

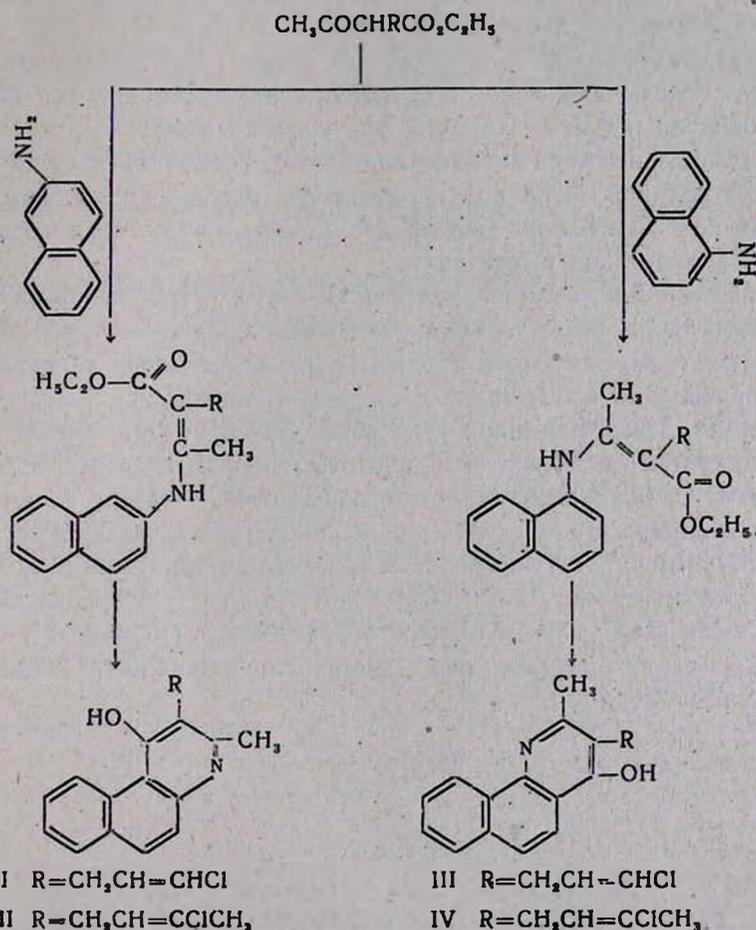
Л. В. Гюльбудагян, В. А. Григорян, Г. В. Дангян и Р. П. Арутюнян

Новые производные бензохинолинов

II. γ -Хлораллиловые и γ -хлоркротилловые производные бензо-[f]- и бензо-[h]-хинолинов

Ранее одним из нас были синтезированы 2-(*n*-метокси)- и 2-(*n*-этокси)-бензильовые производные 1-окси-3-метилбензо-[f]-хинолина, а также 3-(*n*-метокси)- и 3-(*n*-этокси)-бензильовые производные 2-метил-4-оксибензо-[h]-хинолина [1].

В данной статье описаны 2-(γ -хлораллил)- и 2-(γ -хлоркротил)-производные 1-окси-3-метилбензо-[f]-хинолина, а также 3-(γ -хлораллил)- и 3-(γ -хлоркротил)-4-окси-2-метилбензо-[h]-хинолины, которые синтезированы по следующей схеме:



Полученные бензохинолины—кристаллические вещества, не растворяющиеся в бензоле, эфире и малорастворимые в спирте.

Исходные α -монозамещенные ацетоуксусные эфиры синтезировались из ацетоуксусного эфира 1,3-дихлорпропена и 1,3-дихлорбутена-2. 1,3-Дихлорпропен получен из α,γ -дихлоргидрина глицерина известным способом [2]. Синтез бензохинолинов осуществлен по реакции Конрада—Лимпах. В первой стадии α - и β -нафтиламины с эфирами однозамещенных ацетоуксусных кислот образуют соответствующие α -замещенные- β -(α)-нафтиламинокротоновые эфиры, которые в нейтральной среде при 240—250°, подвергаясь циклизации, образуют соответствующие бензохинолины.

Экспериментальная часть

Синтез эфиров однозамещенных ацетоуксусных кислот осуществлен общим способом. Таким путем получены этиловые эфиры α -(γ -хлораллил)- [2] и α -(γ -хлоркротил)- [3] ацетоуксусных кислот.

Эфиры α -(γ -хлораллил)- и α -(γ -хлоркротил)- β -(α -(β)-нафтиламино)-кротоновых кислот. В реакцию брались 14,3 г (0,1 моля) α -(β)-нафтиламина, 0,1 моля этилового эфира α -(γ -хлораллил)-ацетоуксусной кислоты или эфира α -(γ -хлоркротил)-ацетоуксусной кислоты, 50 мл бензола и 0,5 мл ледяной уксусной кислоты.

В колбе, снабженной водоотделителем, реакционная смесь нагревалась на водяной бане до прекращения отгонки воды. Затем под уменьшенным давлением отгонялся бензол, а остаток (основание Шиффа) подвергался циклизации.

1-Метил-3-окси-2-(γ -хлораллил)- и -2-(γ -хлоркротил)-бензо-[i]-хинолины. К 100 мл вазелинового масла, нагретого до 250°, при энергичном перемешивании в течение 15 минут через капельную воронку прибавлялось основание Шиффа, полученное, как описано выше, из 0,2 моля β -нафтиламина и 0,2 моля эфира α -(γ -хлораллил)- или α -(γ -хлоркротил)-ацетоуксусной кислоты. Смесь нагревалась еще 5 минут, затем охлаждалась и отфильтровывалась. Фильтр промывался легким бензином (т. кип. до 75°) и перекристаллизовывался из спирта.

2-Метил-3-(γ -хлораллил)-4-оксибензо-[h]-хинолин (III) и 2-метил-3-(γ -хлоркротил)-4-оксибензо-[h]-хинолин (IV) синтезированы аналогично бензо-[i]-хинолинам с той разницей, что вместо β -нафтиламина был взят α -нафтиламин. Данные о полученных соединениях приведены в таблице.

Таблица

	Выход в %	Т. пл. в °С	Эмпирическая формула	А н а л и з в %							
				С		Н		Cl		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	67,4	265	C ₁₇ H ₁₄ ONCl	71,41	71,60	5,04	4,93	12,71	12,52	4,78	4,93
II	73,6	272	C ₁₈ H ₁₆ ONCl	72,53	72,60	5,25	5,37	11,77	11,89	4,65	4,81
III	54,2	270	C ₁₇ H ₁₄ ONCl	71,48	71,60	4,73	4,93	12,42	12,52	5,07	4,93
IV	47,8	278	C ₁₈ H ₁₆ ONCl	72,43	72,61	5,16	5,37	11,74	11,89	4,76	4,81

В ы в о д ы

1. Взаимодействием α- и β-нафтиламинов с α-(γ-хлораллил)- и α-(γ-хлоркротил)-ацетоуксусными эфирами получены соответствующие эфиры α-замещенных-β-(α-(β)-нафтиламино)-кротоновых кислот, термическая циклизация которых привела к получению: 1-метил-2-(γ-хлораллил)-3-оксибензо-[f]-хинолина (I), 1-метил-2-(γ-хлоркротил)-3-оксибензо-[f]-хинолина (II), 2-метил-3-(γ-хлораллил)-4-оксибензо-[h]-хинолина (III) и 2-метил-3-(γ-хлоркротил)-4-оксибензо-[h]-хинолина (IV).

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 22 VI 1963

Լ. Վ. Գյուլբուդադյան, Վ. Ա. Գրիգորյան, Գ. Վ. Դանդուբեյան, Ռ. Պ. Հարությունյան

ԲԵՆԶՈՒԽԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱՍՏԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

II: Բենզո- [f]- և բենզո- [h]-խինոլինների γ-քլորալիլ- և γ-քլորկրոտիլ ածանցյալներ
Ա մ փ ո փ ու մ

4-Խինալդինոլինների հետազոտությունները սերտ կերպով տանջվում են նաև 1-օքսիբենզո- [f]- և 4-օքսիբենզո- [h]-խինոլինների հետ: Խինալդինոլինների դոզահեռ մենք ուսումնասիրում ենք նաև բենզոխինոլինների համապատասխան ածանցյալները:

Նախկինում մեզինք մեկը սինթեզել է 1-օքսի-3-մեթիլբենզո- [f]-խինոլինի 2-(պ-մեթօքսի)- և 2-(պ-էթօքսի)-բենզիլալին ածանցյալները, ինչպես և 2-մեթիլ-4-օքսիբենզո- [h]-խինոլինի 3-(պ-մեթօքսի)- և 3-(պ-էթօքսի)-բենզիլալին ածանցյալները:

Այս աշխատանքում ներկայացվում են մեր սինթեզած 1-օքսի-2-մեթիլբենզո- [f]-խինոլինի 2-(γ-քլորալիլ)- (I) և 2-(γ-քլորկրոտիլ)- (II) ածանցյալները, ինչպես և 2-մեթիլ-4-օքսիբենզո- [h]-խինոլինի 3-(γ-քլորալիլ)- (III) և 3-(γ-քլորկրոտիլ)- (IV) ածանցյալները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Гюльбудагян, Ш. А. Шагбатын, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 207 (1959).
2. Л. В. Гюльбудагян, А. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 200 (1962).
3. Г. Т. Татевосян, М. И. Меликян, М. Г. Тутерян, ДАН АрмССР 9 (1945).