

трофильных реагентов. С другой стороны, в 1,4-диазагомоадамтане углероды этилендиаминной группы, аналогично другим углеродам, соседствующим с азотом, заряжены отрицательно, что является причиной устойчивости 1,4-диазагомоадамтана к действию электрофильных реагентов. Указанное хорошо согласуется с вышеупомянутыми данными. Взаимодействие же 1,4,6-триазагомоадамтана, содержащего как метилендиаминную, так и этилендиаминную группы, происходит с разрывом N—C связей лишь метилендиаминной группы и приводит к образованию, по нашим экспериментальным данным, производных 1,4,8-триазабицикло[4,3,1]декана. Последнее следовало ожидать на основании распределения электронной плотности в молекуле.

Распределение эффективных зарядов в молекуле 3,7-диацетил-1,3,7-триазабициклонона (XI) также указывает на возможность разрыва N—C связей моноацилированных метилендиаминных групп. Последним можно объяснить экспериментальный факт образования производных гексагидропиримидина при взаимодействии его с электрофильными реагентами [8].

Таким образом, нами найдена корреляция между химическими свойствами азаадамтанов и триазабициклонона и распределением эффективных зарядов на них.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Stetter H., Stafer J., Dlemenger K. — Chem. Ber., 1958, Bd. 91, S. 598.
2. Авт. свид. 937457 (1982), СССР/Агаджанян Ц. Е., Мовсесян Р. А. — Бюлл. изобр., 1982, № 23.
3. Del Re G. — J. Chem. Soc., 1958, p. 4031.
4. Berthod H., Pullman A. — J. chim. phys., 1965, v. 62, p. 942.
5. Milsitt D., Chiavarelli S. — Gazz. chim. Ital., 1966 v. 96, p. 1696.
6. Арутюнян Г. Л., Саакян Г. С., Саакян И. Б., Агаджанян Ц. Е. — Тез. докл. VII Молодежной конф. по синтетическим и природным физиологически активным соединениям. Ереван, Изд. АН Арм., 1984, 51 с.
7. Sasaki T., Eguchi S., Kizivata T., Sakito V. — J. Org. Chem., 1973, v. 38 p. 1648.
8. Агаджанян Ц. Е., Мовсесян Р. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 678.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 407—410 (1989 г.)

УДК 547.831.722

#### ПОЛУЧЕНИЕ 2-ЭТИЛ-4-МЕТИЛФУРО/3,2-С/ХИНОЛИНОВ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 IX 1987

Фурухинолины широко распространены в природе, составляя группу фурухинолиновых алкалоидов [1].

Одним из многочисленных способов синтеза фурухинолинов является реакция электрофильной внутримолекулярной гетероциклиза-

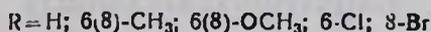
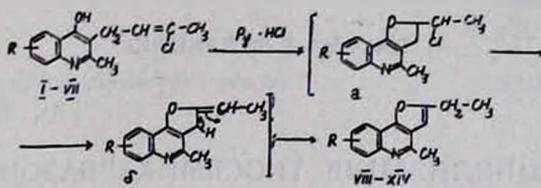
Таблица

## 2-Этил-4-метилфуоро/3,2-с/хинолины (VIII—XIV)

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. пл. гидро- хлорида, °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %					Вычислено, %				
					C	H	N	гидрохлорид		C	H	N	гидрохлорид	
								N	Br + Cl				N	Br + Cl
VIII	H	80	57—58	0,47	79,54	5,98	6,80	5,78	14,50	79,62	6,16	6,63	5,65	14,34
IX	6-CH <sub>3</sub>	74	68—67	0,48	79,88	6,74	6,51	5,46	13,69	80,00	6,67	6,22	5,35	13,57
X	8-CH <sub>3</sub>	70	74—75	0,52	80,19	6,51	6,49	5,29	13,71	80,00	6,67	6,22	5,35	13,57
XI	6-OCH <sub>3</sub>	69	62—63	0,46	74,86	6,15	5,97	5,18	12,90	74,69	6,22	5,81	5,04	12,79
XII	8-OCH <sub>3</sub>	78	59—60	0,49	74,88	6,43	5,68	5,26	12,94	74,69	6,22	5,81	5,04	12,79
XIII	8-Br	79	85—86	0,45	58,06	4,01	4,75	4,36	35,21	57,93	4,14	4,83	4,29	35,38
XIV	6-Cl	75	70—72	0,51	68,29	4,95	5,88	5,06	25,27	68,43	4,89	5,70	4,96	25,13

\* В системе хлороформ—петролейный эфир, 1:1.

ции 3-аллильных производных 4-оксихинолинов [2—4]. Так, по литературным данным, при сплавлении 2-метил-3-аллил-4-оксихинолина с гидрхлоридом пиридина получается 2,4-диметил-2,3-дигидрофуро/3,2-с/хинолин [5]. Нами предпринята попытка исходя из 2-метил-3-(3-хлор-2-бутенил)-4-оксихинолинов (I—VII) получить 2-(1-хлорэтил)-4-метил-2,3-дигидрофуро/3,2-с/хинолины «а». Однако при этом были получены продукты их дегидрохлорирования—2-этил-4-метилфуро/3,2-с/хинолины (VIII—XIV).



Как видно из схемы, при высокой температуре пиридин отщепляет хлористый водород от 2-(1-хлорэтильного) производного с последующей ароматизацией дигидрофуранового цикла. В ПМР спектрах соединений VIII—XIV имеются сигналы отдельного протона у C<sub>2</sub> (6,4 с) этилфуорохинолина и отсутствует характерный сигнал группы CH<sub>2</sub> у C<sub>3</sub> в 2,3-дигидрофуорохинолине «б».

#### Экспериментальная часть

ПМР спектр снят на спектрометре «Varian» с рабочей частотой 60 МГц, в четыреххлористом углероде, в качестве внутреннего стандарта использован ТМС. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ (на окиси алюминия II степени активности, проявитель—пары йода).

2-Этил-4-метилфуро/3,2-с/хинолины (VIII—XIV). Смесь 0,01 моля соответствующего 4-оксихинолина I—VII [6—9] и 20 г гидрхлорида пиридина расплавляют и выдерживают при 205—210° 10 мин. Затем охлаждают и образовавшуюся твердую массу обрабатывают водой. Водный раствор отфильтровывают, фильтрат подщелачивают и выделенный продукт экстрагируют хлороформом. После удаления хлороформа остается вязкая масса соединений VIII—XIV (табл.). Спектр ПМР VIII, б, м. д.: 1,38 т (3H, CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>); 2,72 с (3H, CH<sub>3</sub>); 2,83 кв (2H, CH<sub>2</sub>); 6,4 с (H, CH); 7,6—7,8 м (4H, аром.). Гидрхлориды получены в эфирном растворе хлористого водорода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mitscher L. A., Suzuki T., Clark G. W., Bathala M. S. — *Heterocycles*, 1976, v. 5, p. 565.
2. Makisumi Y. — *Chem. and Pharmac. Bull.*, 1964, v. 12, № 12, p. 1424.
3. Пат. США 2650227/Timmler H., Andersag H., Breitner S. — С. А., 1955, v. 49, 1820а.
4. Пат. США 2650226/Andersag H., Timmler H. — С. А., 1954, v. 48, 12183с.
5. Makisumi Y. — *Chem. and Pharmac. Bull.*, 1964, v. 12, № 7, p. 789.

6. Гюльбудагян Л. В. — Научные труды ЕГУ, 1956, т. 53(3), с. 57.  
 7. Гюльбудагян Л. В., Геворкян Г. А. — Уч. зап. ЕГУ, 1969, № 2, с. 70.  
 8. Гюльбудагян Л. В., Маркарян Н. А., Дургарян В. Г. — ХГС, 1971, № 12, с. 1681.  
 9. Ван Нгок Хыонг — Синтез и превращения 2-метил-3-(3-замещенных аллил)-4-мер-  
 каптохинолинов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван,  
 ЕГУ, 1977, 7 с.

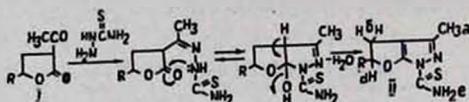
Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 410—411 (1989 г.)

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.294.314.07(088.8)

### РЕЦИКЛИЗАЦИЯ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ 2-АЦЕТИЛБУТАНОЛИДОВ

Нами найдено, что тиосемикарбазоны 2-ацетил-4-замещенных-4-бу-  
 танолидов в присутствии кислых катализаторов подвергаются рецик-  
 лизации с образованием новой гетероциклической системы—1-тиокар-  
 бамоил-3-метил-5-замещенных-4,5-дигидрофуро(2,3-с) пиразолов с высо-  
 кими выходами.



II. R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; III. R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OS<sub>2</sub>

Строение полученных соединений установлено химическими прев-  
 ращениями, а также данными ИК и ПМР спектроскопии. Чистота и  
 индивидуальность проверена методом ТСХ.

*1-Тиокарбамоил-3-метил-5-амил-4,5-дигидрофуро(2,3-с)пиразол (II).*  
 Смесь 14,9 г (0,075 моля) 2-ацетил-4-амил-4-бутанолида, 7,5 г  
 (0,0825 моля) тиосемикарбазида, 75 мл 50% этанола и 0,75 мл ледя-  
 ной уксусной кислоты кипятят на водяной бане около часа. Выпавшие  
 кристаллы отфильтровывают, сушат и промывают эфиром. Выход  
 14,4 г (76%); т.пл. 106—107°. R<sub>f</sub> 0,58, «Silufol UV-254» (спирт:бен-  
 зол:гексан—4:3:10). Найдено, %: С 57,10; Н 7,70; N 16,80; S 12,45.  
 C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS. Вычислено, %: С 56,92; Н 7,51; N 16,60; S 12,65. ИК  
 спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1640 (C=C); 1580 (C=N); 3130 и 3290 (NH<sub>2</sub>);  
 1190 (COC). ПМР спектр, δ, м.д.: 1,95 с (3H, 1CH<sub>3</sub>, a); 2,1 м (2H,  
 1CH<sub>2</sub>, δ); 3,4 м (1H, 1CH, d); 6,6 м.с. (2H, NH<sub>2</sub>, e).

*1-Тиокарбамоил-3-метил-5-бутоксиметил-4,5-дигидрофуро(2,3-с)пи-  
 разол (III)* получен аналогично предыдущему кипячением смеси 3,2 г  
 (0,015 моля) 2-ацетил-4-бутоксиметил-4-бутанолида, 1,5 г (0,0165 моля)  
 тиосемикарбазида, 150 мл 50% этанола и 0,3 мл ледяной уксусной  
 кислоты в течение 20 мин. Выход 3,48 г (86,1%); т.пл. 121—122°.  
 R<sub>f</sub> 0,39 (в той же системе). Найдено, %: С 53,70; Н 7,20; N 15,75;  
 S 11,75. C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 53,53; Н 7,06; N 15,61; S 11,90.