

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 4-МЕТИЛ-2,3-ДИГИДРОПИРРОЛО- (3,2-с)ХИНОЛИНА

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНЯН

Ереванский государственный университет

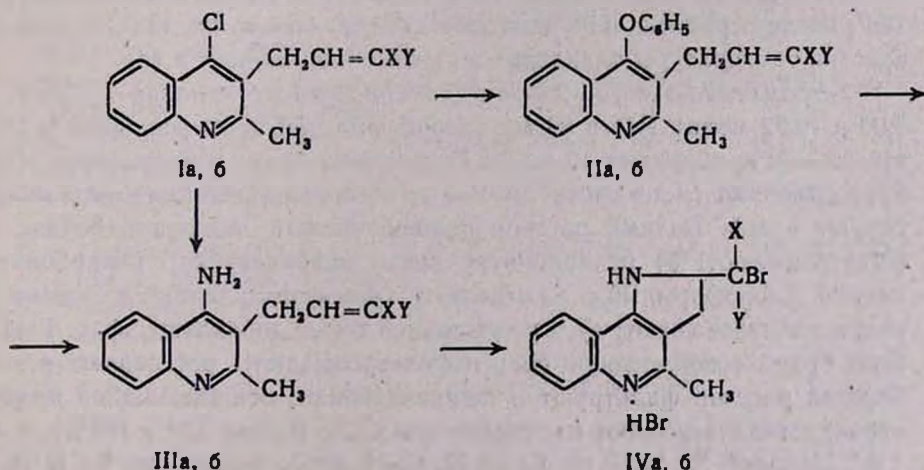
Поступило 10 VI 1982

Из 2-метил-3-аллил-4-амино- и 2-метил-3-(3-хлор-2-бутенил)-4-аминохинолинов получены 2-бромметил-4-метил-2,3-дигидропирроло(3,2-с)хинолин и 2-(1-хлор-1-бромэтил)-4-метил-2,3-дигидропирроло(3,2-с)хинолин.

Библ. ссылок 9.

Пирролохинолины относятся к числу наиболее важных сложных гетероциклических соединений на базе хинолиновых оснований, обладающих множеством ценных свойств. Исследования в этой области открывают все новые перспективы для их практического применения. Имеется много работ, касающихся разработки методов синтеза пирроло(2,3-*b*)-хинолинов [1—5], однако мало исследованных по угловым изомерам, особенно, по пирроло(3,2-*c*)хинолинам.

Исходя из этого в продолжение прежних работ [6] мы разработали препаративный метод синтеза производных пирроло(3,2-*c*)хинолинов. Нами синтезированы 3-аллил-(IIIa) и 3-(3-хлор-2-бутенил) (IIIб)-2-метил-4-аминохинолины. Последние взаимодействием с бромом в хлороформе превращены в соответствующие 2-замещенные 4-метил-2,3-дигидропирроло(3,2-*c*)хинолины (IVa, б). При этом происходит реакция присоединения с циклизацией (ПЦ) [7], характерная для ненасыщенных соединений, содержащих в молекуле группы, способные реагировать с карбкатионами, образующимися при взаимодействии электрофильного реагента с двойной связью. Процесс идет синхронно, т. е. происходит одновременное присоединение электрофила (в нашем случае брома) и замыкание цикла через карбкатион.



а. X=Y=H; б. X=Cl; Y=CH₃

ПМР спектр снят на спектрометре «Hitachi—Perkin—Elmer R-20B» с рабочей частотой 60 МГц, в трифторуксусной кислоте, в качестве внутреннего стандарта использовал ТМС. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ (на окиси алюминия II ст. активности, проявитель—пары йода).

2-Метил-3-аллил-4-хлорхинолин (Ia) получен из соответствующего 4-оксихинолина по [7], т. пл. 40°, выход 90%. Найдено %: Cl 16,1; N 6,52. $C_{13}H_{12}ClN$. Вычислено %: Cl 16,32; N 6,43. Аналогично получен Ib.

2-Метил-3-аллил-4-феноксихинолин (IIa) получен из Ia по [8], т. пл. 72°, выход 68%, R_f 0,72 (хлороформ: ацетон, 2:1). Найдено %: C 82,81; H 6,12; N 5,14. $C_{19}H_{17}NO$. Вычислено %: C 82,90; H 6,18; N 5,09.

2-Метил-3-(3-хлор-2-бутенил)-4-феноксихинолин (IIb) получен аналогично IIa из I б, т. пл. 102°, выход 70%, R_f 0,65 (хлороформ: ацетон, 2:1). Найдено %: C 74,27; H 5,68; N 4,46. $C_{20}H_{18}ClNO$. Вычислено %: C 74,15; H 5,56; N 4,32.

2-Метил-3-аллил-4-аминохинолин (IIIa). а) Смесь 19,9 г (0,1 моля) Ia в 25 г фенола нагревают до 180—220° и в нее пропускают сухой аммиак в течение 2 ч. После охлаждения обрабатывают 10% КОН и отфильтровывают. Осадок перекристаллизовывают из 50% этанола, выход 16,2 г (82%), т. пл. 108°. Найдено %: C 78,54; H 7,24; N 14,25. $C_{13}H_{14}N_2$. Вычислено %: C 78,78; H 7,07; N 14,14, R_f 0,35 (хлороформ: ацетон, 2:1);

б) Смесь 2,75 г (0,01 моля) IIa и 6 г ацетата аммония нагревают на масляной бане при 180° 2 ч, обрабатывают водной щелочью. Выход 1,48 г (75%), т. пл. 108°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с полученным в а).

2-Метил-3-(3-хлор-2-бутенил)-4-аминохинолин (IIIb). а) Аналогично предыдущему 2,7 г (0,01 моля) Ib в 15 г фенола нагревают до 180° и пропускают ток аммиака в течение 2 ч. Получают 2,1 г (85%) IIIb, т. пл. 129°. Найдено %: C 69,13; H 6,24; N 11,42. $C_{14}H_{15}ClN_2$. Вычислено %: C 68,94; H 6,08; N 11,36, R_f 0,65 (хлороформ: ацетон, 3:1).

б) Смесь 3,2 г (0,01 моля) IIб и 6 г ацетата аммония сплавляют при 180°, после обработки получают 2,06 г (84%) IIIб, т. пл. 129°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с полученным в а).

2-Бромметил-4-метил-2,3-дигидропирроло(3,2-с)хинолин (IVa). К 3,96 г (0,02 моля) IIIa в 50 мл хлороформа при перемешивании в течение 20 мин прибавляют 40 мл 0,5 М раствора брома в хлороформе. Продукт выделяют тремя способами: а) по окончании реакции смесь экстрагируют водой. Водный раствор подщелачивают, выпавший осадок отфильтровывают; б) реакционную смесь нейтрализуют бикарбонатом натрия. Хлороформный слой отделяют, хлороформ удаляют и остаток перекристаллизовывают; в) к реакционной смеси добавляют эфир. Выпавшую бромистоводородную соль отфильтровывают, растворяют в воде. Водный раствор фильтруют и подщелачивают, осаждающийся продукт перекристаллизовывают из гексана или CCl_4 . Выход 3,24 г (82%), т. пл. 115°. Найдено %: N 10,19; Br 28,79. $C_{13}H_{13}BrN_2$. Вычислено %: N 10,10;

Br 28,88, R_f 0,55 (хлороформ: ацетон, 2 : 1). ПМР спектр, б, м. д.: 1,57 д (1H, NH), 2,18 с (3 H, CH₃), 2,67 д (2H, CH₂), 3,11 д (2H, CH₂Br), 4,27 м (1H, CH), 6,33—6,83 м (4H, аром.).

2-(1,1-Хлорбромэтил)-4-метил-2,3-дигидропирроло(3,2-с)хинолин (IVб). Аналогично из 4,9 г (0,02 моля) IIIб в 50 мл хлороформа, 40 мл 0,5 М хлороформного раствора брома получают 5,2 г (80%) IVб, т. пл. 145°. Найдено %: (Cl+Br) 34,02; N 8,67. C₁₄H₁₄N₂ClBr. Вычислено %: (Cl+Br) 34,25; N 8,60, R_f 0,69 (хлороформ: ацетон, 3 : 1). ПМР спектр, б, м. д.: 1,53 д (1H, NH), 1,91 с (3H, CH₃), 2,22 с (3H, CClBrCH₃), 3,03 д (2H, CH₂), 4,5 кв (1H, CH), 6,4—6,9 м (4H, аром.).

4-ՄԵԹԻԼ-2,3-ԴԻԶԻԴՐՈՊԻՐՈԼԻՆ(3,2-с)ԽԻՆՈԼԻՆԻ ՆՈՐ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

Լ. Վ. ԴՅՈՒԼԲՈՒԴԱԴԻԱՆ և Ի. Լ. ԱԼԵՔՍԱՆԻԱՆ

Միացման-ցիկլացման ռեակցիայի միջոցով 2-մեթիլ-3-ալիլ-4-ամինո- և 2-մեթիլ-3-(3-քլոր-2-բուտենիլ)-4-ամինոխինոլիններից սինթեզվել են 2-բրոմմեթիլ-4-մեթիլ-2,3-դիհիդրոպիրոլին(3,2-с)խինոլին և 2-(1,1-քլորբրոմ-էթիլ)-4-մեթիլ-2,3-դիհիդրոպիրոլին(3,2-с)խինոլին:

NEW DERIVATIVES OF 4-METHYL-2,3-DIHYDRO-PYRROLO(3,2-c)QUINOLINE

L. V. GYULBUDAGIAN and I. L. ALEXANIAN

2-Bromomethyl-4-methyl-1,3-dihydropyrrolo-[3,2-c]quinoline and 2-(1,1-chlorobromomethyl)-4-methyl-2,3-dihydropyrrolo-[3,2-c]quinoline have been synthesized by an addition-cyclization reaction of 2-methyl-3-allyl-4-amino and 2-methyl-3-(3-chloro-2-butenyl)-4-amino quinolines

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Murugesan, N. Soundarajan, K. Ramasamy, P. Shanmugam, Synthesis, № 5, 352 (1979); РЖХ, 5Ж, 266 (1980).
2. P. Shanmugam, T. K. Thiruvengadan, V. T. Ramakrishnan, Synthesis, № 6, 393 (1976); РЖХ, 4Ж, 241 (1977).
3. John Perrick, Russell Wilcox, J. Chem. Soc. Perkin Trans; 19, 2121 (1976), РЖХ, 5Ж 251 (1977).
4. Kham Malsabul Atn, La Rocha Joao Ferreira, Heterocycles, 6, 1229 (1977); 6, 1927 (1977).
5. Умно Суминари, Карене Кадзуо, Накумура Химоси, Яп. пат., кл. 16E 622 (C 07D 471/04, № 52—46960 публ. 29. 11. 77).
6. Л. В. Гюльбудагян, Ш. А. Сагателян, ХГС, (1973), 84.
7. В. И. Станинец, Е. А. Шилов, Усп. хим., 11, 491 (1971).
8. Л. В. Гюльбудагян, В. Г. Дургярян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 125 (1969).
9. Л. В. Гюльбудагян, Ш. А. Сагателян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 80 (1971).