

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCXXIII. REARRANGEMENT-CLEAVAGE OF (ALKEN-2-YL)- (PENTADIEN-1,4-YB)PIPERIDINIUM HALIDS

J. V. GRIGORIAN, A. Zh. GUEVORKIAN, L. A. BABAYAN,
S. T. KOCHARIAN and A. T. BABAYAN

The behaviour of (alken-2-yl)pentadien-1,4-yl) piperidinium halids in aqueous and in aqueous alkaline mediums has been studied. It has been shown that these salts undergo to rearrangement-cleavage in the presence of alkalies.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабалян А. Т., Инджикян М. Г., Багдасарян Г. Б. — ДАН АрмССР, 1962, т. 34, № 2, с. 75.
2. Babayan A. T., Indjikian M. H. — Tetrah., 1964, v. 20, p. 1376.
3. Бабалян А. Т. — ЖОрХ, 1982, т. 18, № 11, с. 2442.
4. Клецкий М. Е., Минкин В. И., Бабалян А. Т. — ЖОрХ, 1987, т. 23, вып. № 10, с. 2054.
5. Бабалян А. Т., Григорян Дж. В., Минасян Р. Б. — ДАН АрмССР, т. 58, № 3, с. 169.
6. Бабалян А. Т., Инджикян М. Г., Багдасарян Г. Б., Давтян Н. М. — ЖОХ, 1964, т. 34, с. 416.
7. Григорян Дж. В., Геворкян А. Ж., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 5, с. 310.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 40—46 (1994 г.)

УДК 547.831.322.298.293.735

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-(3',3'-ДИХЛОРАЛЛИЛ)-2-ГИДРОКСИ-(МЕРКАПТО)ХИНОЛИНОВ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, И. Л. АЛЕКСАНЫАН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

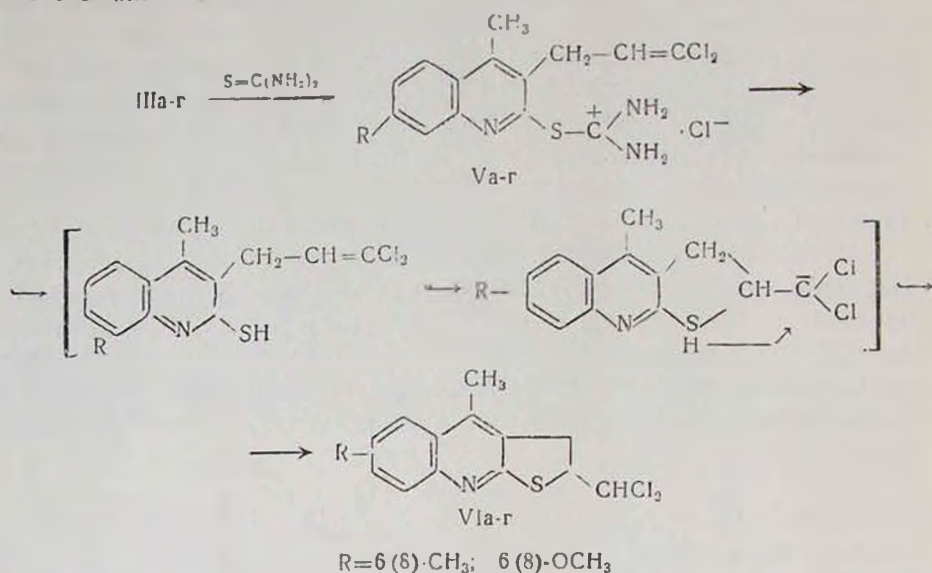
Поступило 5 XI 1993

Гетероциклизацией о(п)-толуидидов и о(п)-анизидидов 3-(3',3'-дихлораллил)ацетоксусной кислоты с серной кислотой получены β-(2-гидрокси-4-метил-3-хинолил)пропионовые кислоты, а нагреванием их с ПФК синтезированы 2-гидрокси-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолины. Последние под действием серной кислоты превращены в те же пропионовые кислоты, а взаимодействием с хлорсоединением фосфора — в 2-хлор-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолины, сернокислотный гидролиз которых также приводят к вышеуказанным пропионовым кислотам. 2-Хлорхинолины взаимодействием с тиомочевной превращены в соответствующие соли S-[3-(3',3'-дихлораллил)-4-метил-2-хинолил]тиуруния, щелочной гидролиз которых приводит к 2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротieno/2,3-в/хинолинам.

Табл. 6, библиограф. ссылки 10.

циклизацией с образованием целевых 2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидро-2,3-в/хинолинов (IV а-г) с выходами 82—87%.

По-видимому, образовавшаяся в результате гидролиза свободная меркапто группа, будучи сильным нуклеофилом, легко атакует β -углеродный атом в дихлораллильной группе с замыканием дигидротиофенового цикла по схеме:



Строение синтезированных соединений установлено на основании физико-химических данных.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на спектрометре «Varian», рабочая частота 60 МГц, в четыреххлористом углероде, в качестве внутреннего стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ (на окиси алюминия II ст. активности, проявитель—пары йода).

Толуидиды и анизидиды α -(3,3-дихлораллил)ацетоуксусной кислоты (Ia-г). К алкоголяту, полученному из 100 мл абс. этилового спирта и 2,3 г (0,1 моля) металлического натрия, прибавляют 0,1 моля о(п)-толуидидов или о(п)-анизидидов [3] ацетоуксусной кислоты. Через 30 мин при перемешивании добавляют 20,7 г (0,1 моля) 1,1,3-трихлорпропена-1 [4] и кипятят на водяной бане 5—6 ч до слабоосновной реакции. Спирт отгоняют, к остатку прибавляют 200 мл воды, отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта или циклогексана (табл. 1).

2-Гидрокси-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолины (IIa-г). Смесь 0,1 моля Ia-г и 50 г ПФК нагревают на водяной бане при 80—90° 10 ч, выливают на лед, нейтрализуют и оставляют на ночь. Осадок отфиль-

гровывают и перекристаллизовывают из спирта (табл. 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640 (>C=O амидн.): 1660 (>C=C<).

2-Хлор-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолины (III а-г). Смесь 0,05 моля II а-г и 50 мл хлорокиси фосфора нагревают на кипящей водяной бане около 4 ч. Под уменьшенным давлением отгоняют избыток хлорокиси фосфора, к остатку прибавляют 100 г толченого льда, оставляют на ночь. После нейтрализации полученный продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта (табл. 3).

Таблица 1

Толуиллы и анизиды α -(3',3'-дихлораллил)анетоуксусной кислоты (Iа-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	Cl	N	Cl
Ia	<i>o</i> -CH ₃	83	91—92	0,60*	4,81	23,49	4,67	23,67
Iб	<i>n</i> -CH ₃	79	85—86	0,53*	4,59	28,91	4,67	23,67
Iв	<i>o</i> -OCH ₃	77	88—89	0,68**	4,58	22,19	4,43	22,47
Iг	<i>n</i> -OCH ₃	79	92—93	0,58**	4,34	22,69	4,43	22,47

ТСХ в системах: * этилацетат—хлороформ, 2:1; ** хлороформ—гексан, 6:1.

Таблица 2

2-Гидрокси-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолины (IIа-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
IIa	6-CH ₃	96	237	0,63*	59,71	4,43	5,03	24,85	59,57	4,61	4,96	25,18
IIб	8-CH ₃	91	202	0,72*	59,39	4,79	4,80	25,31	59,57	4,61	4,96	25,18
IIв	6-OCH ₃	94	212—213	0,55*	56,51	4,22	4,60	23,61	56,38	4,36	4,70	23,83
IIг	8-OCH ₃	90	192—193	0,65**	56,21	4,52	4,57	24,03	56,38	4,36	4,70	23,83

ТСХ в системах: * этилацетат—хлороформ, 2:1; ** этилацетат—хлороформ, 1:1

β -(2-Гидрокси-4-метил-3-хинолил)пропионовые кислоты (IV а-г).

а) Смесь 0,01 моля соединения I а-г и 25 мл 96% серной кислоты нагревают на водяной бане 2 ч, выливают на 50 г толченого льда, отфильтровывают, осадок растворяют в разбавленной щелочи, щелочной раствор отфильтровывают и подкисляют соляной кислотой. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта.

б) К 0,01 моля соединения II а-г прибавляют 20 мл конц. серной кислоты и нагревают при 60° 1 ч. Реакционную смесь обрабатывают аналогично предыдущему опыту.

2-Хлор-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолины (II а-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	Cl	N	Cl
IIa	6-H ₃	89	92—93	0,41*	4,49	35,68	4,66	35,44
IIб	8-CH ₃	88	107—108	0,7**	4,78	35,21	4,60	35,44
IIв	6-OCH ₃	85	144—145	0,53***	4,3	33,79	4,42	33,65
IIг	8-OCH ₃	89	115—116	0,52***	4,60	33,41	4,42	33,65

ТСХ в системах: * бензол-гексан, 1:1; ** бензол-гексан, 1:2; *** хлороформ-гексан 2:1; **** хлороформ-гексан, 1:1.

в) Раствор 0,01 моля соединения III а-г в 20 мл конц. серной кислоты нагревают при 60° 1,5 ч. Реакционную смесь обрабатывают аналогично предыдущему опыту (табл. 4). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640

(>C=O амид.); 1730 (>C=O кисл.); 2700—3000 (ОН кисл.).

Таблица 4

3-(2-Гидрокси-4-метил-3-хинолил)пропеновые кислоты (IV а-г)

Соединение	R	Выход, %			Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
		а	б	в		C	H	N	C	H	N
IVa	6-CH ₃	90	95	84	225	63,39	6,25	5,87	68,57	6,12	5,71
IVб	8-CH ₃	91	94	82	224	63,74	5,97	5,63	68,57	6,12	5,71
IVв	6-OCH ₃	89	92	81	219—220	64,21	5,89	5,19	61,37	5,75	5,36
IVг	8-OCH ₃	82	91	83	204—205	64,50	5,62	5,41	64,37	5,75	5,36

Хлористый S-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метил-2-хинолил/тиурионий (V а-г). Смесь 0,1 моля III а-г и 9,98 г (0,13 моля) тиомочевины в 100 мл сухого ацетона нагревают на водяной бане 5 ч. После охлаждения полученные желтые кристаллы отфильтровывают и промывают безводным ацетоном (табл. 5).

2-Дихлорметил-4-метил-2,3-дигидроциено[2,3-в]хинолины (IV а-г). Водный раствор 0,1 моля V а-г подщелачивают до pH=10. Смесь нагревают 1 ч, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта или четыреххлористого углерода (табл. 6). Спектр ПМР, (CCl₄), ν , м. д. (R=8-CH₃); 2,45 с (3H, CH₃); 2,80 с (3H, CH₃); 3,85 д (2H, CH₂); 4,80 кв (H, CH); 6,30 д (H, CHCl₂); 7,8—8,2 м (3H, аром.); (R=6-OCH₃); 2,75 с (3H, CH₃); 3,75 д (2H, CH₂); 4,00 с (3H, OCH₃); 4,67 кв (H, CH); 6,10 д (H, CHCl₂); 7,7—8,1 м (3H, аром.).

Таблица 5

Хлористый S-(3-(3'-диалкил)ал)-4-метил-2-хинолинтиуроний (Vг)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %					Вычислено, %				
				C	H	N	Cl	S	C	H	N	Cl	S
Va	C-CH ₃	95	150-151	47,68	4,01	11,28	28,64	8,61	47,81	4,25	11,15	28,29	8,50
Vб	8-CH ₃	96	151-152	47,9	4,12	11,07	28,64	8,42	47,11	4,25	11,5	28,29	8,50
Vв	6-OCCH ₃	97	160	16,01	1,91	10,64	26,11	8,41	16,87	1,0	19,70	7,13	3,15
Vг	8-OCCH ₃	94	210	15,72	3,91	10,14	27,37	8,67	15,16	1,08	10,70	7,12	3,15

Таблица 6

2-Дихлорэтил-4-метил-2,3-дигидропи(2,3-п)хинолыны (Vа-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Гликозид, %			Выход моно, %		
					N	Cl	S	N	Cl	S
VIa	6-CH ₃	87	140—141	0,51*	4,88	24,65	10,83	4,70	23,83	10,74
VIб	8-CH ₃	84	95—96	0,08**	4,61	23,63	10,88	4,70	23,83	10,74
VIв	6-OCH ₃	86	133—134	0,45***	4,31	22,88	10,31	4,46	22,61	10,19
VIг	8-OCH ₃	83	15—154	0,42***	4,58	22,46	10,03	4,46	22,61	10,19

*** ТСХ в системах: хлороформ—гексан, 4:1; хлороформ—гексан, 1:2; хлороформ—гексан, 2:1; хлороформ—гексан, 5:1.

Յ-(Յ',Յ'-ԴԻՔԼՈՐԱԼԻԼ)-2-ՀԼԴՐՈՔՍԻ (ՄԵՐԿԱՊՏՈ) ԽԵՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ
ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Լ. Վ. ԳՅՈՒԼՐՈՒԴԱՂՅԱՆ, Ի. Լ. ԱՆՔՍԱՆՅԱՆ և Ս. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Սինթեզված են α -(3',3'-գլիքլորալիլ) ացետոքացախաթթվի օ(ո)-տոլուի-դիդներ և օ(ո)-անիլդիդներ, որոնց ծծմբական թթվում ցիկլացմամբ ստացվել են β -(2-հիդրօքսի-4-մեթիլ-3-խինոլիլ) պրոպիլախաթթվաներ: Վերջիններս առացվել են նաև 2-քլոր-կամ 2-հիդրօքսի-(3',3'-գլիքլորալիլ)-4-մեթիլխինոլինները ծծմբական թթվում առաքացնելով, որոնք իրենց հերթին առացվել են աիդակալված տոլուիդիդները և անիլդիդները ՊՃԻ ցիկլացնելով: Յուրյ է տրված, որ S-[3-(3',3'-գլիքլորալիլ)-4-մեթիլ-2-խինոլիլ] թիուրոնիումային ազդերի հիմնային հիդրոլիզից 2-մերկապտո-3-(3',3'-գլիքլորալիլ)-4-մեթիլ-խինոլինների փոխարեն ստացվել են նրանց ցիկլացման համապատասխան արդյունքներ՝ 2-գլիքլորմեթիլ-4-մեթիլ-2,3-դիհիդրօքսիենո (2,3-Յ) խինոլիններ:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS 3-(3',3'-DICHLOROALLYL)- -2-HYDROXY (MERCAPTO)QUINOLINES

L. V. GYULBUDAGKIAN, I. L. ALEKSANIAN and A. A. AVETISSIAN

o(*n*)-Toluidides and *o*(*n*)-anizidides of α -[3',3'-dichloroallyl]acetoacetic acid have been synthesized and by cyclization of the formers in sulfuric acid the 2-(2-hydroxi-4-methyl-3-quinolyl)propionic acid have been obtained. The later were also obtained by heating 2-chloro or 2-hydroxi-3-(3',3'-dichloroallyl)-4-methylquinolines (which were obtained by PPA cyclization of substituted toluidides and anizidides) in sulfuric acid. It is shown that by alkaline hydrolysis of S-[3',3'-dichloroallyl]-4-methyl-2-quinolyl]thiuronium salts instead of 2-mercapto-3-(3',3'-dichloroallyl)-4-methylquinolines, the results of their cyclization, respectively 2-dichloromethyl-4-methyl-2,3-dihydro-2,3-b/quinolines have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Алексанян И. Л., Гюльбудагян Л. В.—Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 3, с. 258.
2. Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 7, с. 470.
3. Fierz-David, Ziegler — Helv. Chim. Acta, 1928, 11, с. 779, 781.
4. Шахназарян Г. М., Саакян Л. А., Дангян М. Т.—ЖОрХ, 1968, т. 4, № 9, с. 1588.
5. Гюльбудагян Л. В., Ван Нгок Хыонг, Дургарян В. Г., Квочко Т. В.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 4, с. 365.
6. Гюльбудагян Л. В., Ван Нгок Хыонг, Дургарян В. Г.—Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 4, с. 254.
7. Shanmugam P., Kanakaraian K., Soundarajan N. — Synthesis, 1976, № 9, p. 595.
8. Gnarsekaram A., Soundarajan N., Shanmugam P. — Synthesis, 1977, № 9, с. 612.
9. Grondon M. F., James H. J. — Tetrah. Letters, 1971, № 49, p. 4727.
10. Makisumi Y. — Tetrah. Letters, 1966, № 51, p. 6399.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 46—54 (1994 г.)

УДК 547.831.781.785

ГЕТЕРОТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЗ АРИЛАМИДОВ α -(3'-ХЛОРБУТЕН-2-ИЛ)АЦЕТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, И. Л. АЛЕКСАНИЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 XI 1993

Разработан метод синтеза замещенных 2,3-дигидро-4Н-пирано(тиопирано)/2,3-в/хинолинов гетероциклизацией ариламинов α -(3'-хлорбутен-2-ил)ацетоуксусной кислоты.

Табл. 6, библиограф. ссылок 4.

В продолжение исследований по синтезу гетероциклических соединений хинолинового ряда [1—3] в данной работе из *o*(*n*)-толуидидов и