

2-(*n*-МЕТОКСИФЕНИЛ)-ХИНОЛИНЫ

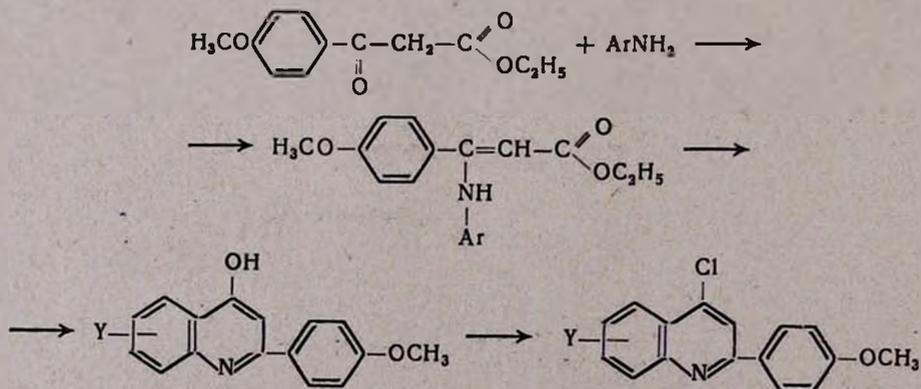
Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, Э. В. САРГСЯН, Ж. Р. МОВСИСЯН и В. А. ГРИГОРЯН

Описан синтез 6- и 8-окси- и -алкоксипроизводных 2-(*n*-метоксифенил)-4-окси- и 4-хлорхинолинов.

Представлялось интересным в продолжение предыдущей работы [1], синтезировать 6- и 8-окси- и -алкоксипроизводные 2-(*n*-метоксифенил)-4-оксихинолина. В отличие от предыдущих работ по синтезу новых производных 4-хинальдинола, в этой работе мы поставили цель заменить метильную группу во втором положении хинолинового ядра *n*-метоксифенильной группой, которая, как показывают литературные данные, является фактором, благоприятствующим усилению биологической активности соединений хинолинового ряда [2].

Синтез указанных соединений осуществлен следующим путем. Взаимодействием соответствующих ароматических аминов с эфиром *n*-метоксифенилуксусной кислоты получены эфиры β-ариламино-*n*-метоксикоричных кислот, которые в вазелиновом масле, нагретом до 250°, подвергаются циклизации, образуя соответствующие 6-окси- и 6-алкокси-, а также 8-окси- и 8-алкоксипроизводные 2-(*n*-метоксифенил)-4-оксихинолина (см. таблицу 1).

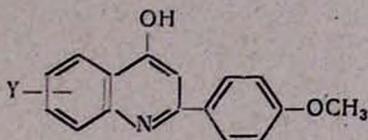
Действием хлорокиси фосфора на синтезированные хинолины, получены соответствующие 4-хлорхинолины (см. таблицу 2). Прделанную работу можно представить следующей схемой:



Y = 6-OH, 8-OH, 6-OCH₃, 6-OC₂H₅, 6-OC₃H₇, 6-OC₃H₇l, 6-OC₄H₉,
 6-OC₅H₁₁, 8-OCH₃, 8-OC₂H₅ и 8-OC₃H₇.

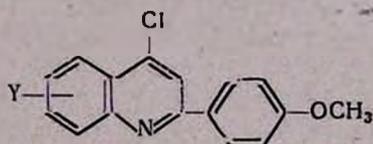
Данные, характеризующие эти соединения приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1



Y	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	А н а л и з в %					
				С		Н		N	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
H	75,0	290	C ₁₆ H ₁₃ NO ₂	76,23	76,47	5,07	5,21	5,69	5,57
6-CH ₃	70,0	320	C ₁₇ H ₁₅ NO ₂	76,85	76,96	5,64	5,73	5,48	5,31
6-OH	63,7	283	C ₁₆ H ₁₃ NO ₃	72,05	71,89	4,81	4,90	5,36	5,23
6-OCH ₃	94,0	290	C ₁₇ H ₁₅ NO ₃	72,76	72,59	5,41	5,37	5,11	4,98
6-OC ₂ H ₅	90,0	280	C ₁₈ H ₁₇ NO ₃	73,09	73,20	5,86	5,73	4,93	4,71
6-OC ₃ H ₇	87,0	253	C ₁₉ H ₁₉ NO ₃	73,89	73,77	6,27	6,16	4,72	4,53
6-OC ₃ H ₇ I	85,0	259	C ₁₉ H ₁₉ NO ₃	73,58	73,77	6,03	6,16	4,65	4,53
6-OC ₄ H ₉	89,0	264	C ₂₀ H ₂₁ NO ₃	74,19	74,28	6,70	6,54	4,27	4,33
6-OC ₅ H ₁₁ I	76,5	267	C ₂₁ H ₂₃ NO ₃	75,02	74,78	6,84	6,93	4,01	4,19
8-CH ₃	68,5	286	C ₁₇ H ₁₅ NO ₂	77,12	76,96	5,69	5,73	5,49	5,31
8-OH	60,0	251	C ₁₆ H ₁₃ NO ₃	71,73	71,89	5,13	4,90	5,14	5,23
8-OCH ₃	80,2	257	C ₁₇ H ₁₅ NO ₃	72,68	72,59	5,49	5,37	5,12	4,98
8-OC ₂ H ₅	81,4	252	C ₁₈ H ₁₇ NO ₃	73,09	73,20	5,58	5,73	4,98	4,71
8-OC ₃ H ₇	76,9	238	C ₁₉ H ₁₉ NO ₃	74,03	73,77	6,29	6,16	4,40	4,53

Таблица 2



Y	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	А н а л и з в %			
				N		Cl	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
H	71,0	135	C ₁₆ H ₁₂ NOCl	5,27	5,19	13,28	13,16
6-CH ₃	75,5	141	C ₁₇ H ₁₄ NOCl	5,03	4,93	12,70	12,54
6-OCH ₃	68,0	138	C ₁₇ H ₁₄ NO ₂ Cl	4,73	4,67	12,09	11,84
6-OC ₂ H ₅	72,5	125	C ₁₈ H ₁₆ NO ₂ Cl	4,28	4,46	11,44	11,31
6-OC ₃ H ₇	69,5	97	C ₁₈ H ₁₈ NO ₂ Cl	4,25	4,27	11,13	10,86
6-OC ₃ H ₇ I	63,0	105	C ₁₉ H ₁₈ NO ₂ Cl	4,09	4,27	10,67	10,86
6-OC ₄ H ₉	74,5	107	C ₂₀ H ₂₀ NO ₂ Cl	4,26	4,10	10,32	10,40
6-OC ₅ H ₁₁ I	67,5	109	C ₂₁ H ₂₂ NO ₂ Cl	4,07	3,94	10,21	9,98
8-CH ₃	66,5	116	C ₁₇ H ₁₄ NOCl	5,11	4,93	12,63	12,54
8-OCH ₃	72,0	102	C ₁₇ H ₁₄ NO ₂ Cl	4,83	4,67	11,69	11,84
8-OC ₂ H ₅	70,5	93	C ₁₈ H ₁₆ NO ₂ Cl	4,71	4,46	11,48	11,31
8-OC ₃ H ₇	67,5	82	C ₁₉ H ₁₈ NO ₂ Cl	4,18	4,27	11,07	10,86

Экспериментальная часть

б (8)-Окси-и алкоксипроизводные 2-(*n*-метоксифенил)-4-оксихинолина. а) *Получение анилов этилового эфира *n*-метоксикоричной кислоты.* В полулитровую круглодонную колбу, соединенную через водоотделитель с обратным холодильником, помещалось 0,1 моля соответствующего ароматического амина, 0,1 моля эфира *n*-метоксibenзойной кислоты, 100 мл сухого бензола и 1 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь кипятилась на водяной бане до накопления в водоотделителе около 1,8 мл воды, после чего бензол отгонялся под уменьшенным давлением (водоструйный насос) и остаток использовался для дальнейшей циклизации.

б) *Циклизация анилов.* В полулитровой трехтубусной колбе, снабженной механической мешалкой, термометром, доходящим до дна колбы, капельной воронкой и воздушным холодильником, верхний конец которого присоединен к верхнему концу обратного водяного холодильника, нагревалось 100 мл вазелинового масла до 250°. Поддерживая эту температуру, из капельной воронки в течении 10 минут прибавлялся соответствующий анил эфира *n*-метоксibenзойной кислоты. Реакционная смесь нагревалась еще 5 минут. После охлаждения смесь отфильтровывалась, осадок промывался легким бензином и перекристаллизовывался из спирта. Полученные хинолины—белые блестящие, кристаллические вещества. (см. табл. 1).

6- и 8-Окси- и алкоксипроизводные 1-(*n*-метоксифенил)-4-хлорхинолина. В 200 мл круглодонную колбу, соединенную с обратным холодильником, верхний конец которого соединен с поглотителем хлористого водорода, бралось 0,05 моля 2-(*n*-метоксифенил)-4-оксихинолина или его 8-алкоксипроизводного, прибавлялось 50 мл хлорокиси фосфора и смесь слегка кипятилась до прекращения выделения хлористого водорода. Затем под уменьшенным давлением (водоструйный насос) отгонялся избыток хлорокиси фосфора и к остатку прибавлялось около 100 г толченого льда. Смесь оставлялась на ночь. Затем маслянистый слой хорошо перемешивался с водой и отфильтровывался. Фильтрат нейтрализовывался водным раствором соды и отфильтровывался. Полученные фильтры перекристаллизовывались из 50%-ного спирта. (см. табл. 2).

Ереванский государственный университет,
кафедра органической химии

Поступило 25 IV 1967

2-(պ-ՄԵՏՕՔՍԻՖԵՆԻԼ) ԽԻՆՈՂԻՆՆԵՐ

Լ. Վ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԳՅԱՆ, Է. Վ. ՍԱՐԳՅԱՆ, Ժ. Ռ. ՄՈՎՍԻՅԱՆ, Վ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Վ

Ի տարբերություն նախորդ աշխատանքների, ներկա հոդվածում նկարագրվում են 4-օքսիֆինոլինի այնպիսի ածանցյալներ, որոնք 2-րդ դիրքում մե-

Յիլ խմրի փոխարեն ունեն պ-մետօքսիֆենիլ խումբ, որը, ըստ տվյալների, ավելի բարենպաստ է միացության բիոլոգիական ակտիվութիւնն ուժեղացնելու տեսակետից: Սինթեզված են 2-(պ-մետօքսիֆենիլ)-4-օքսիխինոլինի 6H, 6OH, 6OCH₃, 6C₂H₅, 6OC₃H₇, 6OC₃H₇l, 6OC₄H₉, 6OC₅H₁₁, 8OH, 8OCH₃, 8C₂H₅ և 8C₃H₇ ածանցյալները: Վերջիններս ֆոսֆորի օքսիքլորիդի հետ սեակցիայի մեջ մտցնելու միջոցով փոխարկվել են համապատասխան 4-քլոր միացութիւնների: Սինթեզված միացութիւնների մասին տվյալները բերված են 1 և 2 աղյուսակներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Гюльбугагян, Х. В. Абовян, Научн. труды ЕГУ, 60, 4, 59 (1957).
2. Л. В. Гюльбугагян, Т. З. Папоян, Арм. хим. ж., 19, 542 (1966).