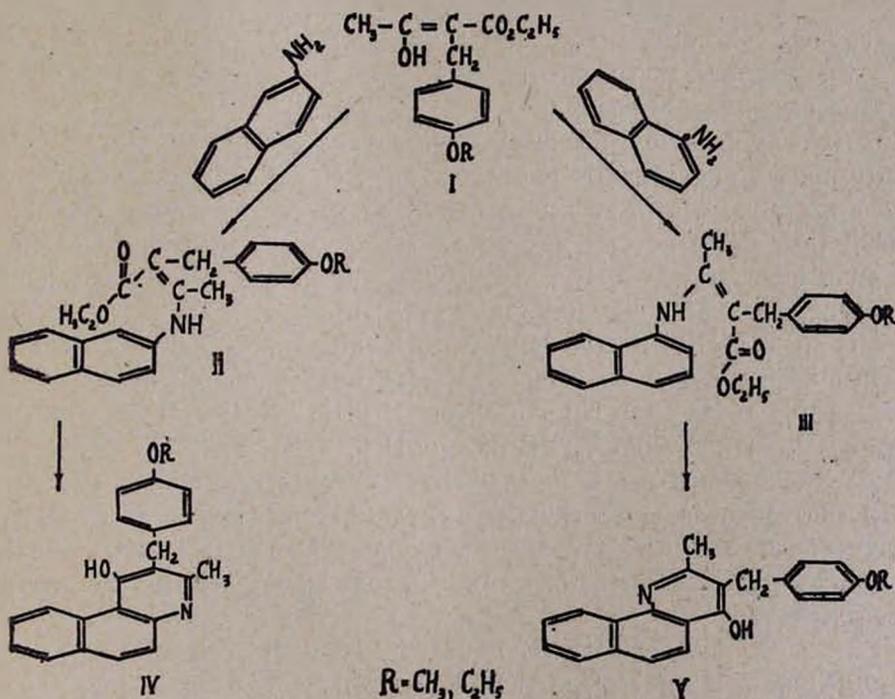


Л. В. Гюльбудагян и Ш. Л. Шагбатаян

Новые производные бензохинолинов

Бензохинолиновые циклические системы встречаются во многих природных соединениях. Например, кольцо бензо[*f*]хинолина находится в алкалоидах спорыньи, а система бензо[*h*]хинолина — в алкалоидах группы хелидонина-сангунарина.

При изучении новых производных хинальдинола-4 [1] стал интересным также синтез производных бензохинолинов, имеющих генетическую связь с хинальдином-4. Мы задались целью синтезировать 2-*n*-метокси- и 2-*n*-этоксibenзиловые производные 1-окси-3-метилбензо[*f*]хинолина (IV), а также 3-*n*-метокси- и 3-*n*-этоксibenзиловые производные 2-метил-4-оксибензо[*h*]хинолина (V). С этой целью соответствующие α -*n*-алкоксибензил)-ацетоуксусные эфиры (I) введены в реакцию с α - и β -нафтиламинами. Полученные эфиры α -(*n*-алкоксибензил)- β -(β -нафтиламино)- (II) и α -(*n*-алкоксибензил)- β -(α -нафтиламино)-кroтоновых кислот (III) подвергнуты по способу Конрада-Лимпах циклизации в соответствующие производные бензохинолинов (IV и V):



Синтезированные бензохинолины — кристаллические вещества, плохо растворимые в бензоле и эфире и имеющие сравнительно высокую точку плавления.

Экспериментальная часть

Эфир α -(*n*-метоксибензил)- β -(β -нафтиламино)кртоновой кислоты (II, R = CH₃). В 250 мл колбу помещены 7,2 г (0,05 моля) β -нафтиламина, 12,5 г (0,05 моля) этилового эфира α -(*n*-метоксибензил)-ацетоуксусной кислоты, 50 мл бензола и 0,5 мл ледяной уксусной кислоты. Колба посредством водоотделителя присоединена к обратному холодильнику, и смесь нагрета на водяной бане до окончания реакции, — выделения 0,9 мл воды. Затем бензол отогнан на водяной бане под уменьшенным давлением, остаток перекристаллизован из этилацетата. Выход 17,2 г, что составляет 92% от теории. Белые кристаллы с т. пл. 125°.

Найдено %: С 76,63; Н 6,78; N 3,84

C₂₄H₂₅O₃. Вычислено %: С 76,8; Н 6,66; N 3,70.

1-Окси-2-(*n*-метоксибензил)-3-метилбензо[*f*]хинолин (IV, R = CH₃). К 75 мл вазелинового масла, нагретого до 250°, при энергичном перемешивании через воздушный холодильник в течение 10 минут прибавлено 17,25 г (0,05 моля) II (R = CH₃). Смесь нагревалась еще 5 минут. После ее охлаждения из капельной воронки прибавлено 50 мл бензина (т. кип. 75°), смесь отфильтрована, фильтр промыт бензином; белые блестящие кристаллы с т. пл. 320—322° (из метилового спирта). Выход 14,7 г, что составляет 89,6% от теории.

Найдено %: С 79,92; Н 6,03; N 4,19; 4,05

C₂₂H₁₉NO₂. Вычислено %: С 80,24; Н 5,77; N 4,25.

Во всех остальных опытах молярные количества исходных продуктов были одинаковыми.

1-Окси-2-(*n*-этоксibenзил)-3-метилбензо[*f*]хинолин (IV, R = C₂H₅) синтезирован аналогичным методом из II (R = C₂H₅), полученного из β -нафтиламина, и α -(*n*-этоксibenзил)ацетоуксусного эфира. Полученный II (R = C₂H₅) не был выделен в чистом виде, и дальнейшей циклизации подвергнут остаток, полученный после удаления бензола под уменьшенным давлением (см. II, R = CH₃).

IV (R = C₂H₅)—белые кристаллы. Выход 75,4%, считая на взятый I или β -нафтиламин, т. пл. 309—310° (из метилового спирта).

Найдено %: С 80,49; Н 6,15; N 4,01; 4,16

C₂₃H₂₁NO₂. Вычислено %: С 80,46; Н 6,12; N 4,08.

2-Метил-3-(*n*-метоксибензил)-4-оксибензо[*h*]хинолин (V, R = CH₃) синтезирован аналогичным методом: циклизацией III (R = CH₃), полученного взаимодействием α -нафтиламина с I (R = CH₃). Белые листочки с т. пл. 281° (из спирта). Выход 69,8%, считая на взятый α -нафтиламин.

Найдено %: С 79,97; Н 6,06; N 3,91; 3,88

C₂₂H₁₉NO₂. Вычислено %: С 80,24; Н 5,77; N 4,25.

2-Метил-3-(*n*-этоксibenзил)-4-оксибензо[*h*]хинолин (V, R = C₂H₅) получен аналогично V (R = CH₃): циклизацией III (R = C₂H₅). Белые кристаллы, т. пл. 275° (из спирта). Выход 71,4%.

Найдено %: С 80,10; Н 6,65; N 4,15; 4,06
 $C_{22}H_{21}NO_2$. Вычислено %: С 80,46; Н 6,12; N 4,08.

В ы в о д ы

1. Взаимодействием эфиров α -(*n*-метоксибензил)- и α -(*n*-этоксibenзил)ацетоуксусных кислот с α - и β -нафтиламинами получены 2-*n*-метокси- и 2-*n*-этоксibenзиловые производные 1-окси-3-метилбензо[*f*]хинолина и 3-*n*-метокси- и 3-*n*-этоксibenзиловые производные 2-метил-4-оксибензо[*h*]хинолина.

2. Впервые охарактеризован также эфир α -(*n*-метоксибензил)- β -(β -нафтиламино)кротоновой кислоты.

Ереванский государственный университет
 Кафедра органической химии

Поступило 4 IV 1959

Լ. Վ. Գյուլբուդաջյան, Շ. Լ. Շաղբարյան

ԲԵՆԶՈՒԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

Ա մ փ ո փ ու մ

Բենզոլխինոլինների հետերոզակը մտնում է բնական շատ միացությունների բաղադրության մեջ: Օրինակ՝ բենզո[*f*]խինոլինի օղակը հանդես է գալիս էրգո-ալկալոիդների մեջ, իսկ բենզո[*h*]խինոլինի սխտեմը գտնվում է խելիդոնին-սանգուինարին խմբի ալկալոիդների մեջ:

Ուսումնասիրելով 4-խինալդինոլի նոր ածանցյալները, մենք հետաքրքիր համարեցինք նաև բենզոլխինոլինների արևայտի ածանցյալների սինթեզը, որոնք 4-խինալդինոլի հետ զենետիկական կապ ունեն:

Այս հոդվածում նկարագրվում են 1-օքսի-3-մեթիլբենզո[*f*]խինոլինի 2-պ-մեթօքսիբենզիլալին և 2-պ-էթօքսիբենզիլալին ածանցյալները (IV), ինչպես և 2-մեթիլ-4-օքսիբենզո[*h*]խինոլինի, 3-պ-մեթօքսիբենզիլալին և 3-պ-էթօքսիբենզիլալին ածանցյալները (V): Բնութագրված է նաև α -(պ-մեթօքսիբենզիլ)- β -(β -նաֆթիլամինալ)կրոտոնաթթվի էթիլէսթերը (II, R = CH₃):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Гюльбудагян, Р. В. Карапетян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 145 (1959).