> , фурил), 6.98–6.97 д (1H, H <sup>4</sup> , фурил), 6.60–6.59 д (1H, H <sup>3</sup> , фурил), 5.66–5.62 дд (1H, СН-пиразолинил), 4.13–4.06 дд (1H, СН <sub>2</sub> -пиразолинил), 3.25 с (3H, СН <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ), 2.40 с (3H, СН <sub>3</sub> )
ж	83	160–162	C 55.34 H 4.18 N 10.98	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	C 55.44 H 4.10 N 10.78	8.34 с (1H, H-4), 7.86–7.22 м (3H, Ar), 7.20–7.17 м (1H, H <sup>5</sup> , фурил), 6.93–6.90 д (1H, H <sup>4</sup> , фурил), 6.58–6.56 д (1H, H <sup>3</sup> , фурил), 5.70–5.66 дд (1H, СН-пиразолинил), 4.08–4.01 дд (1H, СН <sub>2</sub> -пиразолинил), 3.23 с (3H, СН <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ), 2.39 с (3H, СН <sub>3</sub> )
з	68	257–259	C 53.07 H 4.06 N 10.21	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	C 53.26 H 3.94 N 10.35	8.36 с (1H, H-4), 7.81–7.19 м (3H, Ar), 7.15–7.12 м (1H, H <sup>5</sup> , фурил), 6.90–6.87 д (1H, H <sup>4</sup> , фурил), 6.55–6.53 д (1H, H <sup>3</sup> , фурил), 5.64–5.60 дд (1H, СН-пиразолинил), 3.96–3.92 дд (2H, СН <sub>2</sub> -пиразолинил), 3.91 с (3H, ОСН <sub>3</sub> ), 3.24 с (3H, СН <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> )
и	63	125–128	C 54.19 H 4.39 N 10.11	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	C 54.35 H 4.29 N 10.01	8.40 с (1H, H-4), 7.86–7.26 м (3H, Ar), 7.22–7.18 м (1H, H <sup>5</sup> , фурил), 6.99–6.96 д (1H, H <sup>4</sup> , фурил), 6.54–6.50 д (1H, H <sup>3</sup> , фурил), 5.80–5.74 дд (1H, СН-пиразолинил), 3.88–3.80 дд (2H, СН <sub>2</sub> -пиразолинил), 3.26 с (3H, СН <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ), 2.83–2.76 м (2H, СН <sub>2</sub> ), 1.10–1.06 т (3H, СН <sub>3</sub> )
к	71	209–211	C 54.51 H 4.13 N 9.90	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	C 54.35 H 4.29 N 10.01	8.42 с (1H, H-4), 7.83–7.28 м (3H, Ar), 7.21–7.17 м (1H, H <sup>5</sup> , фурил), 6.95–6.93 д (1H, H <sup>4</sup> , фурил), 6.49–6.46 д (1H, H <sup>3</sup> , фурил), 5.78–5.72 дд (1H, СН-пиразолинил), 3.86–3.79 дд (2H, СН <sub>2</sub> -пиразолинил), 3.25 с (3H, СН <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ), 2.84–2.77 м (2H, СН <sub>2</sub> ), 1.12–1.08 т (3H, СН <sub>3</sub> )

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>3</sub>. Вычислено, % С 65.17; Н 3.83; N 4.47.  
3-(2-хлор-6-этокси-хинолинил-3-)-1-фуранил-2-пропанон (Id). Выход 2.3 г (70 %), т.пл. 172—174 °С (ацетон).

Найдено, %: С 66.16; Н 4.38; N 4.40.  
C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>3</sub>. Вычислено, % С 66.05; Н 4.28; N 4.28.

3-(2-хлор-7-этокси-хинолинил-3-)-1-фуранил-2-пропанон (Ie). Выход 2.45 г (75 %), т.пл. 183—185 °С (этанол).

Найдено, %: С 66.12; Н 4.18; N 4.12.  
C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 66.05; Н 4.28; N 4.28.

3-(2-хлор-6-метил-хинолинил-3-)-1-тиенил-2-пропанон (Iж). Выход 2.5 г (81 %), т.пл. 160—162 °С (ацетон).

Найдено, %: С 66.31; Н 4.02; N 4.39.  
C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>ClNOS. Вычислено, %: С 65.17; Н 3.83; N 4.47.

3-(2-хлор-8-метил-хинолинил-3-)-1-тиенил-2-пропанон (Iз). Выход 2.1 г (68 %), т.пл. 183—185 °С (этанол : ацетон = 1:2).

Найдено, %: С 65.01; Н 3.93; N 4.59.  
C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>ClNOS. Вычислено, %: С 65.17; Н 3.83; N 4.47.

3-(2-хлор-7-метокси-хинолинил-3-)-1-тиенил-2-пропанон (Iу). Выход 2.07 г (63 %), т.пл. 210—213 °С (ацетон).

Найдено, %: С 62.13; Н 3.78; N 4.41.  
C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 62.00; Н 3.64; N 4.25.

3-(2-хлор-6-этокси-хинолинил-3-)-1-тиенил-2-пропанон (Iк). Выход 2.43 г (71 %), т.пл. 170—172 °С (ацетон).

Найдено, %: С 63.11; Н 3.91; N 3.97. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 62.97; Н 4.08; N 4.08.

3-(2-Хлор-7-этокси-хинолинил-3-)-1-тиенил-2-пропанон (Iл). Выход 2.13 г (62 %), т.пл. 168—170 °С (ацетон).

Найдено, %: С 63.15; Н 3.91; N 3.95. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 62.97; Н 4.08; N 4.08.

2-Хлор-3-(5-фуранил-2-3,4-дигидро-2Н-пиразонил-3-)-6-метил-хинолин (IIа). Смесь 2.97 г (0.01 моль) соединения Ia, 1.5 мл (0.045 моль) 80 %-го гидразингидрата в 40 мл этанола кипятили 3 ч, охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали несколько раз водой (300 мл), высушивали, перекристаллизовывали из этанола: ДМФА = 10:2.

Аналогично получены соединения I б—л. Выход, температуры плавления, данные элементного анализа приведены в табл. 1.

1-[5-(2-Хлор-6-метил-хинолинил-3-)-3-(фурил-2-ил)-4,5-дигидропиразолил-1]-этанон (IIIа). Смесь 3.11 г (0.01 моль) соединения IIа, 1.5 г (0.015 моль) уксусного ангидрида в 10 мл хлороформа перемешивали при комнатной температуре 1 ч, выливали в чашку Петри для удаления растворителя, к осадку прибавляли 20 мл воды, добавляли 10 %-й раствор аммиака до рН 7—8, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, высушивали, продукт кристаллизовали из ацетона.

Аналогично получены соединения III б—в. Выход, температуры плавления, данные элементного анализа соединений III а—в приведены в табл. 2.

4-[5-(2-Хлор-7-метил-хинолинил-3-)-3-(фурил-2-ил)-4,5-дигидропиразолил-1]-4-оксомаляная кислота (IIIг). К суспензии 3.11 г (0.01 моль) соединения IIв в 20 мл хлороформа прибавляли раствор 1.3 г (0.013 моль) янтарного ангидрида, растворенного при кипячении в 30 мл хлороформа. Реакционную массу кипятили при перемешивании 1 ч, хлороформ отгоняли при пониженном давлении, остаток кипятили в 100 мл воды, осадок отфильтровывали, высушивали, кристаллизовали из смеси этанол : ацетон = 1:2.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Аналогично получено соединение IIIд.

2-Хлор-3-(5-тиофен-2-ил-2-метансульфонил-3,4-дигидро-2Н-пиразол-3-ил)-6-метил-хинолин (IVа). К раствору 3.27 г (0.01 моль) соединения Пж в 10 мл пиридина порционно при охлаждении прибавляли раствор 1.37 г (0.012 моль) метансульфохлаорида в 20 мл диэтилового эфира. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 2 ч, прибавляли 50 мл воды, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой (100 мл), высушивали, кристаллизовали из ацетона.

Аналогично получены соединения IVб—к. Выход, температуры плавления, данные элементного анализа, спектров ПМР приведены в табл. 2.

РЕЗЮМЕ. Конденсацією заміщених 2-хлор-3-формілхінолінів з 2-ацетилтіофеном та 2-ацетилфураном одержано  $\alpha,\beta$ -ненасичені кетони хінолінів. При кип'ятінні їх з гідрозин-гідратом в етиловому спирті отримано піразолінілхіноліни. Вивчено реакцію ацилювання піразолінів оцтовим, пропіоновим, янтарним та глутаровим ангідридами. При дії метансульфохлаориду в піридині одержано метансульфанілпіразоліни. Будову сполук підтверджено даними спектрів ПМР.

SUMMARY. Condensation of substituted 2-chloro-3-formylquinolines with 2-acetylthiophene and 2-acetylfuran lead to  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones of quinolines. Their boiling with hydrazine hydrate in ethanol gave quinolinopyrazolines. The reaction of acylation of pyrazolines by acetic, propionic, succinic, glutaric anhydrides was studied. Pyrazolinylquinolines on treatment with methansulfochloride in pyridine yielded methanesulfonylpyrazolines. The structure have been supported by NMR spectral data.

1. Dominguez Joge N., Chazzis Jaime E. // Eur. J. Med. Chem. -2001. -**36**, № 6. -P. 555—560.
2. Fathy N.M., Aly A.S., Abdel-Motti F. // I. Chin. Chem. Soc. -1988. -**35**. -P. 365—372.
3. Balakrishne Kalluaya, Sreenivasa S. // IL Farmaco.-1998. -**53**. -P. 399—404.
4. Meth-Cohn O., Tarnowski B. // Tetrahedron Lett. -1980. -**21**. -P. 3721—3729.
5. Вострова Л.Н., Гернега С.А., Кириченко А.М. // Укр. хим. журн. -1991. -**57**, № 12. -С. 1325—1328.
6. Лукениц Э.Я., Кастро И., Попелус Ю.Ю. // Изв. АН Латв. ССР. -1983. -№ 6. -С. 739—744.
7. Кутаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. -М.: Наука, 1974.
8. Paul Satya, Gupta Mukta. // Tetrahedron Lett. -2001. -**42**. -P. 3827—3829.

Поступила 27.06.2003