

СИНТЕЗ 2,5-ДИМЕТИЛ-4Н-2,3-ДИГИДРОТИОПИРАНО-(2,3-*b*)ХИНОЛИНА

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНЯН

Ереванский государственный университет

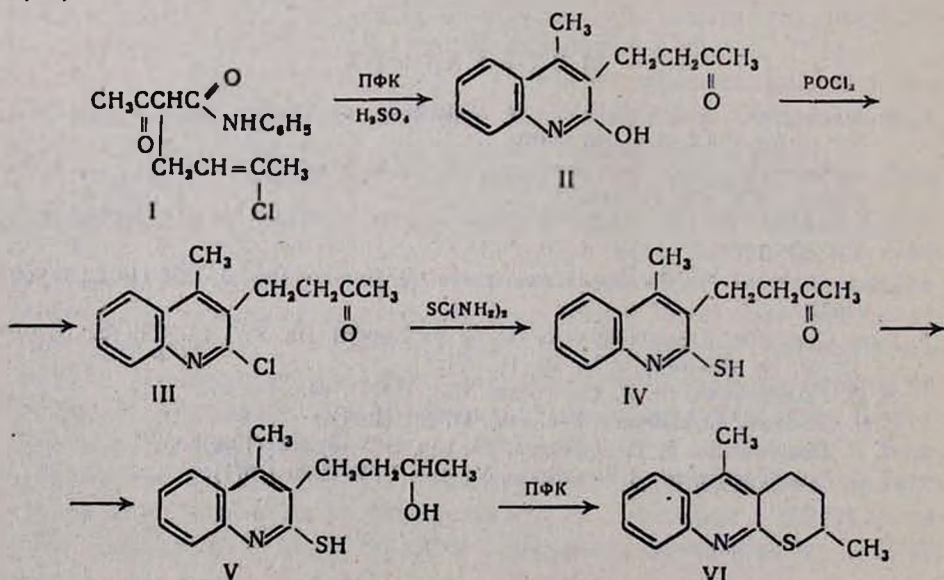
Поступило 10 VI 1982

Синтезирован 2,5-диметил-4Н-2,3-дигидротиапирано(2,3-*b*)хинолин циклизирующей 2-меркапто-3-(3-оксипропил)-4-метилхинолином, полученного восстановлением 2-меркапто-3-(3-оксипропил)-4-метилхинолина изопропилом алюминия.

Библ. ссылок 6.

Ранее одним из нас были синтезированы 2,5-диметил-3,4-дигидро-2Н-пирано(3,2-*c*)- [1], 2-метил-3-(3-оксипропил)-4-меркапто- [2] и 2,5-диметил-2Н-3,4-дигидротиапирано(3,2-*c*)хинолины [3]. Интересно было в продолжение этих работ осуществить синтез 2-меркапто-3-(3-оксипропил)-4-метилхинолина (V) и его переход в 2,5-диметил-4Н-2,3-дигидротиапирано(2,3-*b*)хинолин, используя в качестве циклизирующих агентов серную и полифосфорную кислоты (ПФК).

С этой целью нами синтезирован анилид α-(3-хлор-2-бутенил)ацетоуксусной кислоты (I) алкилированием анилида ацетоуксусной кислоты [4] 1,3-дихлор-2-бутеном. Известным методом [5] I циклизирован в соответствующий 2-оксихинолин II. Циклизация сопровождалась бурным выделением хлористого водорода в результате кислотного гидролиза [6]. Меркаптохинолин IV получен взаимодействием 2-хлорхинолина III с тиомочевинной. Для построения тиапиранового цикла кетогруппа в IV изопропилом алюминия восстановлена в спиртовую (V). Полученный 2-меркапто-3-(3-оксипропил)-4-метилхинолин (V) действием ПФК превращен в 2,5-диметил-4Н-2,3-дигидротиапирано(2,3-*b*)хинолин (VI).



Структура полученных соединений доказана ИК и ПМР спектрами, а чистота—методом ТСХ.

Экспериментальная часть

ПМР спектр снят на спектрометре «Hitachi—Perkin—Elmer R-20B», рабочая частота 60 МГц, в трифторуксусной кислоте, в качестве внутреннего стандарта использован ТМС. ИК спектр снят на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ (на окиси алюминия II ст. активности, проявитель—пары йода).

Аниlid α -(3-хлор-2-бутенил)ацетоуксусной кислоты (I). К алкотолу натрия [из 100 мл абс. спирта и 2,3 г (0,1 г-ат) натрия] прибавляют 17,7 г (0,1 моля) анилида ацетоуксусной кислоты [4]. При перемешивании добавляют 12,5 г (0,1 моля) 1,3-дихлор-2-бутена и нагревают на водяной бане 3—4 ч до слабо основной реакции. Спирт отгоняют, к остатку добавляют 150 мл воды и экстрагируют хлороформом. После удаления хлороформа остаток выкристаллизовывается из циклогексана. Выход 21,77 г (82%), т. пл. 110°. Найдено %: С 67,48; Н 6,57; Cl 13,24; N 5,08. $C_{14}H_{16}NOCl$. Вычислено %: С 67,34, Н 6,45, Cl 13,37; N 5,27.

2-Окси-3-(3-оксобутил)-4-метилхинолин (II). а) Смесь 13,28 г (0,05 моля) I и 40 г ПФК нагревают на водяной бане при 60° до прекращения выделения хлористого водорода (~ 10 ч). Реакционную смесь выливают на лед и оставляют на ночь. После нейтрализации полученный продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Получают 8,93 г (78%) белых игольчатых кристаллов, т. пл. 173°. Найдено %: С 73,51; Н 6,70; N 6,21. $C_{14}H_{15}NO_2$. Вычислено %: С 73,62; Н 6,55; N 6,11, R_f 0,56 (ацетон : гексан, 1 : 1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1715 (C=O кетон.), 1640 (C=O амидн.).

б) Аналогично из 13,28 г (0,05 моля) I в 20 мл 96% серной кислоты, при комнатной температуре получают 8,0 г (70%) II, т. пл. 173°. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с полученным в (а).

2-Хлор-(3-оксобутил)-4-метилхинолин (III). 2,29 г (0,1 моля) II и 70 мл хлорокиси фосфора нагревают на кипящей водяной бане около 3 ч. Под уменьшенным давлением отгоняют хлорокись фосфора, к остатку прибавляют 200 г толченого льда и оставляют на ночь. После нейтрализации полученный продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта или смеси ацетон-вода (1 : 2). Получают 24,2 г (98%) белых кристаллов, т. пл. 75°. Найдено %: N 5,70; Cl 14,62. $C_{14}H_{14}NOCl$. Вычислено %: N 5,66; Cl 14,74.

2-Меркапто-3-(3-оксобутил)-4-метилхинолин (IV). 24,7 г (0,1 моля) III, 10 г (0,13 моля) тиомочевины в 100 мл безводного ацетона нагревают на водяной бане 5 ч. Ацетон отгоняют, осадок растворяют в воде и нейтрализуют. Выпавшие желтые кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Выход 23,8 г (97%), т. пл. 182°. Найдено %: N 5,88, S 13,26. $C_{14}H_{16}NSO$. Вычислено %: N 5,71; S 13,06, R_f 0,69 (хлороформ: ацетон, 3 : 1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1705 (C=O кетон.), 1290 (HSC=N).

2-Меркапто-3-(3-оксибутил)-4-метилхинолин (V). Смесь 12,25 г (0,05 моля) IV, 20 г изопропилата алюминия и 40 мл абс. изопропилово-

то спирта нагревают на водяной бане так, чтобы изопропиловый спирт медленно отгонялся. Нагревание продолжают до прекращения образования отгоном осадка с раствором 2,4-динитрофенилгидразина. Растворитель полностью отгоняют и к остатку прибавляют воду. После 15-минутного нагревания осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Выход 10,28 г (80%), т. пл. 157°. Найдено %: С 68,13; Н 7,00; N 5,52; S 12,80. $C_{14}H_{17}NSO$. Вычислено %: С 68,02; Н 6,88; N 5,67; S 12,96, R_f 0,52 (хлороформ: ацетон, 1 : 1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3500 (ОН), 1290 $HNC=S$.

2,5-Диметил-4Н-2,3-дигидротиопирано(2,3-б)хинолин (VI). Смесь 12,85 г (0,05 моля) V и 30 г ПФК нагревают на бане Вуда при 110° (~3ч). После охлаждения смесь выливают на лед, получившийся водный раствор подщелачивают, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из гексана. Выход 10,87 г (95%), т. пл. 112°, R_f 0,58 (хлороформ: ацетон, 2 : 1). Найдено %: С 73,75; Н 6,02; N 6,20; S 13,51. $C_{14}H_{15}NS$. Вычислено %: С 73,62; Н 6,11; N 6,02; S 13,9. ПМР спектр, δ м. д.: 1,04 д (3Н, CH_3), 1,82 кв (2Н, CH_2), 2,16 с (3Н, CH_3), 2,62 т (2Н, CH_2), 3,02 м (Н, СН), 6,62—7,02 м (4Н, аром).

2,5-ԴԻՄԵԹԻԼ-4Н-2,3-ԴԻԴՐՈԹԻՈՊԻՐԱՆՈ(2,3-б) ԽԻՆՈԼԻՆԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Լ. Ա. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԴՅԱՆ և Ի. Լ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ

Նկարագրված է 2,5-դիմեթիլ-4Н-2,3-դիհիդրոթիոպիրան(2,3-б)խինոլինի սինթեզը պոլիֆոսֆորական թթվի միջավայրում 2-մերկապտո-3- (3-օքսութիոսիլ)-4-մեթիլխինոլինի ցիկլացմամբ: Վերջինիս սինթեզն իրականացված է 2-(3-քլոր-2-թիոսենիլ)ացետոքսախաթթվի անիլիդի հիման վրա համապատասխան քիմիական փոխարկումներով:

THE SYNTHESIS OF 2,5-DIMETHYL-4H-2,3-DIHYDROTHIO-PYRANO-(2,3-b)-QUINOLINE

L. V. CYULBUDAGIAN and I. L. ALEXANIAN

2,5-Dimethyl-4H-2,3-dihydrothiopyrano(2,3-b)-quinoline (VI) has been synthesized from α -(3-chloro-2-butenyl)acetoacetic acid anilide (I) by the cyclization of 2-mercapto-3(3-oxobutyl)-4-methylquinoline (V) with polyphosphoric acid. The mercapto derivative V has been obtained by reducing 2-chloro-3-(3-oxobutyl)-4-methylquinoline (IV) with aluminum isopropylate. The compound IV was prepared from 2-chloro-3-(2-oxobutyl)-4-methylquinoline (III); the latter being obtained from 2-hydroxy-3-(3-oxobutyl)-4-methylquinoline (II) by the action of phosphorus oxychloride. The compound II represents by itself the cyclization product of anilide I in sulphuric or polyphosphoric acids.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Гюльбудагян, В. Г. Дургарян, ХГС, 1972, 534.
2. Л. В. Гюльбудагян, Ван Нгок Хыонг, В. Г. Дургарян, Арм. хим. ж., 29, 629 (1976).

3. Л. В. Гюльбудагян, Ван Нгок Хыонг, Р. С. Асричян, Арм. хим. ж., 30, 493 (1977).
4. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, ИЛ, М., 1957, стр. 130.
5. G. E. Koslov, W. M. Louer, Org. Synth., 3, 580 (1955).
6. Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, М. О. Меликян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 282 (1965).

Армянский химический журнал, т. 36, № 8, стр. 543—546 (1983 г.)

УДК 547.361.2.+661.731.9+66.095.262.3

ВЛИЯНИЕ РЕГУЛЯТОРА НА СКОРОСТЬ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

А. Г. САЯДЯН, М. Г. БОЯХЧЯН, Э. Б. САФАРЯН, Э. А. АКОПЯН,
Л. Э. АГАЯН, В. Е. БАДАЛЯН и Д. Е. МАРКОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса
Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»

Потсушило 25 V 1982

Установлено, что применение в качестве регулятора четыреххлористого углерода (ЧХУ) при эмульсионной полимеризации приводит к уменьшению скорости процесса и степени полимеризации поливинилацетата.

Показано, что регулирующая способность ЧХУ значительно выше, чем ацетальдегида или *n*-додецилмеркаптана. Применение ЧХУ в качестве регулятора позволяет варьировать молекулярную массу поливинилацетата в широких пределах и получать полимер менее разветвленной структуры.

Рис. 2, табл. 2, библиографический список 15.

Благодаря комплексу ценных свойств—нетоксичности, высокой адгезии, совместимости с компонентами в композициях—водные дисперсии поливинилацетата находят все более широкое применение. Одновременно возрастают требования к свойствам полимера, в частности, к молекулярной массе. Варьирование молекулярной массы достигается применением регуляторов при синтезе поливинилацетата (ПВА).

В литературе имеются многочисленные данные о влиянии различных классов органических соединений на кинетику полимеризации винилацетата (ВА) в массе и растворе [1—9].

Данные же о применении регуляторов при эмульсионной полимеризации ВА весьма ограничены [10—13].

Настоящее исследование посвящено изучению возможности применения различных регуляторов для получения ПВА заданной молекулярной массы в эмульсионной системе.

Экспериментальная часть

Эмульсионная полимеризация ВА проводилась в атмосфере воздуха при 336 К при соотношении (масс. ч.): винилацетат—45, эмульгатор ПВС 20/1—3,5, инициатор $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ —0,5, NaHCO_3 —0,5, NaOH —0,07, H_2O —50, регулятор 0—1,2% от массы винилацетата.