

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2,3-ДИГИДРОТИЕНО(3,2-с)ХИНОЛИНА

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, ВАН НГОК ХЫОНГ, В. Г. ДУРГАРЯН и Т. В. КВОЧКО

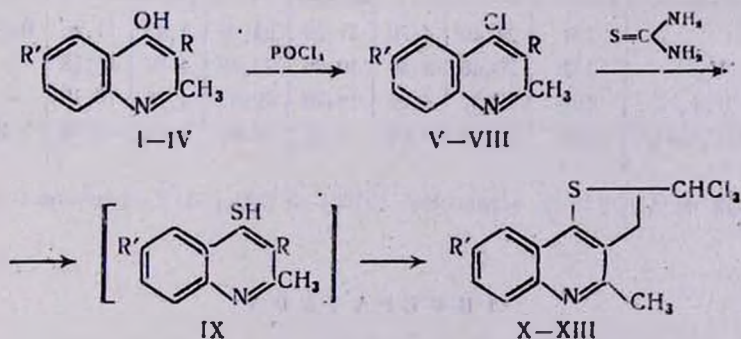
Ереванский государственный университет

Поступило 17 II 1976

Ранее нами были синтезированы 2-метил-3-(3,3-дихлораллил)-4-оксихинолины и его производные [1]. При исследовании их превращений особый интерес представила реакция внутримолекулярного присоединения-циклизации в условиях кислотного катализа с образованием О-С связи за счет ОН группы и боковой аллильной цепи, приведшая к синтезу целого ряда важных производных 2-дихлорметил-2,3-дигидрофуро(3,2-с)хинолина [2].

Интересно было получить сернистые аналоги этих соединений—2-метил-3-(3,3-дихлораллил)-4-тиохинолины, и подвергнуть их аналогичному превращению в соответствующие 2-дихлорметил-2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолины, тем более, что последние соединения потенциально должны обладать жаропонижающим, аналгетическим и противовоспалительным действием [3—6].

Наши опыты показали, что, как и следовало ожидать, замыкание дигидротиенофенового цикла происходит гораздо легче дигидрофуранового. Более того, при получении 4-тиохиноналидинов IX путем взаимодействия тиомочевинны с 4-хлорхиноналидинами в основном сразу образуются продукты циклизации 3-(3,3-дихлораллил)-2метил-4-тиохинолинов—соответствующие тиено(3,2-с)хинолины X—XIII.



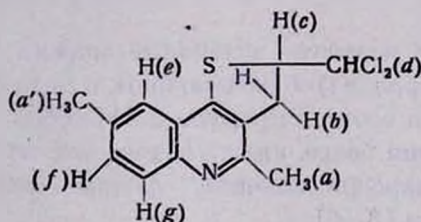
$\text{R} = \text{CH}_2\text{CH} - \text{CCl}_2$; $\text{R}' = \text{H}$, CH_3 (I, II, V, VI, X, XI), OCH_3 (III, VII, XII)
 $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (IV, VIII, XIII).

Решающим фактором образования пятичленного, тиюфуранового (а не шестиленного тиониранового) цикла является, по-видимому, J-эффект атомов хлора. Продукты X—XIII легко растворяются даже в разбавленной соляной кислоте и не растворяются в щелочи.

Экспериментальная часть

Бэл-замещенные 2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолины (X—XIII). Смесь 0,005 моля бэл-замещенного 2-метил-3-(3,3-дихлоралил)-4-хлорхинолина V, VI [7], VII, VIII [8], 0,006 моля тиомочевинны и 15 мл абс. спирта кипятят на водяной бане 1,5 часа. После удаления спирта к осадку добавляют 0,4 г NaOH в 10 мл воды. Смесь нагревают 1 час, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 60% спирта. Полученные X—XIII—белые блестящие кристаллические вещества, данные для которых приведены в таблице.

ПМР спектр 2-хлорметил-4,8-диметил-2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолина в CCl_4 : *a'*, *a* (синг.) 2,5 м. д., *b* (дубл.) 3,42 м. д., *c* (кварт.) 4,5 м. д., *d* (дубл.) 5,75 м. д., *e*, *f*, *g* (мультипл.) 7,2, 7,4, 7,8 м. д.



Таблица

Бэл-замещенные 2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолины X—XIII

Соединение	R'	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R _f *	Выход, %
			Cl	N	S	Cl	N	S		
X	6-H	131	24,40	4,76	11,02	24,96	4,92	11,26	0,37	90,0
XI	6-CH ₃	134	23,40	4,40	10,98	23,79	4,69	10,73	—	70,3
XII	6-OCH ₃	198	22,37	4,28	10,20	22,57	4,45	10,19	—	86,2
XIII	6-CO ₂ C ₂ H ₅	161	20,43	3,90	9,51	20,61	4,06	9,30	0,42	70,8

* ТСХ на Al_2O_3 II ст. активности, CHCl_3 — $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, 3:2, проявитель—пары J_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Гулбудагян, Э. О. Чухаджян, ХГС, 1968, 845.
2. Л. В. Гулбудагян, Ш. А. Сагателян, ХГС, 1973, 84.
3. Makisumi Yasuo (Shionogi and Co., Ltd). Japan. 6904987 (Cl. 16E622) 28 Feb. 1969; С. А. 71, 3375 (1969).

4. *Mauroku Tokuro* (Shionogi Seiyaku K. K.), Япон. пат. (кл. 16E622 Co 7d) № 13918. заявл. 14.03.69, опублик. 26.04.72, Р. Ж. хим. (1973) 15H376:1.
5. *Maksumi Norio* (Shionogi and Co. Ltd.) Japan 7362638 (cl. Co 7dA61k) 13de. 1973, С. А. 81, 3908 (1974).
6. *Maksumi Tokio* (Shionogi and Co Ltd) Japan 7241360 (cl Co 7dA61k), 19 oct., 1972, С. А. 78, 29746 (1973).
7. Л. В. Гюльбудагян, Г. А. Саркисян, В. Г. Дургарян, Арм. хим. ж., 22, 513 (1969).
8. Л. В. Гюльбудагян, К. О. Кирамиджян, В. Г. Дургарян, ХГС, 1970, 966.