

УДК 547—831—732

2,5-ДИМЕТИЛ-2Н-3,4-ДИГИДРОТИОПИРАНО(3,2-с)ХИНОЛИНЫ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, ВАН НГОК ХЫОНГ и Р. С. АСРИЯН

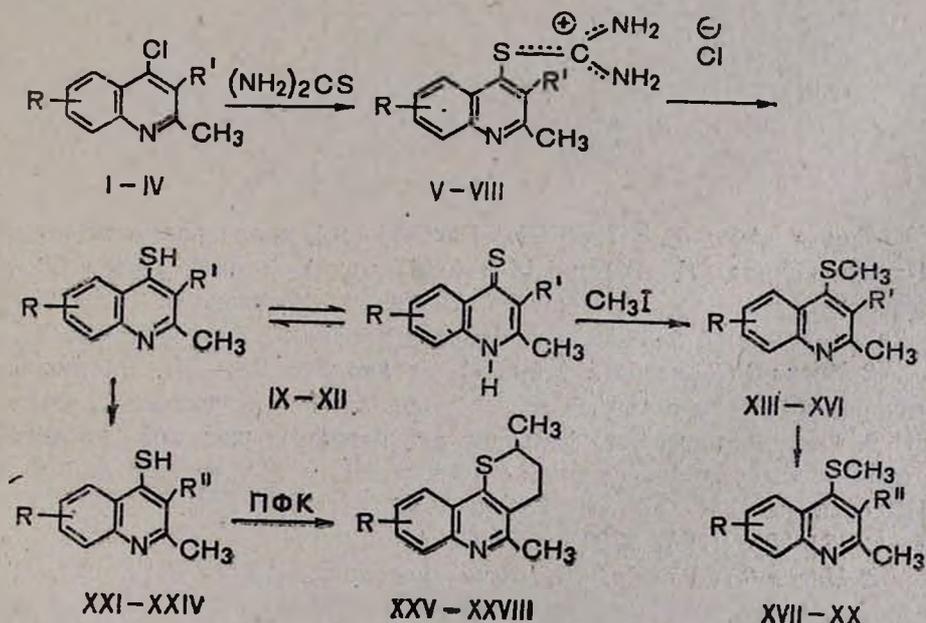
Ереванский государственный университет

Поступило 15 II 1977

Синтезированы 2-метил-3-(3-оксобутил)-4-тиохинолины и его 6(8),-CH₃O, 8-Cl производные. Изучены некоторые превращения последних.

Табл. 7, библиограф. ссылок 3.

В продолжение прежних работ [1] в данном сообщении описывается синтез 2-метил-3-(3-оксобутил)-4-тиохинолина и его производных IX—XII. В отличие от прежнего метода взаимодействие замещенных 2-метил-3-(3-оксобутил)-4-хлорхинолинов I—IV с тиомочевинной проводилось не в спирте, а в абсолютном ацетоне. В этих условиях получающиеся тиурониевые соли V—VIII осаждаются в чистом виде и не образуют побочных продуктов.



R=H, 6-CH₃O, 8-CH₃O, 8-Cl (для XXV—XXVIII R=H, 9-CH₃O, 7-CH₃O, 7-Cl);
 R'=CH₂CH₂COCH₃; R''=CH₂CH₂CHONCH₃.

Полученные щелочным гидролизом солей V—VIII 2-метил-3-(3-оксобутил)-4-тиохинолины и их S-метильные производные XIII—XVI восстановлены в соответствующие 2-метил-3-(3-оксибутил)-4-тиохинолины XXI—XXIV и их S-метильные производные XVII—XX. Под действием полифосфорной кислоты (ПФК) 2-метил-3-(3-оксибутил)-4-тиохинолины XXI—XXIV циклизируются с образованием соответствующих 2,5-диметил-2Н-3,4-дигидротиопирано(3,2-С)хинолинов XXV—XXVIII. Структуры соединений IX—XXIV подтверждены наличием характеристических поглощений в ИК спектрах, а соединений XXV—XXVIII—в ПМР спектрах. Чистота веществ определена ТСХ (Al_2O_3 , II ст. акт., проявление параами нода).

Экспериментальная часть

2-Метил-3-(3-оксобутил)-4-хлорхинолины I—IV получены серно-кислотным гидролизом соответствующих 2-метил-3-(3-хлоркротил)-4-хлорхинолинов [3] (табл. 1).

Таблица 1

4-Хлорхинолины I—IV

Соединение	R	Т. пл., °С	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %		R_f^*
				Cl	N	Cl	N	
I	H	78	85	14,25	5,34	14,34	5,66	0,60
II	6- CH_3O	96	90	12,85	4,82	12,79	5,04	0,58
III	8-Cl	110	83	25,02	4,58	25,18	4,96	0,61
IV	8- CH_3O	156	90	12,59	5,23	12,79	5,40	0,57

Тиурониевые соли V—VIII. Раствор 0,1 моля соответствующего 4-хлорхинолина (I—IV) и 1,14 г (0,015 моля) тиомочевины в 50 мл безводного ацетона нагревают до выпадения кристаллов. Кристаллы отфильтровывают, 2—3 раза промывают горячим ацетоном (табл. 2).

2-Метил-3-(3-оксобутил)-4-(1H)-тиохинолины IX—XII. Растворяют тиурониевые соли в 160 мл воды, прибавляют 10% раствор NaOH до pH 9. Отфильтровывают, фильтрат нейтрализуют уксусной кислотой, отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта (табл. 3). ИК спектры XII ($R=8-CH_3O$), ν , cm^{-1} : 1160 (C—O—C), 1230 (=C=S) 3220 (NH) 1730 (=C=O).

2-Метил-3-(3-оксобутил)-4-метилтиохинолины XIII—XVI. К алко-голюату натрия, полученному из 0,01 г-ат натрия и 30 мл этилового спирта, прибавляют 0,01 моля соответствующего 4-тиохинолина и 0,013 моля йодистого метила. Смесь легко нагревают на водяной бане до исчезновения окраски. Затем отгоняют спирт, остаток растворяют в

воде, фильтруют продукт, промывают водой до pH 7, перекристаллизовывают из 50% спирта (табл. 4). ИК спектр XVI ($R=8-OCH_3$), $\nu, \text{см}^{-1}$: 1160 (C—O—C), 1730 (C=O); отсутствуют полосы поглощения группы NH и $=C=O$

Таблица 2

Тиурониевые соли V—VIII

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
				Cl	N	S	Cl	N	S
V	H	178	88	10,87	13,01	9,73	10,97	12,98	9,80
VI	6-CH ₃ O	160	80	11,12	11,35	8,56	10,04	11,88	9,05
VII	8-Cl	175	90	19,45	11,86	8,72	19,83	11,73	8,93
VIII	8-CH ₃ O	179	94	9,56	11,53	9,15	10,04	11,88	9,05

* С разложением.

Таблица 3

2-Метил-3-(3-оксипутил)-4-тиохинолины

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R _f *
				Cl	N	S	Cl	N	S	
IX	H	188	80		5,64	13,15		5,71	13,05	0,43
X	6-CH ₃ O	143	65		5,02	11,69		5,09	11,63	0,40
XI	8-Cl	129	82	12,50	4,90	11,44	12,70	5,00	11,35	0,60
XII	8-CH ₃ O	150	75		5,04	11,49		5,09	11,63	0,42

* ТСХ, растворитель C₂H₅OH; CHCl₃, 2:25.

Таблица 4

2-Метил-3-(3-оксипутил)-4-метилтиохинолины XIII—XVI

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R _f *
				Cl	N	S	Cl	N	S	
XIII	H	84	89		5,20	12,47		5,40	12,35	0,73
XIV	6-CH ₃ O	82	90		5,04	11,29		4,84	11,07	0,70
XV	8-Cl	98	79	10,15	4,89	10,50	12,09	4,77	10,09	0,75
XVI	8-CH ₃ O	132	85		5,14	11,39		4,84	11,07	0,72

* В CHCl₃.

2-Метил-3-(3-оксипутил)-4-метилтиохиноны XVII—XX. В круглодонную колбу, снабженную колонкой Вигре (30 см), соединенную с подходящим холодильником, помещают 0,03 моля соответствующего 3-(3-оксипутил)-4-метилтиохинолина, 0,02 моля изопропилата алюминия и 75 мл изопропилового спирта. Смесь нагревают на водяной бане и медленно отгоняют образующийся в ходе реакции ацетон до прекращения его выделения (по 2,4-динитрофенилгидразину).

Отгоняют изопропиловый спирт. К остатку прибавляют воду, затем 10% NaOH до pH 9. Фильтруют продукт, промывают водой до pH 7 и перекристаллизовывают из спирта (табл. 5). ИК спектр XVII (R=H), ν , см^{-1} : 3200—3600 (OH).

Таблица 5

2-Метил-3-(3-оксипутил)-4-метилтиохинолины XVII—XX

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R _f *
				Cl	N	S	Cl	N	S	
XVII	H	64	85		5,29	12,02		5,36	12,26	0,42
XVIII	6-CH ₃ O	87	80		4,52	10,85		4,81	10,99	0,31
XIX	8-Cl	77	88	11,89	5,10	13,95	12,01	4,73	14,21	0,45
XX	8-CH ₃ O	91	73		5,01	10,78		4,81	10,99	0,40

* В CHCl₃.

2-Метил-3-(3-оксипутил)-4-(1H)-тиохинолины XXI—XXIV получены аналогично предыдущему с той разницей, что после отгонки изопропилового спирта к остатку прибавляют воду и затем CH₃COOH до pH 5. Фильтруют продукт и перекристаллизовывают из 80% спирта (табл. 6). ИК спектр XXI (R=H), ν , см^{-1} : 1225 (=C=S), 3210 (>NH), 3150—3600(OH).

Таблица 6

2-Метил-3-(3-оксипутил)-4-(1H)-тиохинолины XXI—XXIV

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R _f *
				Cl	N	S	Cl	N	S	
XXI	H	191	66		5,73	12,67		5,66	12,95	0,46
XXII	6-CH ₃ O	147	69		4,71	11,17		5,05	11,55	0,44
XXIII	8-Cl	135	88	12,50	4,73	11,25	12,61	4,94	11,36	0,61
XXIV	8-CH ₃ O	145	85		4,90	11,37		5,05	11,55	0,47

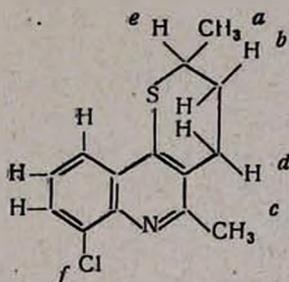
2,5-Диметил-2H-3,4-дигидротиапирано(3,2-с)хинолины XXV—XXVIII. Смесь 15 г полифосфорной кислоты и 1 г соответствующего 3-(3-окси-

бутил)-4-тиохинолина нагревают на водяной бане до исчезновения желтой окраски. Затем охлаждают и выливают на измельченный лед, прибавляют 10% раствор NaOH до pH 9. Фильтруют продукт и промывают водой до pH 7, перекристаллизовывают из спирта (табл. 7).

Таблица 7
2,5-Диметил-2Н-3,4-дигидропириано(3,2-с)хинолины XXV—XXVIII

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
				Cl	N	S	Cl	N	S	
XXV	H	120	79		6,25	13,62		6,11	13,97	0,67
XXVI	7-CH ₃ O	130	77		5,62	10,60		5,40	10,81	0,62
XXVII	7-Cl	98	72	13,25	5,45	12,01	13,47	5,31	12,14	0,68
XXVIII	9-CH ₃ O	129	80		5,56	10,73		5,40	10,81	0,60

* В CHCl₃.



ПМР спектр XXV (R=Cl) в CHCl₃: *a* — дублет 8,55τ, *b* — квартет 7,80τ, *c* — синглет 7,32τ, *d* — триплет 7,10τ, *e* — мультиплет 6,60τ и протоны бензольного кольца: *f* — 2,05; 2,20 и 2,35τ

2,5-դիմեթիլ-2-Н-3,4-դիհիդրոփիրո(3,2-С)քինոլիններ

Լ. Վ. ԿՅՈՒԼՐՈՒԴԱՂՅԱՆ, ՎԱՆ ԵԳՈԿ ԽԻՈՆԿ Ե Ռ. Ս. ԱՍԻՐՅԱՆ

Սինթեզված է S-(2-մեթիլ-3-)-3-օքսոբուտիլ-4-քինոլինթիոլոնիտի քլորիդ և նրա 6(8)-OCH₃, 8-Cl ածանցյալները (V—VIII), որոնց հիդրոլիզից ստացվել են 4-թիոքինոլիններ (IX—XII), վերջիններս և նրանց S-մեթիլածանցյալները (XIII—XVI) վերականգնված են 3-(3-օքսոբուտիլ)քինոլինների (XXI—XXVI); (XVIII—XXIV) վրա ՊՅՔ ազդելով ստացված են համապատասխան 2,5-դիմեթիլ-2Н-դիհիդրոփիրոպիրան-(3,2-С) քինոլիններ (XXV—XXVII):

2,5-DIMETHYL-2H-3,4-DIHYDROTHYOPYRANO-(3,2-c)QUINOLINES

L. V. GYULBUDAGHIAN, VAN NGOK KHIONG and R. S. ASRIYAN

The title compounds have been synthesized by the reaction of 3-(3-hydroxybutyl)-4-thienoquinolines with polyphosphoric acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Гюльбудагян, Ван Нгок Хьонг, В. Г. Дургарян, Арм. хим. ж., 29, 365 (1976).
2. А. Серрей, Справочник по органическим реакциям, Изд. «Хим. литература», М., 1961, стр. 186.
3. Л. В. Гюльбудагян, Т. А. Геворкян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 70 (1969).