Армянский химический журнал, т. 42, № 1, стр. 41—44 (1989 г.)

УДК 542.91+547.831.2

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ЭФИРОВ 4-ОКСИХИНОЛИНОВ И ХИНОЛИЛОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, И. Л. АЛЕКСАНЯН, К. З. ГЗИРЯН и А. В. СИНДОЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 II 1987

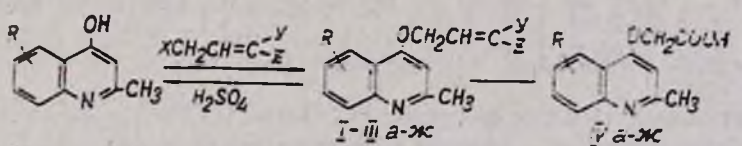
Изучено взаимодействие 2-метил-4-оксихинолинов с аллилбромидом, 1,3-дихлор-2-бутеном и 1,1,3-трихлор-1-пропеном, а также окисление полученных 4-аллилокси-, 4-(3′-хлор-2′-бутенилокси)- и 4-(3′,3′-дихлор-2′-пропенилокси)-2-метилхинолинов в соответствующие 4-хинолилоксиуксусные кислоты.

Табл. 4, библ. ссылок 5.

Взаимодействием аллилбромида, 1,3-дихлор-2-бутена и 1,1,3-трихлор-1-пропена с замещенными 2-метил-4-оксихинолинами в присутствии алкоголята натрия или в среде безводного ацетона в присутствии поташа получены: 4-аллилокси- (Iа-ж), 4-(3′-хлор-2′-бутенилокси)- (IIа-ж) и 4-(3′,3′-дихлор-2′-пропенилокси)- (IIIа-ж)-2-метилхинолины.

Известно что многие арилокси- и гетарилоксиуксусные кислоты обладают пестицидной активностью. Некоторые из них применяются в сельском хозяйстве как ростовые вещества и гербициды [1—3]. Исходя из этого интересно было окислением вышеуказанных эфиров 4-оксихинолинов получить 4-хинолилоксиуксусные кислоты IV и изучить их пестицидные свойства.

Исходные 2-метил-4-оксихинолины получены по способу Коппада—Лимпаха термической циклизацией соответствующих шиффовых оснований, полученных взаимодействием первичных ариламинов с эфиром ацетоуксусной кислоты.



I-III а-ж IV а-ж

I а-ж Y=Z=H; II а-ж Y=CH₃, Z=Cl; III а-ж Y=Z=Cl; X=Br, Cl; R=H(а) 5-CH₃(б); 8-CH₃(в); 6-OCH₃(г); 8-OCH₃(д); 6-Br(е); 8-Br(ж)

Экспериментальная часть

ПМР спектр снят на спектрометре «Varian» с рабочей частотой 60 *МГц*, в диметилсульфоксиде, 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).

Эфиры 2-метил-4-оксихинолинов I—IIIа-ж А. К алкоголяту натрия [из 100 *мл* абс. спирта и 2,3 *г* (0,1 *г-ат*) натрия] прибавляют 0,1 моля соответствующего 2-метил-4-оксихинолина и смесь нагревают на во-

дяной бане 10 *мин*. Затем при температуре смеси 35—40° в течение 1 *ч* при перемешивании прибавляют 0,1 моля аллилбромида (1,3-дихлор-2-бутена или 1,1,3-трихлор-1-пропена) и кипятят на водяной бане в течение 5—6 *ч* до слабоосновной реакции. Спирт отгоняют и к остатку прибавляют 200 *мл* воды. Полученный осадок отфильтровывают, промывают 10% щелочью и перекристаллизовывают из 50% спирта (табл. 1—3). ИК спектры, ν, *см*$^{-1}$: 1645, 1655, 1660 (C=C, C=N); 1260, 1275, 1245 (C—O—C).

Б. К смеси 100 *мл* сухого ацетона, 0,1 моля соответствующего 2-метил-4-оксихинолина и 15 *г* (0,11 моля) безводного поташа постепенно при перемешивании прибавляют 0,1 моля аллилбромида (1,3-дихлор-2-бутена или 1,1,3-трихлор-1-пропена). Смесь нагревают на водяной бане в течение 18—20 *ч*, ацетон отгоняют, осадок промывают 10% щелочью, отфильтровывают и перекристализовывают из 50% спирта (табл. 1—3). ПМР спектр IIв, δ, *м. д.*: 2,64 с (3H, CH_3); 2,68 с (3H, CH_3); 3,40 с (3H, CH_3); 4,85 д (2H, CH_2); 6,20 т. (H, CH); 6,86 с (H, CH); 7,20—8,0 м (3H, аром.).

Таблица 1

2-Метил-4-аллилоксихинолины Iа-ж

Соединение	R	Выход, %		Т. пл., °C	R_f	Найдено, %			Вычислено, %		
		А	Б			C	H	N	C	H	N
Iа	H	68	63	36—37	0,41*	78,74	6,04	7,25	78,89	6,53	7,03
Iб	6-CH_3	73	64	41—45	0,62*	84,20	7,18	6,30	84,11	7,01	6,54
Iв	8-CH_3	72	65	49—50	0,62**	83,36	6,89	6,74	84,11	7,01	6,54
Iг	6-OCH_3	62	58	61—62	0,65*	78,38	6,39	5,89	78,25	6,52	6,08
Iд	8-OCH_3	60	57	57—58	0,68*	78,04	6,70	6,20	78,25	6,52	6,08
Iе	6-Br	64	62	73—74	0,70*	56,10	4,17	5,22	55,91	4,30	5,01
Iж	8-Br	66	61	51—52	0,34*	55,80	4,54	4,88	55,91	4,30	5,01

В системе — * хлороформ, ** хлороформ — гексан, 1 : 1.

2-Метил-4-хинолилоксиуксусные кислоты (IVа-ж). К смеси 0,02 моля соответствующего 2-метил-4-алкенилоксихинолина (I—IIIа-ж), 100 *мл* ацетона и 2,76 *г* (0,02 моля) поташа при перемешивании и охлаждении льдом в течение 2 *ч* медленно небольшими порциями прибавляют 6,28 *г* (0,04 моля) перманганата калия. Смесь перемешивают еще 2 *ч* и оставляют на ночь. Затем осадок отфильтровывают, обрабатывают водой, водный слой выпаривают до 1/3 первоначального объема, после охлаждения подкисляют соляной кислотой. Полученные кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды (табл. 4). Из трех 4-алкенилоксихинолинов I—IIIа—ж при окислении получены те же 4-хинолилоксиуксусные кислоты. ИК спектры, ν, *см*$^{-1}$: 1730 (C=O кисл.), 2700—3300 (OH кисл.), 3090 (C—H аром.), 1610 (аром. ск. колеб. кол.), 1640 (C=N гр. п.), 1245 (C—O—C). ПМР спектр IVа, δ, м. д.: 2,55 с (3H, CH_3); 5,0 с (2H, CH_2); 6,84 с (H, CH); 7,30—8,20 м (4H, аром.); 11,52 с (OH).

Таблица 2

2-Метил-4-(3'-хлор-2'-бутенилокси)хинолины IIа-ж

Соединение	R	Выход, %		Т. пл., °С	R_f	Найдено, %		Вычислено, %	
		А	Б			N	Cl + Br	N	Cl + Br
IIа	H	75	71	63–64	0,51*	5,70	14,55	5,56	14,34
IIб	6-CH_3	81	70	100–101	0,53*	5,27	13,79	5,35	13,79
IIв	8-CH_3	75	64	40–41	0,81**	5,42	13,39	5,35	13,58
IIг	6-OCH_3	61	60	47–48	0,60*	5,18	12,70	5,05	12,81
IIд	8-OCH_3	72	65	71–72	0,70*	4,87	13,04	5,05	12,81
IIе	6-Br	68	63	103–104	0,73*	4,57	36,20	4,40	35,32
IIж	8-Br	65	61	67–68	0,56**	4,25	36,54	4,40	35,32

В системе — * хлороформ, ** хлороформ—гексан, 1:1.

Таблица 3

2-Метил-4-(3',3-дихлор-2-пропенилокси)хинолины IIIа-ж

Соединение	R	Выход, %		Т. пл., °С	R_f^*	Найдено, %		Вычислено, %	
		А	Б			N	Cl + Br	N	Cl + Br
IIIа	H	71	69	70–71	0,55	5,35	26,60	5,22	23,49
IIIб	6-CH_3	69	65	86–87	0,54	4,87	25,02	4,97	25,18
IIIв	8-CH_3	64	60	41–42	0,49	5,09	25,33	4,97	25,18
IIIг	6-OCH_3	62	61	79–80	0,57	4,86	23,70	4,71	23,90
IIIд	8-OCH_3	71	67	49–50	0,71	4,49	24,20	4,71	23,90
IIIе	6-Br	67	59	90–91	0,72	4,00	44,42	4,14	44,66
IIIж	8-Br	59	56	70–71	0,63	4,29	44,20	4,14	44,66

В системе — * хлороформ.

Таблица 4

2-Метил-3-хинолилоксиуксусные кислоты IVа-ж

Соединение	R	Выход, %			Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %		
		из I	из II	из III		C	H	N	C	H	N
IVа	H	63	56	58	203	66,52	6,87	6,71	66,35	5,06	6,45
IVб	6-CH_3	64	62	63	184	67,37	5,79	6,63	67,53	5,62	6,48
IVв	8-CH_3	62	61	60	187	67,70	5,84	6,25	67,53	5,62	6,48
IVг	6-OCH_3	68	69	63	195	63,00	5,04	5,39	63,15	5,26	5,28
IVд	8-OCH_3	65	58	61	179	62,08	5,31	5,13	63,15	5,26	5,28
IVе	6-Br	69	68	62	191	47,75	3,50	4,82	47,91	3,37	4,73
IVж	8-Br	54	58	61	153	48,08	3,19	4,61	47,91	3,37	4,73

Гидролиз 2-метил-4-алкенилоксихинолинов. Смесь 0,01 моля 2-ме тил-4-алкенилокоихинолинов I—IIIа-ж и 10 *мл.* концентрированной серной кислоты (или 80%) нагревают при 35—40° 0,5—1 *ч.* После ох лаждения смесь выливают на 50 *г* толченого льда, нейтрализуют ам миаком, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды При кислотном гидролизе I—IIIа-ж, как и ожидалось, происходит рас щепление эфирной связи с получением исходных 2-метил-4-оксихино линов. Т. пл. совпадают с литературными данными [4, 5].

4-ՕՔՍԻՔԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ԵՎ ՔԻՆՈԼՕՔՍԻՔԱՑԱԽԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Լ. Վ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱՂՅԱՆ, Ի. Լ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Կ. Զ. ԳԶԻՐՅԱՆ և Ա. Վ. ՍԻՆԴՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2-մեթիլ-4-օքսիքինոլինները ալիլային հալոգենիդնե-րի հետ նատրիումի ալկոհոլատի կամ ացետոնի մեջ պոտաշի ներկայությամբ գոյացնում են համապատասխան 4-ալիլօքսի-, 4-(3-քլոր-2-բուտենիլօքսի)- և 4-(3,3-երկքլոր-1-պրոպենիլօքսի)-2-մեթիլքինոլիններ, որոնք կալիումի պերմանգանատով օքսիդացնելիս փոխարկվել են միևնույն 4-(2-մեթիլքինո-լիլ)-օքսիքացախաթթուների։

PREPARATION OF NEW 4-OXYQUINOLINES ETHERS AND QUINOLLYLHYDROXYACETIC ACIDS

L. V. GYULBUDAGHIAN, I. L. ALEXANIAN, K. Z. GZIRIAN and A. V. SINDOYAN

It has been shown, that the reaction of 2-methyl-4-oxyquinolines with allylic halides in the presence of sodium alcoholate or in acetone solution in the presence of potassium leads to the formation of corresponding 4-allyloxy-, 4-(3-chloro-2-buthenyloxy)- and 4-(3,3-dichloro-1-propenyloxy)-2-methylquinolines, which have been converted into corresponding (2-methylquinollyl)-hydroxyacetic acids after oxidation with potassium permanganate.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников И. Н., Баскаков Ю. А. — Химия гербицидов и стимуляторов роста растений. М., Госхимиздат, 1954.
2. *Мельников И. Н.* — Химия пестицидов. М., Химия, 1968.
3. *Мельников И. Н.* — Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974.
4. *Reitsema R. H.* — Chem. Rev., 1948, v, 43. № 1, p. 43.
5. *Reynolds G. A., Hauser R. C.* — Org. Syn., 1955, v. 3, p. 593.