

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Погосян Л. Е., Авакян С. Н. — Коорд. химия, 1977, т. 3, № 7, с. 1039.
2. Азизов М. А., Худайбердиев Э. Х., Алязия М. К. — Коорд. химия, 1981, т. 7, № 8, с. 1209.
3. Авакян С. Н., Айрапетян В. А., Погосян Л. Е., Авакян С. С. — Коорд. химия, 1986, т. 12, № 8, с. 1096.
4. Авакян С. Н., Айрапетян В. А., Авакян С. С., Бабахамян А. В. — Коорд. химия, 1986, т. 12, № 10, с. 1368.
5. Селвуд С. — Магнитохимия, М., 1958, с. 438.
6. Льюис Дж., Уилкин Р. — Современная химия координационных соединений, М., 1963, с. 445.
7. Айвазов Б. Б. — Введение в хроматографию, М., Химия, 1983, с. 102.
8. Липсон Г., Стилл Г. — Интерпретация порошковых рентгенограмм, М., Мир, 1972, с. 210.
9. Климов В. А. — Основные микрометоды анализа органических соединений, М., Химия, 1967.
10. Абрамян А. А., Погосян Л. Е. — Арм. хим., ж., 1966, т. 19, с. 183.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 470—473 (1989 г.)

УДК 547.831.735

СИНТЕЗ 2-АЛКОКСИМЕТИЛ-4-МЕТИЛТИЕНО/2,3-В/ХИНОЛИНОВ

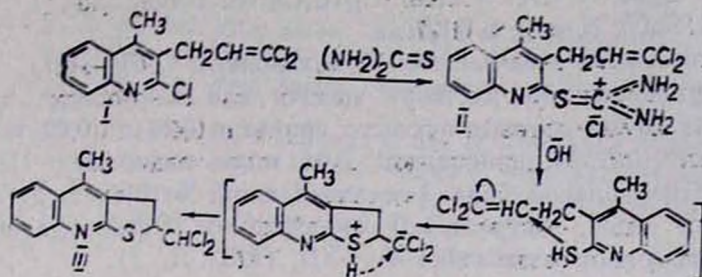
Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНЯН

Ереванский государственный университет

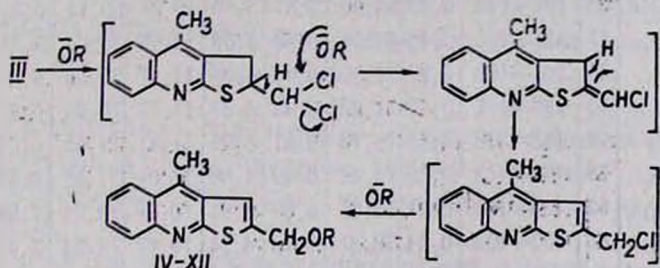
Поступило 27 XI 1987

В литературе описаны синтезы угловых [1, 2] и линейных [3, 4] тиенохинолинов на основе 3-винил- или 3-аллилпроизводных 4- или 2-меркаптохинолинов. Угловые дигидротииенохинолины получены из 3-аллил-4-меркаптохинолинов нагреванием в 40% бромистоводородной кислоте [5]. В некоторых случаях при тиоклайзеновской перегруппировке 4-аллилтиоксохинолинов в качестве основных продуктов получают соответствующие дигидротииено/3,2-с/хинолины [6]. По-видимому, образовавшийся при перегруппировке 3-аллил-4-меркаптохинолин подвергается дальнейшей термической циклизации.

С целью получения тиенохинолинов нами исследована возможность получения 2-меркапто-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолина. Взаимодействием 2-хлор-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолина (I) [7] с тиомочевинной в среде ацетона получен хлористый 2-хинолилтиуроний II, гидролизом которого предполагалось получить в свободном виде 2-меркапто-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолин. Однако вместо этого был получен продукт его циклизации—2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротииено/2,3-в/хинолин. По-видимому, образовавшаяся меркапто-группа, будучи сильным нуклеофилом, атакует β-углеродный атом в дихлораллильной группе с замыканием дигидротииенового цикла.



Интересное превращение происходит при взаимодействии полученного 2-дихлорметилдигидрохинолина (III) с нуклеофилами (OH^- , OR^-). Сначала под действием нуклеофила происходит отщепление хлористого водорода с дальнейшей ароматизацией кольца. Образовавшийся хлорид бензильного типа легко подвергается нуклеофильному замещению второй молекулой нуклеофила, приводящему к 2-окси- (IV) и 2-алокси- (V—XII) метил-4-метилтиено/2,3-в/хинолинам.



Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на спектрометре «Varian», рабочая частота 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).

Хлористый S-β-(3',3'-дихлораллил)-4-метил-2-хинолин/тиуроний (II). Смесь 28,65 г (0,1 моля) соединения I [7] и 9,98 г (0,13 моля) тиомочевины в 100 мл безводного ацетона нагревают на водяной бане 5 ч. После охлаждения полученные желтые кристаллы отфильтровывают и промывают безводным ацетоном. Выход 34,4 г (95%), т. пл. 142—143°. Найдено, %: С 46,51; Н 3,77; Cl 29,06; N 11,62; S 8,89. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 46,34; Н 3,86; Cl 29,37; N 11,59; S 8,83.

2-Дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротиено/2,3-в/хинолин (III). Водный раствор 36,25 г (0,1 моля) тиурониевой соли II подщелачивают до pH 10. Смесь нагревают 1 ч, после чего осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта или четыреххлористого углерода. Выход 24,2 г (85%), т. пл. 116°, R_f 0,47 (бензол-гексан, 3:1). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,75 с (3H, CH_3); 3,75 д (2H, CH_2); 4,67 кв (H, CH); 6,1 д (H, CHCl_2); 7,7—8,1 м (4H, аром.). Найдено, %: С 55,21;

H 3,75; Cl 25,26; N 4,97; S 11,40. C₁₃H₁₁Cl₂NS. Вычислено. %: C 54,93; H 3,87; Cl 25,00; N 4,93; S 11,27.

2-Алкоксиметил-4-метилтиено[2,3-в]хинолины (IV—XII). К 0,02 моля спиртово-водному раствору щелочи или алкоголяту, приготовленному из 30 мл соответствующего спирта и 0,46 г (0,02 моля) металлического натрия, прибавляют 0,01 моля соединения III. Смесь нагревают на водяной бане 2 ч. затем спирт отгоняют, остаток обрабатывают водой, экстрагируют хлороформом. После удаления хлороформа получают соединения IV—XII (табл. 1, 2).

Таблица 1

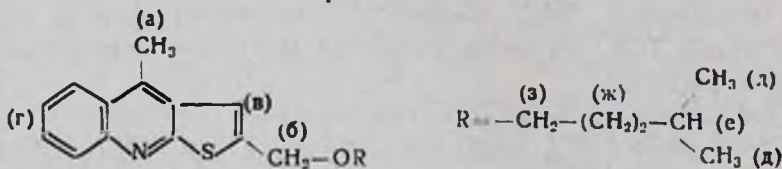
2-Алкоксиметил-4-метилтиено[2,3-в]хинолины (IV—XII)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл. гидрхлоридов	R _f *	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	N	S	C	H	N	S
IV	H	79	177—178	0,42	68,29	4,96	5,97	14,05	68,12	4,80	6,11	13,97
V	CH ₃	83	197—198	0,40	69,00	5,51	5,89	13,31	69,14	5,35	5,76	13,17
VI	C ₂ H ₅	77	185—186	0,48	69,95	5,93	5,59	12,68	70,04	5,84	5,46	12,45
VII	C ₃ H ₇	86	165—166	0,47	70,99	6,34	5,29	11,97	70,85	6,27	5,17	11,81
VIII	<i>i</i> -C ₃ H ₇	80	170—171	0,49	71,02	6,42	5,33	11,73	70,85	6,27	5,17	11,81
IX	C ₄ H ₉	76	115—116	0,52	71,76	6,81	5,08	11,41	71,58	6,67	4,91	11,23
X	<i>l</i> -C ₄ H ₉	78	162—163	0,50	71,47	6,49	4,84	11,04	71,58	6,67	4,91	11,23
XI	C ₆ H ₁₁	82	135—136	0,51	72,05	6,97	4,81	10,89	72,24	7,02	4,68	10,70
XII	<i>l</i> -C ₆ H ₁₁	85	132—133	0,54	72,37	7,13	4,84	10,87	72,24	7,02	4,68	10,70

* ТСХ в системе четыреххлористый углерод — ацетон, 20:1.

Таблица 2

ПМР спектры соединений IV—XII



Соединение	а	б	в	г	д	е	ж	з
IV	2,75 с	4,70 с	7,10 с	7,8—8,0 м	3,80 т	—	—	—
V	3,00 с	4,85 с	7,30 с	7,7—8,3 м	3,65 с	—	—	—
VI	2,80 с	4,71 с	7,20 с	7,7—8,2 м	1,20 т	—	—	3,50 кв
VII	2,78 с	4,57 с	6,95 с	7,6—8,0 м	1,25 т	—	1,60 м	3,76 т
VIII	3,13 с	4,87 с	7,00 с	7,4—8,0 м	1,20 д	4,65 м	—	—
IX	3,15 с	4,50 с	6,97 с	7,6—8,1 м	1,25 т	—	1,60 м	3,76 т
X	3,10 с	4,90 с	7,10 с	7,8—8,4 м	1,25 д	1,60 м	—	3,55 д
XI	2,82 с	4,83 с	7,15 с	7,6—8,0 м	1,25 т	—	1,72 м	3,75 т
XII	3,12 с	4,65 с	7,00 с	7,5—7,8 м	1,22 д	1,59 м	1,81 кв	3,77 т

ЛИТЕРАТУРА

1. Гюльбудагян Л. В., Ван Нгок Хыонг, Дургарян В. Г., Квочко Т. В. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 4, с. 365.
2. Гюльбудагян Л. В., Ван Нгок Хыонг, Дургарян В. Г. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 4, с. 254.
3. Shanmugam P., Kanakarajan K., Soundararajan N. — Synthesis, 1976, № 9, p. 595.
4. GnaraSekaran A., Soundararajan N., Shanmugam P. — Synthesis, 1977, № 9, p. 612.
5. Grundon M. F., James H. J. — Tetrahedron Letters, 1971, № 49, p. 4727.
6. Makisumi Y. — Tetrahedron Letters, 1966, № 51, p. 6399.
7. Алексанян И. Л., Гюльбудагян Л. В. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 3, с. 258.

Армянский химический журнал, т. 42 № 7, стр. 473—477 (1989 г.)

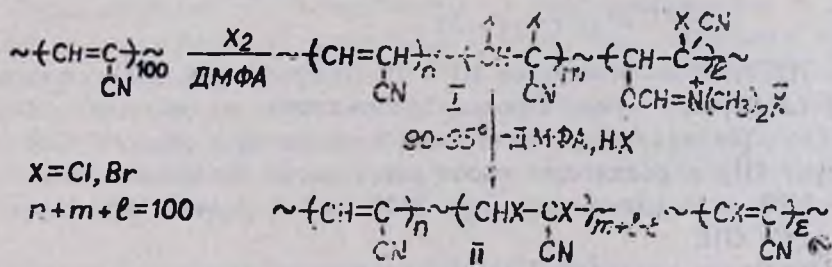
УДК 541.64:542.944

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ГАЛОИДИРОВАНИЕ
ПОЛИВИНИЛЕНЦИАНИДА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

В. А. ПЕТРОСЯН, С. М. МИРЗАХАНЯН и Г. Г. МКРЯН
ОНИЛКП МЛП АрмССР при ПКО им. Ст. Шаумяна, Ереван
Поступило 3 VI 1987

Поливиниленицианид, получаемый дегидрохлорированием поли- α -хлоракрилонитрила [1—2], является ценным объектом для получения модифицированных продуктов, содержащих различные функциональные группы.

Нами в отличие от опубликованного ранее исследования [2] проведено низкотемпературное ($-10 \div -5^\circ$) галоидирование поливиниленицианида в среде диметилформамида (ДМФА). Галоидирование в описанных условиях, аналогично галоидированию олефинов [3] и полимеров диенов [4—7], приводит к образованию продуктов, макромолекулы которых содержат, кроме дигалоидпроизводных, также звенья сопряженного присоединения галогена с участием ДМФА. Ниже приводится схема галоидирования поливиниленицианида в виде полимерного сегмента, состоящего из 100 элементарных звеньев.



Продукт I выделяется в нейтральном по отношению к иммониевым группам осадителе—абсолютном диэтиловом эфире. При нагревании продукта I, в отличие от аналогичных продуктов на основе диеновых полимеров [4], отщепление ДМФА сопровождается выделением галогенводородов с образованием звеньев, содержащих ненасы-