

УДК 547.835

## ВЗАЄМОДІЯ ПЕРХЛОРАТІВ ЦИКЛОПЕНТА[с]ХІНОЛІНІЇ З САЛІЦИЛОВИМ АЛЬДЕГІДОМ І ЙОГО ПОХІДНИМИ

О. Боднарчук<sup>1</sup>, М. Мельник<sup>1</sup>, А. Дмитрів<sup>1</sup>, Т. Калин<sup>2</sup>

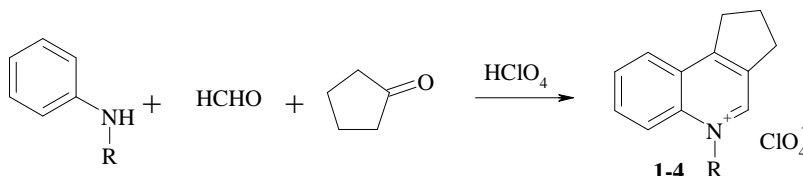
<sup>1</sup>Івано-Франківський національний медичний університет,  
вул. Галицька, 2, 76000 Івано-Франківськ, Україна

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,  
вул. Карпатська, 15, 76019 Івано-Франківськ, Україна

Взаємодією четвертинних солей циклопента[с]хінолінію з похідними саліцилового альдегіду отримано серію стирилових барвників із різними замісниками біля гетероатома в ароматичному кільці. Виявлено залежність положення смуг поглинання в УФ-спектрах від цих замісників.

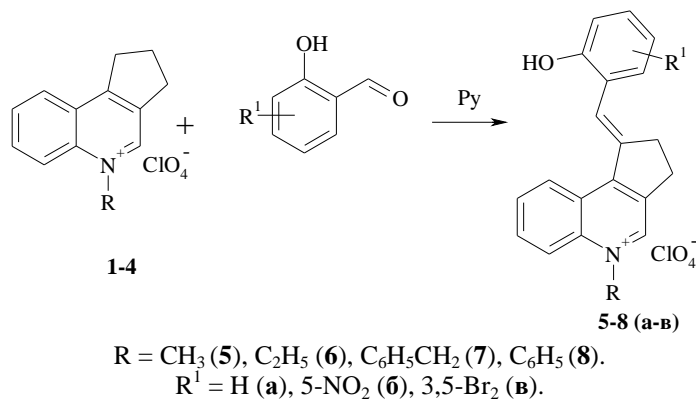
*Ключові слова:* циклопента[с]хіноліни, саліциловий альдегід, барвники, спектри поглинання.

Серед похідних хінолінів, які відомі своєю високою біологічною активністю [1] та люмінесцентними властивостями [2], важливе місце посідають сполуки, у яких хінолінове кільце анельоване з п'ятичленним насиченим циклом. Спосіб синтезу таких сполук ми описали в [3]. Сполуки **1–4** одержували взаємодією вторинних ароматичних амінів з формальдегідом і циклопентаном у суміші бутанолу і нітробензолу в кислому середовищі (HClO<sub>4</sub>) за одну стадію:



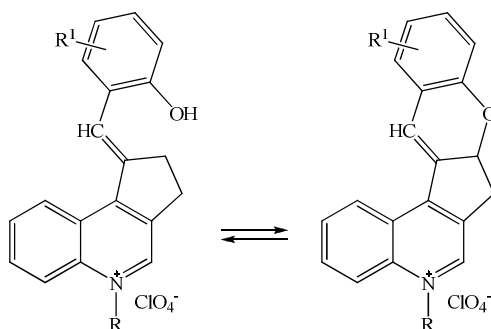
Відомо, що у  $\gamma$ -положенні піридинового циклу таких сполук метиленові групи є активними в реакціях конденсації з ароматичними альдегідами. Надлишок електронної густини у положенні 1 циклопентанового кільця засвідчують і квантово-хімічні розрахунки четвертинних солей циклопента[с]хінолінію [4].

Перспективним є застосування у такій конденсації саліцилового альдегіду, оскільки наявність гідроксильної групи у продуктах відкриває широкі можливості для подальших трансформацій, зокрема, сприяє утворенню спіропіранів [5–7]. Ми дослідили взаємодію солей циклопента[с]хінолінію **1–4** з саліциловим альдегідом, а також із 3,5-дибром-2-гідроксибензальдегідом та 5-нітро-2-гідроксибензальдегідом. З'ясовано, що конденсація відбувається під час нагрівання еквімолярних кількостей альдегіду і четвертинної солі в піридині впродовж 0,5 год. Після обробки реакційної суміші водою і перекристалізації з 2-пропанолу одержували забарвлені продукти **5–8 (а–в)** з виходами здебільшого 70–90 %.



Фізико-хімічні характеристики одержаних сполук **5–8 (а–в)** наведено в табл. 1, а дані спектрів ЯМР  $^1\text{H}$  – у табл. 2.

Застосовуючи похідні саліцилового альдегіду, ми мали на меті також перевірити можливість циклізації за участю гідроксильної групи. Про закриття чи розкриття піранового циклу можна судити за зміною забарвлення під час нагрівання або охолодження [5–7].



Однак дослідження реакції у температурному інтервалі 20–80 °С не виявили зміни забарвлення спиртових розчинів одержаних продуктів взаємодії.

Аналіз спектрів поглинання (табл. 3) отриманих речовин довів, що за наявності в ароматичному ядрі тільки групи –ОН в *o*-положенні (сполуки **5a–8a**) приводить до батохромного зсуву всіх трьох максимумів поглинання і появи смуги при 428–450 нм на межі видимої ділянки спектра порівняно з відповідними солями **1–4**. Нітрогрупа в ароматичному ядрі (сполуки **5б–8б**) сприяє появі ще однієї смуги у видимій ділянці спектра при 514–520 нм. Наявність в ароматичному ядрі двох атомів бром приводить до ще більшого батохромного зсуву у видимій ділянці спектра (573–584 нм), однак він значно менший, ніж у сполук, які не містять в *орто*-положенні ароматичного ядра гідроксильної групи.

**Експериментальна частина.** УФ-спектри синтезованих сполук отримані на спектрометрі Specord-40M. Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  записані в ДМСО- $d_6$  на спектрометрі Varian Mercury-400 з робочою частотою 400 МГц (внутрішній стандарт ТМС).

Таблиця 1

Виходи, температури плавлення та результати елементного аналізу сполук **5-8 (а-в)**

Номер сполуки	R	R <sup>1</sup>	Вихід, %	T <sub>пл.</sub> , °C	Знайдено, %			Формула	Обчислено, %		
					C	H	N		C	H	N
<b>5a</b>	Me	H	70	230–232	61,80	4,55	3,59	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>5</sub>	61,94	4,68	3,61
<b>6a</b>	Et	H	83	155–157	62,53	4,93	3,62	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>5</sub>	62,77	5,02	3,49
<b>7a</b>	CH <sub>2</sub> Ph	H	78	147	67,28	4,34	3,10	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>5</sub>	67,31	4,78	3,02
<b>8a</b>	Ph	H	76	135	66,60	4,22	3,02	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>5</sub>	66,74	4,48	3,11
<b>5б</b>	Me	5-NO <sub>2</sub>	67	215	55,34	3,88	6,28	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	55,50	3,97	6,47
<b>6б</b>	Et	5-NO <sub>2</sub>	84	294	56,21	4,11	6,17	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	56,45	4,29	6,27
<b>7б</b>	CH <sub>2</sub> Ph	5-NO <sub>2</sub>	77	165	61,17	4,03	5,35	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	61,36	4,16	5,50
<b>8б</b>	Ph	5-NO <sub>2</sub>	92	182	60,43	3,45	5,53	C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	60,67	3,87	5,66
<b>5в</b>	Me	3,5-Br <sub>2</sub>	54	212–214	44,15	2,88	3,59	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> ClNO <sub>5</sub>	44,03	2,96	2,57
<b>6в</b>	Et	3,5-Br <sub>2</sub>	60	192	45,01	3,10	3,42	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> ClNO <sub>5</sub>	45,07	3,24	2,50
<b>7в</b>	CH <sub>2</sub> Ph	3,5-Br <sub>2</sub>	62	220–223	50,14	3,01	2,46	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> ClNO <sub>5</sub>	50,23	3,24	2,25
<b>8в</b>	Ph	3,5-Br <sub>2</sub>	95	152	49,33	2,83	2,52	C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> ClNO <sub>5</sub>	49,41	2,99	2,30

Таблиця 2

Характеристики спектрів ЯМР  $^1\text{H}$  сполук **5–8**

Номер сполуки	Хімічні зміщення, $\delta$ , м.ч.
<b>5а</b>	2,25 т (2H, CH <sub>2</sub> , J = 7,0 Гц), 3,42 т (2H, CH <sub>2</sub> , J = 7,0 Гц), 4,68 с (3H, NCH <sub>3</sub> ), 6,87 д (1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J = 7,8 Гц), 6,97 т (1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J = 8,0 Гц), 7,07 с (1H, CH=), 7,45–7,60 м (2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,95–8,15 м (2H, Ar), 8,44–8,56 м (2H, Ar), 9,17 с (1H, N=CH), 9,87 с (1H, OH)
<b>5б</b>	2,24 т (2H, CH <sub>2</sub> , J = 6,8 Гц), 3,51 т (2H, CH <sub>2</sub> , J = 6,8 Гц), 4,77 с (3H, NCH <sub>3</sub> ), 7,16 с (1H, CH=), 7,18–7,24 м (2H, Ar), 7,60 д (1H, Ar, J = 8,4 Гц), хінолін: 7,94 т (1H), 8,20 т (1H), 8,52 д (1H), 8,59 д (1H), 9,42 с (1H, N=CH), 9,76 с (1H, OH)
<b>5в</b>	1,68 т (3H, CH <sub>3</sub> , J = 6,6 Гц), 2,05 т (2H, CH <sub>2</sub> , J = 7,0 Гц), 3,31 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 4,85 к (2H, NCH <sub>2</sub> , J = 6,6 Гц), 6,98 с (1H, CH=), 7,65–,90 м (3H, Ar), 8,07 т (1H, Ar, J = 8,2 Гц), 8,49 д (1H, Ar, J = 8,2 Гц), 8,55 д (1H, Ar, J = 8,8 Гц), 9,25 с (1H, N=CH), 9,50 с (1H, OH)
<b>6а</b>	2,19 т (2H, CH <sub>2</sub> , J = 6,8 Гц), 3,39 т (2H, CH <sub>2</sub> , J = 6,8 Гц), 6,15 с (2H, CH <sub>2</sub> Ph), 6,89 д (1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J = 8,0 Гц), 7,00 т (1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J = 8,0 Гц), 7,08–7,58 м (8H, Ar + CH=), 7,88–8,09 м (2H, Ar), 8,35–8,46 м (2H, Ar), 9,22 с (1H, N=CH), 9,69 с (1H, OH)
<b>8в</b>	2,50–2,56 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 3,65 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 7,01 (1H, CH=), 7,60–7,94 м (8H, Ar), 8,11 т (1H, Ar, J = 8,2 Гц), 8,47–8,57 м (2H, Ar), 9,40 с (1H, N=CH), 9,59 (1H, OH)

Таблиця 3

Характеристики спектрів поглинання **5–8**

Номер сполуки	Спектри поглинання, $\lambda_{\text{max}}$ (lg $\epsilon$ )
<b>5а</b>	233(4.6); 240(4.4); 333(3.3); 440(3.2)
<b>6а</b>	231(4.8); 243(4.8); 333(3.3); 434(3.5)
<b>7а</b>	278(3.2); 333(2.9); 440(3.3)
<b>8а</b>	247(4.2); 333(3.5); 428(3.8)
<b>5б</b>	225(4.0); 240(4.1); 282(3.3); 333(3.5); 405(2.1)
<b>6б</b>	227(4.1); 238(4.2); 280(3.5); 333(3.6); 400(2.0)
<b>7б</b>	235(4.0); 330(3.5); 420(3.6); 514(3.4)
<b>8б</b>	210(3.7); 243(3.6); 302(3.5); 405(3.7); 520(3.7)
<b>5в</b>	225(4.2); 235(4.0); 333(3.1); 405(3.2); 570(3.4)
<b>6в</b>	227(4.2); 234(4.0); 333(3.4); 403(3.3); 573(3.8)
<b>7в</b>	245(3.3); 333(2.8); 400(2.9); 580(3.0)
<b>8в</b>	320(3.7); 400(3.8); 580(3.9)

**Перхлорат 1-(2-гідроксибензиліден)-5-метил-2,3-дигідро-1H-циклопента[с]хінолінію 5 а.** Суміш еквімолярних кількостей (0,01 моль) солі **1** і саліцилового альдегіду нагрівали в 10 мл піридину, додавши кілька крапель піперидину при 100 °С протягом 0,5 год. Через добу осад, що випав, промивали водою і перекристалізували зі спиртового розчину. Сполуки (**6–8**) **а** (див. табл. 1) синтезували за аналогічною методикою.

**Перхлорат 1-(4-нітробензиліден)-5-метил-2,3-дигідро-1H-циклопента[с]хінолінію 5 б.** Суміш еквімолярних кількостей (5 ммоль) солі **1** і 4-нітросаліцилового альдегіду нагрівали протягом 0,5 год при 100 °С в 10 мл піридину, додавши кілька крапель піперидину. Спостерігали поглиблення забарвлення реакційної суміші. Через

добу осад, який утворився, промивали водою і перекристалізували зі спиртового розчину. Сполуки (6–8) б (див. табл. 1) синтезували за аналогічною методикою.

**Перхлорат 1-(3,5-дибромбензиліден)-5-метил-2,3-дигідро-1H-циклопента[c]хінолінію 5 в.** Еквімолярні кількості (5 ммоль) солі **1** і 3,5-дибромсаліцилового альдегіду нагрівали в 10 мл піридину 0,5 год. за наявності каталітичних кількостей піперидину. Спостерігали появу і поглиблення забарвлення реакційної суміші. Через добу осад, який утворився, обробляли діетиловим ефіром і перекристалізували зі спиртового розчину. Сполуки (6–8) в (див. табл. 1) отримували аналогічно.

1. Гуцуляк Б.М. Соли хинолиния как биологически активные вещества // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 2. С. 346–374.
2. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984.
3. Мельник М.В., Туров А.В., Новицкий З.Л. и др. Циклизация вторичных ароматических аминов с формальдегидом и циклопентаном // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. Вып. 4. С. 668–671.
4. Мельник М., Боднарчук О., Мельник Д. Застосування квантово-хімічних розрахунків при вивченні реакційної здатності похідних циклопента[c]хінолінію // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. 2009. Вип. 50. С. 226–230.
5. Лукьянов Б.С., Лукьянова М.Б. Spiropiranes: synthesis, properties, application // Химия гетероцикл. соединений. 2005. № 3. С. 323–360.
6. Захс Э.Р., Мартинова В.П., Эфрос Л.С. Синтез и свойства спиропиранов, способных к обратимому раскрытию пиранового кольца // Химия гетероцикл. соединений. 1979. № 4. С. 435–459.
7. Гуцуляк Б.М., Гуцуляк Х.В., Качковский А.Д. и др. Исследование поглощения оксинитростирилов тетрагидрофенантридина // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. № 5. С. 817–824.

## REACTION OF CYCLOPENTA[c]QUINOLINE PERCHLORATES WITH SALICYL ALDEHYDE AND ITS DERIVATIVES

**О. Bodnarchuk<sup>1</sup>, М. Melnyk<sup>1</sup>, А. Dmytriv<sup>1</sup>, Т. Kalyn<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Ivano-Frankivsk National Medical University,  
Halytska Str., 2, 76008 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

<sup>2</sup>*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,  
Karpatska Str., 15, 76019 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

A number of styryle dyes with different substituents near the heteroatom in the aromatic ring has been obtained by interaction of cyclopenta[c]quinoline quaternary salts with salicyl aldehyde derivatives. The dependence of absorption spectrum upon these substituents has been discovered.

*Key words:* cyclopenta[c]quinoline, salicyl aldehyde, dyes, absorption spectra.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРХЛОРАТОВ ЦИКЛОПЕНТА[с]ХИНОЛИНИЯ  
С САЛИЦИЛОВЫМ АЛЬДЕГИДОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ****О. Боднарчук<sup>1</sup>, М. Мельник<sup>1</sup>, А. Дмитрів<sup>1</sup>, Т. Калын<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Ивано-Франковский национальный медицинский университет,  
ул. Галицкая, 2, 76000 Ивано-Франковск, Украина*

<sup>2</sup>*Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа,  
ул. Карпатская, 15, 76019 Ивано-Франковск, Украина*

Взаимодействием четвертичных солей циклопента[с]хинолиния с производными салицилового альдегида получено серию стироловых красителей с различными заместителями у гетероатома в ароматическом кольце. Обнаружено зависимость спектров поглощения от этих заместителей.

*Ключевые слова:* циклопента[с]хинолиний, салициловый альдегид, красители, спектры поглощения.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011