

УДК 542.91+547.831.2

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4-ХИНАЛЬДИНОЛА С $\gamma$ -ЗАМЕЩЕННЫМИ АЛЛИЛХЛОРИДАМИ

В. Г. ДУРГАРЯН и Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 VI 1970

Взаимодействием 4-хинальдинола с 1,1,3-трихлорпропеном-1, 1,3-дихлорбутеном-2 и 1,3-дихлорпропеном получены: 4-( $\gamma$ , $\gamma$ -дихлораллилокси)-, 4-( $\gamma$ -хлоркротилокси)- и 4-( $\gamma$ -хлораллилокси)хинальдины, при окислении перманганатом калия превращающиеся в 4-хинальдилоксиуксусную кислоту.

Библ. ссылок 9.

Алкилирование 4-оксихинолина и его производных, в частности 4-оксихинальдина, представляет практический и теоретический интерес.

Известно, что карбостирил—классический пример лактам-лактимной таутомерии [1]. 4-Хинальдинол, являющийся винилом карбостирила, тоже существует в двух таутомерных формах. Хотя физические методы исследования говорят больше в пользу кетонной формы [2], химические реакции идут за счет М—О-связи, т. е. с фенольным таутомером [3,4,5]. Это согласуется с теорией, где  $\delta$ -заряд сосредоточен у кислорода в большей степени, чем у азота, и электрофильная атака скорее направляется к кислороду.

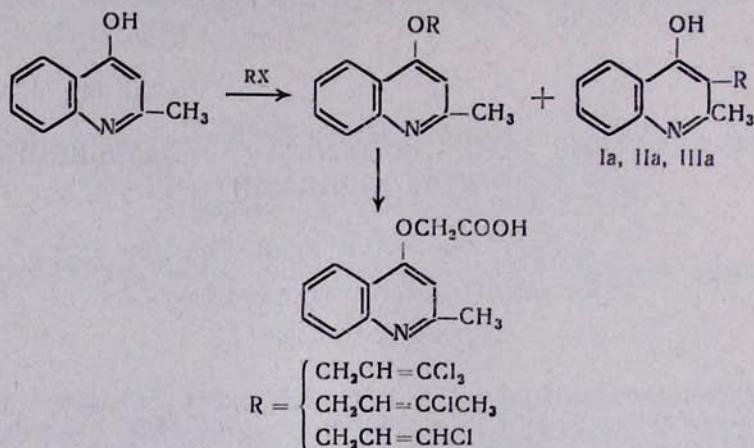
Этим объясняется, что в наших опытах при взаимодействии таких сравнительно сильных электрофильных реагентов, как 1,1,3-трихлорпропен-1, 1,3-дихлорбутен-2 и 1,3-дихлорпропен, с 4-хинальдином в присутствии алкоголята натрия или в среде абсолютного ацетона в присутствии поташа получены: 4-( $\gamma$ , $\gamma$ -дихлораллилокси)-, 4-( $\gamma$ -хлоркротилокси)- и 4-( $\gamma$ -хлораллилокси)хинальдины. Таковы же результаты алкилирования 4-оксихинальдина бромистым аллилом [6]. При окислении 4-аллилоксихинальдина перманганатом калия в среде ацетона в присутствии поташа получается 4-хинальдилоксиуксусная кислота (IV).

Окисление синтезированных нами 4-( $\gamma$ -замещенных аллилокси)хинальдинов (I, II, III) тоже приводит к IV. А при кислотном гидролизе I, II и III, в отличие от N-алкилпроизводных, как ожидалось, происходит расщепление эфирной связи с получением исходного 4-хинальдинола.

4-( $\gamma$ -Хлоркротилокси)хинальдин нами получен также реакцией 4-хлорхинальдина с натриевым алкоголятом 3-хлорбутен-2-ола-1.



Кроме О-алкильных продуктов, в наших опытах получены также некоторые количества С<sub>3</sub>-алкильных производных 4-хинальдинола.



Факт С-алкилирования 4-хинальдинола тоже является доказательством его фенольного характера. Как известно, при алкилировании фенолов, особенно, когда реагентом является сильный электрофил, идет также и С-алкилирование.

Так, при алкилировании в среде алкоголята натрия получается продукт С<sub>3</sub>-алкилирования 4-хинальдинола: 1,3-дихлорпропен-2—1%, 1,3-дихлорбутен-2—4% и 1,1,3-трихлорпропен-2—5%. Продукты С<sub>3</sub>-алкилирования легко отделяются от 4-алкоксихинальдинов. Они плохо растворяются в эфире, оспирте и быстро осаждаются из эфирного раствора. С другой стороны, их температуры плавления примерно на 200° выше, чем у соответствующих алкоксипроизводных.

### Экспериментальная часть

4-(γ-Замещенные аллилокси)хинальдины (I, II, III). А) К раствору алкоголята натрия, приготовленному из 4,6 г (0,2 г-ат) натрия и 100 мл безводного спирта, прибавлялось сначала 31,8 г (0,2 моля) 4-хинальдинола, а затем при температуре смеси 35—40° в течение часа — 0,2 моля γ-замещенного хлористого аллила. Смесь кипятилась 6 часов, спирт отгонялся, к остатку прибавлялось 100 мл воды и продукт экстрагировался эфиром. Через 1—1,5 часа из эфирного раствора осаждалось некоторое количество кристаллического вещества (С<sub>3</sub>-алкилированный продукт). Получены: Ia 2,7 г (5%), т. пл. 261—262° [7]; IIa 2 г (4%), т. пл. 272—273° [8]; IIIa 0,5 г (1%), т. пл. 262° [9]. После удаления эфира остаток перекристаллизовывался из петролейного эфира. Получены: I 36,2 г (67,2%); т. пл. 85—86°; R<sub>f</sub> = 0,5 (бензол—хлороформ, 3:1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Найдено %: Cl 26,27; N 5,14. C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>NO. Вычислено %: Cl 26,49; N 5,22. II 32,9 г (66,4%); т. кип. 180—181°/2 мм; т. пл. 61—62°; R<sub>f</sub> = 0,61 (бензол—метилацетат, 10:1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Найдено %: Cl 14,56; N 5,80. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>NOCl. Вычислено %: Cl 14,34; N 5,69. III 29,4 г (63%); т. пл. 97—98°; R<sub>f</sub> = 0,90 (хлоро-



форм—ацетон, 1 : 1,  $Al_2O_3$ ). Найдено %: Cl 15,43; N 5,80.  $C_{13}H_{12}NOCl$ . Вычислено %: Cl 15,24; N 5,69. Выпариванием водного слоя получалось 25—30% исходного продукта—4-хинальдина.

Б) К смеси 100 мл сухого ацетона, 15,9 г (0,1 моля) 4-хинальдинола и 15 г (0,11 моля) безводного поташа постепенно при перемешивании прибавлялось 0,1 моля  $\gamma$ -замещенного хлористого аллила. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 18—20 часов. После охлаждения осадок отфильтровывался, ацетон отгонялся. К остатку прибавлялось 50 мл 5%-ного водного раствора едкого натра и экстрагировалось эфиром. После удаления эфира продукт реакции перекристаллизовывался из петролейного эфира. Получены: I 16,2 г (61%), II 14 г (57%) III 13,2 г (56%). Из водного слоя выделялось 30—35% не вошедшего в реакцию 4-хинальдинола.

*Получение 4-(хлоркротилокси)хинальдина (II) из 4-хлорхинальдинола.* К алкоголяту, полученному из 50 мл 3-хлорбутен-2-ола-1 и 0,46 г (0,02 г-ат) натрия, прибавлено 3,5 г (0,02 моля) 4-хлорхинальдина. Смесь нагревалась на масляной бане при  $100^\circ$  в течение 10 часов. После охлаждения осадок отфильтрован, спирт отогнан. Остаток подвергнут хроматографическому анализу параллельно с ранее полученными (по методу А и Б) продуктами. Получено ярко выраженное пятно с  $R_f=0,61$  (бензол—метилацетат, 10:1).

*Гидролиз 4-( $\gamma,\gamma$ -дихлораллилокси)хинальдина.* К 2,7 г (0,01 моля) 4-( $\gamma,\gamma$ -дихлораллилокси)хинальдина прибавлено 10 мл 80%-ной серной кислоты, смесь нагревалась 30 минут при  $35-40^\circ$ . После охлаждения смесь слита на 20 г льда, нейтрализована аммиаком и раствор выпарен до 1/3 его объема. Осадок отфильтрован и перекристаллизован из воды. Получено 1,2 г (75%) 4-хинальдинола, т. пл.  $229-231^\circ$ .

*Окисление 4-( $\gamma$ -замещенных аллилокси)хинальдинов.* К смеси 100 мл ацетона, 0,02 моля 4-( $\gamma$ -замещенного аллилокси) хинальдина (I, II, III) и 1 г поташа при охлаждении малыми порциями прибавлено 7 г (0,044 моля) перманганата калия. Смесь перемешивалась 2 часа, оставлена на ночь и отфильтрована. Осадок обработан 100 мл 2%-ного водного раствора NaOH и отфильтрован. Водный слой выпарен до 1/3 первоначального объема и подкислен соляной кислотой.

Полученные кристаллы отфильтрованы и перекристаллизованы из воды. Выход IV 3,3—3,9 г (70—82%); т. пл.  $168-169^\circ$ . Полученная кислота идентифицирована определением молекулярного веса, титрованием (навеска кислоты 0,1025 г, израсходовано 0,1 н раствора щелочи 5 мл), наличием характерного поглощения в ИК спектре в области  $1725\text{ см}^{-1}$  и аналитическими данными. Найдено %: C 66,51; H 5,10; N 6,52.  $C_{12}H_{11}NO_3$ . Вычислено %: C 66,36; H 5,07; N 6,45.

## 4-ԽԻՆԱԼԻԴԻՆՈՒԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԴՏԵՂԱԿԱԼՎԱՆ ԱԼԼԻՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Վ. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ ԵՎ Վ. ԴՅՈՒԼԲՈՒԴԱԳՅԱՆ

## Ա մ փ ն փ ու մ

4-Խինալդինոլը 1,1,3-երկրորդային-1-ի, 1,3-երկրորդային-2-ի և 1,3-երկրորդայինի հետ նատրիումի ալկոհոլատի ներկալուծվածք կամ ացետոնի մեջ պտտաշի ներկալուծվածք լավ ելքերով գոյացրեց համապատասխանաբար 4-( $\gamma$ , $\gamma$ -երկրորդալիլօքսի)խինալդին (I), 4-( $\gamma$ -քլորկրտալիլօքսի)խինալդին (II) և 4-( $\gamma$ -քլորալիլօքսի)խինալդին (III): Այս ռեակցիայի ընթացքում միաժամանակ 1—5% ելքերով ստացվել են նաև  $C_3$ -ալկիլված 4-խինալդինոլներ: Կալիումի պիրմանգանատով օքսիդացնելիս ստացված բոլոր 4-ալկիլօքսիխինալդինները փոխարկվում են միևնույն նյութին՝ 4-խինալդիլօքսիքացալսաթթվի:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Baeyer, Ber., 15, 2162 (1882).
2. R. A. Morton, E. Rogers, J. Chem. Soc., 127, 2698 (1925).
3. Л. В. Гюльбудагян, В. Г. Дургарян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 125 (1969).
4. D. Lockart, E. E. Turker, J. Chem. Soc., 1937, 424.
5. A. Mayer, H. Drutler, Comp. rend., 204, 1824 (1937).
6. W. Solzer, H. Timler, H. Andersag, Ber., 81, 12 (1948).
7. Л. В. Гюльбудагян, Э. О. Чухаджян, ХГС 1968, 845.
8. Л. В. Гюльбудагян, Науч. Тр. ЕГУ, 53, 57 (1956).
9. Л. В. Гюльбудагян, Р. В. Аветисян, Т. Ш. Мигранян, В. А. Григорян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 65 (1967).