

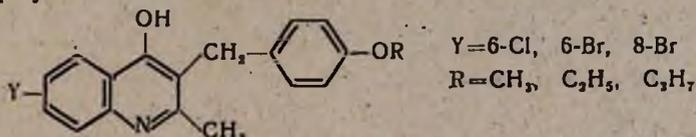
Л. В. Гюльбудагян и Р. В. Карапетян

Новые производные 4-хинальдинола

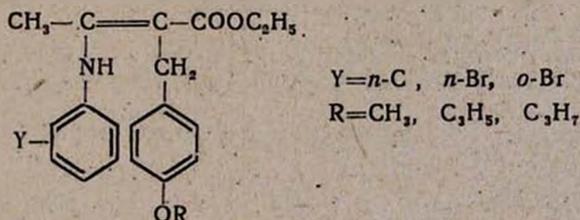
Сообщение VIII. 6- и 8-Галогенопроизводные 3-(*п*-алкоксибензил)-4-хинальдинола

Ранее одним из нас были синтезированы 3-(*п*-метоксибензиловые) и 3-(*п*-этоксибензиловые) производные 4-хинальдинола и 6(8)-метил-4-хинальдинола [1].

Общий интерес представляло и получение 6- и 8-галогенопроизводных 3-(*п*-алкоксибензил)-4-хинальдинолов. В продолжение прежних исследований нами синтезированы указанные хинальдинолы со следующей формулой:



Синтез осуществлен по общему термическому методу Конрада-Лимпах. Взаимодействием *п*- и *о*-хлор- и броманилинов с α -(*п*-алкоксибензил)-ацетоуксусными эфирами получены соответствующие α -(*п*-алкоксибензил)- β -(*п*- и *о*-галогенофениламино)-кротоновые эфиры:



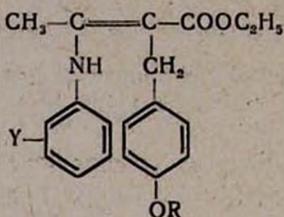
некоторые из которых описываются впервые. Из них три соединения являются кристаллическими веществами, остальные—жидкости, не перегоняющиеся даже под уменьшенным давлением; при высокой температуре происходит внутримолекулярная изомеризация: анил переходит в анилид. Жидкие эфиры ариламинокротоновых кислот были подвергнуты дальнейшей циклизации без предварительной очистки.

Экспериментальная часть

α -(*п*-Алкоксибензил)- β -(*п*- и *о*-галогенофениламино)-кротоновые эфиры. В полулитровую круглодонную колбу, соединенную через вододетелитель с обратным холодильником, помещалось 0,1 моля соответствующего галогеноанилина, 0,1 моля α -(*п*-алкоксибензил)-ацетоуксусного эфира, 100 мл сухого бензола и 1 мл ледяной уксусной кис-

лоты. Смесь кипятилась на водяной бане до накопления в водоотделителе около 1,8 мл воды (обычно на это идет 2—3 часа), после чего бензол отгонялся под уменьшенным давлением (водоструйный насос). Кристаллизующийся при охлаждении остаток перекристаллизовывался

Таблица 1



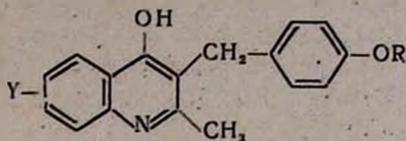
R	Y	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %					
				С		Н		У	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	<i>n</i> -Cl	90,5*	—	—	—	—	—	—	—
CH ₃	<i>n</i> -Br	74,6	94	59,17	59,41	5,53	5,44	19,64	19,77
CH ₃	<i>o</i> -Br	92,3*	—	—	—	—	—	—	—
C ₂ H ₅	<i>n</i> -Cl	87,4*	—	—	—	—	—	—	—
C ₂ H ₅	<i>n</i> -Br	73,2	96	60,12	60,29	5,68	5,74	19,03	19,55
C ₂ H ₅	<i>o</i> -Br	86,7*	—	—	—	—	—	—	—
C ₂ H ₅	<i>n</i> -Br	81,0	98	60,89	61,10	6,38	6,25	18,32	18,49

* Жидкие вещества, которые после отгонки растворителя без очистки были использованы для получения соответствующих хинальдинолов.

из легкого бензина. Некоторые данные о синтезированных кротоновых эфирах приведены в таблице 1.

*3-(*n*-Алкоксибензил)-6- и 8-галогено-4-хинальдинолы.* В полулитровой трехтубусной колбе с механической мешалкой, термометром, доходящим до дна колбы, двумя воздушными холодильниками (верхний конец первого присоединен к верхнему концу обратного водяного холодильника, верхний конец второго, длиной около 30 см, расширен в виде воронки и закрыт пробкой) 100 мл вазелинового масла нагревались на открытом огне до 240°. При сохранении этой температуры прибавлялся из короткого воздушного холодильника в течение 10—15 минут эфир α -(*n*-алкоксибензил)- β -(*n*-или *o*-галогенофениламино)-кротоновой кислоты. Реакционная смесь нагревалась еще 5 минут. После охлаждения смесь отфильтровывалась, осадок промывался бензином (т. кип. до 80°C) и перекристаллизовывался из спирта. Полученные галогенохинальдинолы—белые кристаллические вещества (см. табл. 2).

Таблица 2



R	Y	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %					
				С		Н		Y	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	6-Cl	86,2	286	68,96	68,89	5,27	5,10	11,47	11,32
CH ₃	6-Br	93,6	300	60,57	60,33	4,63	4,47	22,58	22,34
CH ₃	8-Br	87,0	222	60,49	60,33	4,58	4,47	22,51	22,34
C ₂ H ₅	6-Cl	83,3	291	69,85	69,62	5,73	5,49	11,05	10,84
C ₂ H ₅	6-Br	88,4	297	61,23	61,29	5,02	4,84	21,38	21,50
C ₂ H ₅	8-Br	89,8	200	61,48	61,29	5,12	4,84	21,35	21,50
C ₃ H ₇	6-Br	82,4	264	62,03	62,17	5,03	5,18	20,97	20,72

В ы в о д ы

1. Взаимодействием α -(*n*-алкоксибензил)-ацетоуксусных эфиров с *o*- и *n*-галогеноанилинами получены и охарактеризованы эфиры α -(*n*-метокси-, *n*-этокси- и *n*-пропоксибензил)- β -(*o*- и *n*-галогенофениламино)-кродоновых кислот.

2. Нагреванием указанных эфиров в вазелиновом масле до 240—245° получены 6- и 8-галогено-3-(*n*-алкоксибензил)-4-хинальдинолы.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 26 VI 1962

Լ. Վ. Գյուլբուրգյան և Ռ. Վ. Կարապետյան

4-ԽԻՆԱԼԴԻՆՈՒԼԻ ՆՈՐ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

Հաղորդում VIII: 3-(պ-Ալիօքսիբենզիլ)-4-խինալդինոլի 6- և 8-հալոգենածանցյալները

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում մեզնից մեկի կողմից սինթեզվել են 4-խինալդինոլի և 6 (8)-մեթիլ-4-խինալդինոլի 3-(պ-մեթօքսիբենզիլ)- և 3-(պ-էթօքսիբենզիլ)-ածանցյալները: Ընդհանուր հետաքրքրություն է ներկայացնում նաև 3-(պ-ալիօքսիբենզիլ)-4-խինալդինոլների 6- և 8-հալոգենածանցյալների սինթեզը:

Այս հաղորդման մեջ նկարագրվում են 3-(պ-մեթօքսիբենզիլ)- և 3-(պ-էթօքսիբենզիլ)-4-խինալդինոլների 6-Cl, 6-Br և 8-Br ածանցյալները, ինչպես նաև 3-(պ-պրոպօքսի)-6-բրոմ-4-խինալդինոլը:

Նշված միացութիւնների սինթեզը իրականացված է Կոնրադ-Լիմպախի թերմիկ եղանակով, օգտագործելով համապատասխան α -(պ-ալկոքսիբենզիլ)- β -(պ- և օ-հալոգենաֆենիլամինո)-կրոտոնաթթվի էսթերները, որոնցից 4-ը բյուրեղական նյութեր են և ընդթափված են որպէս ալդպիսիք:

Լ Ի Թ Ե Դ Ա Մ Ա

1. Լ. Վ. Գյուլբուդաջյան, Ք. Վ. Կարապետյան, *Изв. АН АрмССР*, ХН 12, 145 (1959).