

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ 2-ДИХЛОРМЕТИЛ-4-МЕТИЛ-2,3-ДИГИДРОТИЕНО(3,2-с)ХИНОЛИНОВ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, ВАН НГОК ХЫОНГ и В. Л. ДУРГАРЯН

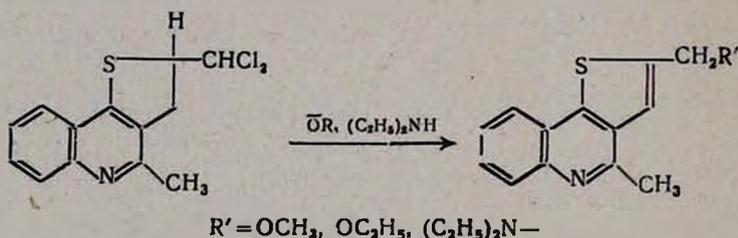
Ереванский государственный университет

Поступило 15 II 1977

Предложен метод получения тиурониевых солей. Исследовано взаимодействие 2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолинов с некоторыми нуклеофилами  $[\overline{\text{OCH}}_3, \overline{\text{OC}}_2\text{H}_5, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$ .

Табл. 5, библиограф. ссылок 2.

Ранее было выяснено, что 2-( $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -бромэтил)-2,3-дигидрофурано(3,2-с)хинолины с нуклеофилами образуют 2-( $\alpha$ -замещенный этил)-фурано(3,2-с)хинолины. В настоящем сообщении аналогичный ход реакции замечен и при взаимодействии 2-дихлорметил-2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолинов с алколят-ионами ( $\overline{\text{OCH}}_3, \overline{\text{OC}}_2\text{H}_5$ ) и диэтиламино.

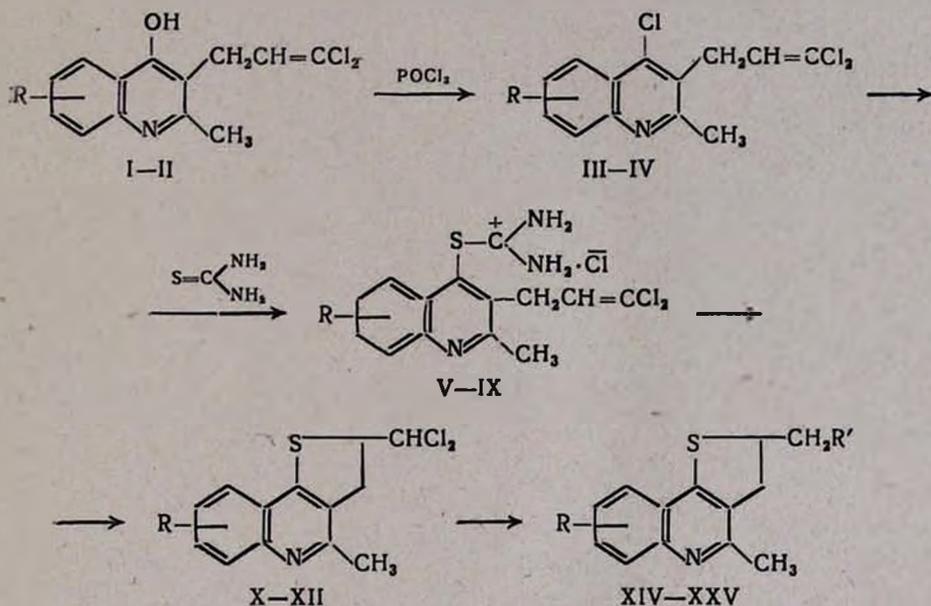


Такому направлению реакции, по-видимому, способствует процесс ароматизации.

Ранее нами был осуществлен синтез некоторых производных 2-дихлорметил-2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолина [1] взаимодействием соответствующих 4-хлор-3-(3,3-дихлораллил)хинолинов с тиомочевинной в спирте. В настоящей статье мы дополнили этот ряд. В отличие от прежнего метода реакция была проведена не в спиртовой среде, а в абсолютном ацетоне. Благодаря такому изменению условий реакции нам удалось выделить в чистом виде кристаллические тиурониевые соли V—IX и затем подвергнуть их гидролизу с целью получения 2-метил-4-меркапто-3-(3,3-дихлораллил)хинолинов для дальнейшей внутримолекулярной циклизации в соответствующие тиенохинолины. Но, как и в предыдущем случае [1], продуктом реакции оказались не

4-тиохинолины, а продукты их циклизации—2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолины. Наши исследования показали, что тиурониевые соли подвергаются гидролизу с образованием 2,3-дигидротиено(3,2-с)хинолинов при их взаимодействии с водным раствором соды, аммиака и даже при длительном нахождении в воде. Однако лучше всего гидролиз проводить разбавленной щелочью, поскольку нециклизированный 4-тиохинолин растворяется в щелочи и тиенохинолин легко отделяется в виде свободного основания.

Проделанную работу можно представить следующей схемой:



Чистота продуктов проверена методом ТСХ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, II степени активности, проявитель—пары I<sub>2</sub>). Структуры новых соединений подтверждены элементным анализом и ПМР спектроскопией.

### Экспериментальная часть

8-Метокси-(I) и 8-хлор-(II)-2-метил-3-(3,3-дихлораллил)-4-оксихинолины получены по [2], исходя из *o*-анизидина, *o*-хлоранилина и  $\alpha$ -(3,3-дихлораллил)ацетоуксусного эфира. I (R=8-CH<sub>3</sub>O), выход 65%, т. пл. 167°. Найдено %: Cl 23,71; N 4,75. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Вычислено %: Cl 23,82; N 4,69. II (R=8-Cl), выход 55%, т. пл. 185°. Найдено %: Cl 35,01; N 4,50. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>NOC<sub>3</sub>. Вычислено %: Cl 35,20; N 4,62.

8-Метокси-(III) и 8-хлор-(IV)-2-метил-3-(3,3-дихлораллил)-4-хлорхинолины получены по [2].

III (R=8-CH<sub>3</sub>O), выход 93%, т. пл. 134°. Найдено %: Cl 33,72; N 4,50. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NOC<sub>3</sub>. Вычислено %: Cl 33,64; N 4,40.

IV (R=8-Cl), выход 90%, т. пл. 89°. Найдено %: Cl 44,31; N 4,27. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NCl<sub>4</sub>. Вычислено %: Cl 44,23; N 4,36.

Хлористые соли *S*-[2-метил-3-(3,3-дихлораллил)-4-тиохинолил]тиу-  
рония V—IX. Смесь 0,01 моля 2-метил-3-(3,3-дихлораллил)-4-хлорхи-  
нолина, 0,015 моля тиомочевины и 100 мл абс. ацетона кипятят 3—  
4 часа. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают горячим  
ацетоном (табл. 1).

Таблица 1

## Тиурониевые соли

Соедине- ние	R	Т. пл., °C*	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
				Cl	N	S	Cl	N	S
V	H	149	85	29,20	11,39	8,70	29,37	11,38	8,82
VI	6CH <sub>3</sub>	143	90	28,35	11,01	8,32	28,28	11,15	8,49
VII	6CH <sub>3</sub> O	140	93	27,02	10,80	8,35	27,13	10,70	8,15
VIII	6CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	159	92	24,39	9,50	7,28	24,53	9,66	7,36
IX	8Cl	147	91	35,86	10,15	8,15	35,76	10,57	8,06

\* С разложением.

2-Дихлорметил-2,3-дигидро-4-метилтиено(3,2-с)хинолины. Раство-  
ряют тиурониевые соли (V—IX) в воде, отфильтровывают и к фильт-  
рату прибавляют немного раствора NaOH до pH 7,5. Через 30 мл.  
фильтруют и продукт перекристаллизовывают из 60% спирта (табл. 2).

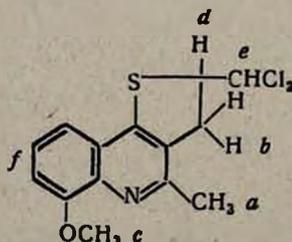
Таблица 2

## 2-Дихлорметил-2,3-дигидро-4-метилтиено(3,2-с)хинолины

Соедине- ние	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub> *
				Cl	N	S	Cl	N	S	
X	6CH <sub>3</sub> O	178	87	22,50	4,30	10,25	22,61	4,45	10,19	0,75
XI	6Cl	142	81	33,29	4,27	10,12	33,43	4,39	10,04	0,73

XII (R=8-CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) и XIII (R=8-CH<sub>3</sub>) см. в [1].

\* Растворитель CHCl<sub>3</sub>: C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, 25:1.



Сигналы ПМР спектра X (R=6-OCH<sub>3</sub>) в CCl<sub>4</sub>: *a*—сингл. 7,50, *e*—дубл. 6,50, *c*—сингл. 5,97, *d*—кварт. 5,56, *e*—дубл. 4,20, *f*—м лт-тип. 2,2—2,4τ.

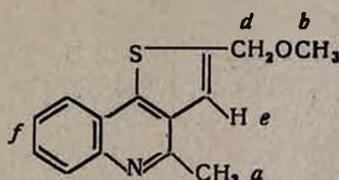
2-Метоксиметил-4-метилтиено(3,2-с)хинолины XIV—XVII. К 50 мл абс. метилового спирта прибавляют 0,2 г-ат натрия. После окончания реакции прибавляют 0,1 моля 2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидро-тиено(3,2-с)хинолина. Смесь нагревают на водяной бане 2 часа, удаляют метанол и к остатку прибавляют воду. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 70% спирта (табл. 3).

Таблица 3

2-Метоксиметил-4-метилтиено(3,2-с)хинолины

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub> *
				Cl	N	S	Cl	N	S	
XIV	H	69	83	—	5,80	13,08	—	5,76	13,16	0,62
XV	6CH <sub>3</sub> O	97	85	—	5,19	11,79	—	5,12	11,70	0,72
XVI	6Cl	61	85	12,70	5,10	11,46	12,79	5,04	11,53	0,75
XVII	8CH <sub>3</sub> O	83	95	—	5,04	11,80	—	5,12	11,70	0,73

\* Растворитель CHCl<sub>3</sub>.



Сигналы ПМР спектра XV (R=6-OCH<sub>3</sub>) в CCl<sub>4</sub>: a—сингл. 7,20, b—сингл. 6,70, c—сингл. 5,98, d—сингл. 5,43, e—сингл. 2,80, f—мультипл. 2,2—2,4τ.

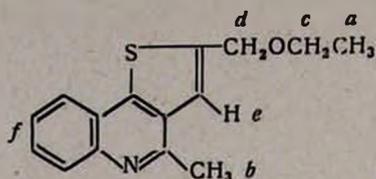
2-Этоксиметил-4-метилтиено(3,2-с)хинолины XVIII—XXI (табл. 4) получают аналогично.

Таблица 4

2-Этоксиметил-4-метилтиено(3,2-с)хинолины

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub> *
				Cl	N	S	Cl	N	S	
XVIII	H	74	83	—	5,32	12,34	—	5,40	12,41	0,63
XIX	8CH <sub>3</sub>	63	90	—	5,07	11,90	—	5,16	11,80	0,65
XX	6Cl	60	87	12,23	4,71	11,02	12,17	4,80	10,97	0,67
XXI	8CO <sub>2</sub> H	220	80	—	4,76	10,50	—	4,65	10,63	0,40

\* Растворитель CHCl<sub>3</sub>.



Сигналы ПМР спектра XVIII ( $R=H$ ) в  $CCl_4$ :  $a$ —трипл. 8,80,  $b$ —синг. 7,20,  $c$ —кварт. 6,50,  $d$ —синг. 5,30,  $e$ —сингл. 2,80,  $f$ —мультипл. 2,2—2,4τ.

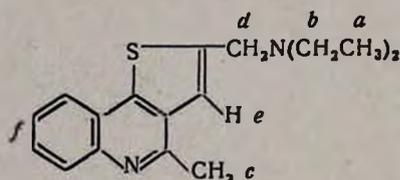
2-Диэтиламинометил-4-метилтиено(3,2-с)хинолины XXII—XXV. Смесь 0,004 моля XII, 0,01 моля диэтиламина и 15 мл ДМФА нагревают 3 часа, затем удаляют диметилформамид. Прибавляют воду и 10% NaOH до pH 9. Отфильтровывают продукт и перекристаллизовывают из 70% спирта (табл. 5).

Таблица 5

2-Диэтиламинометил-4-метилтиено(3,2-с)хинолины

Соединение	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			$R_f$
				Cl	N	S	Cl	N	S	
XXII	H	83	80	—	9,76	11,25	—	9,86	11,26	0,60
XXIII	6Cl	94	89	11,22	8,70	10,12	11,14	8,79	10,04	0,70
XXIV	8CH <sub>3</sub> O	91	85	—	9,01	10,10	—	8,91	10,19	0,69
XXV	8CH <sub>3</sub>	85	80	—	9,32	10,64	—	9,39	10,73	0,65

\* Растворитель  $CHCl_3$ :  $C_6H_{14}$ , 25:1.



ПМР спектр 2-диэтиламинометил-4-метилтиено(3,2-с)хинолина XXII ( $R=H$ ) в  $CDCl_3$ :  $a$ —трипл. 8,85,  $b$ —кварт. 7,30,  $c$ —сингл. 7,00,  $d$ —сингл. 6,10,  $e$ —сингл. 2,85,  $f$ —мультипл. 2,2—2,4τ.

ԴԻՔԼՈՐՄԵԹԻԼ-4-ՄԵԹԻԼ-2,3-ԴԻԷԻԴՐՈԹԻՆԵՆՈ(3,2-С)ՔԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼ ՏԵՂԱԿԱԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Լ. Վ. ԳՅՈՒՐՈՒԴԱՂՅԱՆ, ՎԱՆ-ՆԳՈԿ-ԵԻՈՆԳ Է Վ. Զ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2-դիէլիոմմեթիլ-4-մեթիլ-2,3-դիէիդրոթինենո(3,2-с)քի-  
նոլինների փոխազդեցութեանը որոշ նուկլեոֆիլների հետ [ $\overline{O}CH_3$ ,  $\overline{O}C_2H_5$ ,  
 $\overline{N}(C_2H_5)_2$ ]:

THE NUCLEOPHILE SUBSTITUTION REACTIONS OF  
2-DICHLOROMETHYL-4-METHYL-2,3-DIHYDROTHIENO(3,2-c)-  
QUINOLINES

L. V. GYULBUDAGHIAN, VAN NGOK HUONG and V. H. DURGARIAN

The interaction of 2-dichloromethyl-4-methyl-2,3-dihydrothieno-(3,2-c)quinolines with some nucleophiles, as  $\overline{\text{OCH}}_3$ ,  $\overline{\text{OC}}_2\text{H}_5$ , and  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Гюльбудагян, Ван Нгок Хыонг, В. Г. Дургарян, Т. В. Квочко, Арм. хим. ж., 29, 365 (1976).
2. Л. В. Гюльбудагян, Э. О. Чухаджян, ХГС, 1968, 485.