

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.831.832.728.322.293.298.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БРОМА С НЕКОТОРЫМИ
3-АЛЛИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 4-ОКСИХИНОЛИНА

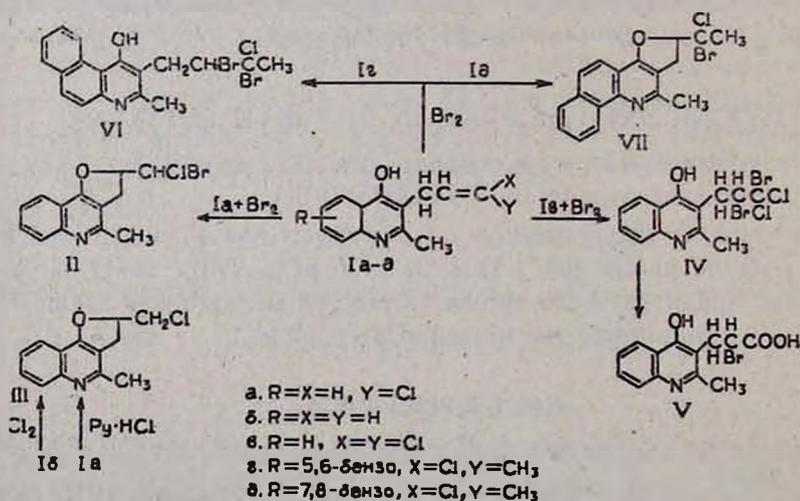
Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 VII 1982

В настоящей работе показано, что 2-метил-3-(3-хлораллил)-4-оксихинолин (Ia) [1] при взаимодействии с бромом при комнатной температуре в хлороформе подвергается реакции присоединения с циклизацией, превращаясь в 2-хлорбромметил-4-метил-2,3-дигидрофуро [3,2-с] хинолин (II). Аналогично реагирует 2-метил-3-аллил-4-оксихинолин (Iб) с хлором, образуя 2-хлорметил-4-метил-2,3-дигидрофуро [3,2-с] хинолин (III). Тот же продукт получается при сплавлении Ia с гидрохлоридом пиридина. В отличие от этого 2-метил-3-(3,3-дихлораллил)-4-оксихинолин (Iв) [2] в тех же условиях присоединяет бром по двойной связи, образуя 2-метил-3-(2,3-дибром-3,3-дихлорпропил)-4-оксихинолин (IV), который при действии серной кислоты подвергается серноокислотному гидролизу, переходя в α -бром- β -(2-метил-4-оксихинолил-3)пропионовую кислоту (V).

5,6-Бензо-(Iг) и 7,8-бензо-(Iд) производные 2-метил-3-(3-хлор-2-бутенил)-4-оксихинолина [3] взаимодействуют с бромом по-разному: Iг образует продукт присоединения—2-метил-3-(2,3-дибром-3-хлорбутил)-4-окси-5,6-бензохинолин (VI), а Iд—продукт присоединения с циклизацией—2-(1-хлор-1-бромэтил)-4-метил-6,7-бензо-2,3-дигидрофуро [3,2-с] хинолин (VII).



Структуры II, III и VII установлены анализом ПМР спектров.

ПМР спектры сняты на спектрометре «Varian», рабочая частота 60 МГц, в четыреххлористом углероде, в качестве внутреннего стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ (на окиси алюминия II степени активности, проявитель—пары йода).

2-Хлорбромметил-4-метил-2,3-дигидрофуро[3,2-с]хинолин (II). К 2,43 г (0,01 моля) Ia [1] прибавляют 50 мл хлороформа и при перемешивании в течение 1 ч прикапывают 10 мл 1 М раствора брома (0,01 моля) в хлороформе. По мере прибавления брома осадок постепенно растворяется. Хлороформный раствор на холоду обрабатывают 5% щелочью, хлороформный слой отделяют, хлороформ отгоняют и осадок перекристаллизовывают из разбавленного спирта (1:1), получают белые кристаллы. Выход 2,8 г (90%), т. пл. 138°. Найдено %: N 4,34; (Br+Cl) 36,62. $C_{13}H_{11}ClBrNO$. Вычислено %: N 4,46; (Br+Cl) 36,80, R_f 0,41 (хлороформ: гексан, 1:1). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,6 с (3H, CH_3), 3,43 д (2H, CH_2), 5,38 кв (1H, CH), 6,1 д (1H, $CHClBr$), 7,4—7,8 м (4H аром.).

2-Хлорметил-4-метил-2,3-дигидрофуро[3,2-с]хинолин (III). а) Через 1,20 г (0,01 моля) Ib в 50 мл хлороформа пропускают ток хлора в течение 2 ч. Смесь обрабатывают водой, водный слой нейтрализуют щелочью, выпавшие кристаллы отделяют и перекристаллизовывают из гексана. Выход 1,05 г (45%), т. пл. 135°. Найдено %: C 66,97; H 5,36; N 5,81; Cl 15,05. $C_{13}H_{12}ClNO$. Вычислено %: C 66,81; H 5,14; N 5,99; Cl 15,20. R_f 0,37 (хлороформ: гексан, 3:2). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,45 с (3H, CH_3), 3,24 д (2H, CH_2), 3,60 д (2H, CH_2Br), 5,18 м (1H, CH), 7,4—8,0 м (4H, аром.). Из хлороформного слоя выделяют 1,10 г исходного вещества.

б) 2,34 г (0,01 моля) Ia и 2 г гидрохлорида пиридина расплавляют при 210° в течение 5 мин. После охлаждения реакционную смесь растворяют в воде и при охлаждении нейтрализуют 10% NaOH. Выделившийся после выпаривания пиридина осадок перекристаллизовывают из гексана. Выход 1,3 г (56%), т. пл. 135°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с полученным в (а).

2-Метил-3-(2,3-дибром-3,3-дихлорпропил)-4-оксихинолин (IV). К 2,68 г (0,01 моля) Iv [2] прибавляют 50 мл хлороформа и при перемешивании в течение 1 ч прикапывают 10 мл 1 М раствора брома (0,01 моля) в хлороформе. По мере прибавления брома осадок уменьшается и затем в ходе реакции увеличивается за счет продукта реакции. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Выход 3,62 г (85%), т. пл. 245°. Найдено %: N 3,20; (Br+Cl) 53,80. $C_{13}H_{11}Cl_2Br_2NO$. Вычислено %: N 3,27, (Br+Cl) 53,97. В ИК спектре отсутствуют поглощения двойной связи.

α -Бром- β -(2-метил-4-окси-3-хинолил)пропионовая кислота (V). К 1 г (0,0023 моля) Iv прибавляют 5 мл конц. серной кислоты, температуру поддерживают при 50—60° до прекращения выделения хлористого водорода. Смесь перемешивают со 100 г толченого льда. Выделившийся осадок отделяют фильтрованием, растворяют в 50 мл 10% щелочи. Филь-

трат подкисляют соляной кислотой, осадок отфильтровывают. Полученную V перекристаллизовывают из этанола. Образуются белые кристаллы, выход 0,5 г (70%), т. пл. 320°. Найдено %: N 4,63; Br 25,64. $C_{13}H_{13}BrNO$. Вычислено %: N 4,51; Br 25,76. ИК спектр, ν , cm^{-1} 1730 ($>C=O$ кисл.), 2750, 3000 (кисл. OH).

2-Метил-3-(2,3-дибром-3-хлорбутил)-4-окси-5,6-бензохинолин (VI). К 2,99 г (0,01 моля) Iг [3] в 50 мл хлороформа при перемешивании в течение 1 ч прибавляют 10 мл 1 М хлороформного раствора брома (0,01 моля). Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Выход 3,85 г (84%), т. пл. 304°. Найдено %: N 3,24, (Br+Cl) 42,51. $C_{18}H_{16}ClBrNO$. Вычислено %: N 3,06; (Br+Cl) 42,73. В ИК спектре отсутствуют поглощения двойной связи.

2-(1,1-Хлорбромэтил)-4-метил-6,7-бензо-2,3-дигидрофуро[3,2-с]хинолин (VII). Аналогично из 2,99 г (0,01 моля) Id [3] в 50 мл хлороформа и 10 мл 1 М хлороформного раствора брома получают 2,91 г (81%) VII, т. пл. 158°. Найдено %: C 57,21; H 4,07; N 3,86; (Br+Cl) 30,86. $C_{18}H_{15}ClBrNO$. Вычислено %: C 57,37; H 3,98; N 3,72; (Br+Cl) 30,68. R_f 0,45 (хлороформ: бензол, 1:1). ПМР спектр, δ м. д.: 2,41 с (3H, CH_3), 2,51 с (3H, CH_3), 3,41 д (2H, CH_2), 5,18 т (1H, CH), 7,4—8,2 м (6H, аром.).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Гюльбудаян, Р. В. Аветисян, Т. Ш. Мигранян, В. А. Григорян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 65 (1967).
2. Л. В. Гюльбудаян, Э. О. Чухаджян, ХГС, 1968, 845.
3. Л. В. Гюльбудаян, В. А. Григорян, Г. В. Дангян, Р. П. Арутюнян, Изв. АН Арм ССР, ХН, 17, 227 (1964).

Армянский химический журнал, т. 36, № 10, стр. 678—680 (1983 г.)

УДК 547.853

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕКСАГИДРОПИРИМИДИНА

Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Р. А. МОВСЕСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миндзоюна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 VIII 1982

Известно, что при действии на 7-нитро-1,3,5-триазаадамантан (I) нитрита натрия в кислых условиях образуется 3,7-динитрозо-5-нитро-1,3,7-триазабицикло[3,3,1]нонан (II) [1]. Нами при проведении указанной реакции в соляной кислоте в зависимости от условий и соотношения реагентов выделены II или 1,3-динитрозо-5-нитро-5-хлорметилгексагидропиримидин (III).