

УДК 547.833+789

ГАЛОГЕНГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЯ 2-ПРОПАРГІЛОКСИХІНОЛІН-КАРБАЛЬДЕГІДУ

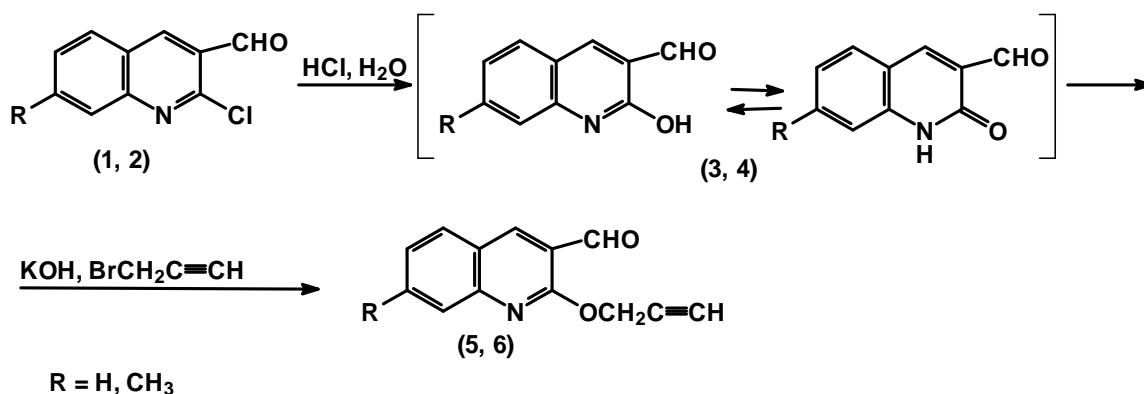
Онисько М.Ю., Гучканюк О.М., Ісак І.І., Лендел В.Г.

Ужгородський національний університет, м.Ужгород, вул. Фединця, 53

В літературі описані реакції галогенгетероциклізації ненасичених етерів та тіоетерів хіноліну [1]. Дані реакції приводять до утворення гетероциклічних систем з окса(тіа)золінієвими циклами. Для продовження цих досліджень вибрано модельну сполуку для галогенгетероциклізації – похідні 2-пропаргілокси-3-формілхіноліну (5, 6).

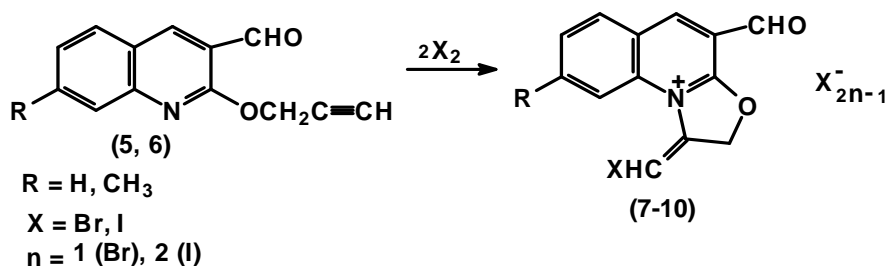
Для синтезу ненасичених субстратів для циклізації як вихідні речовини

використовувалися похідні 3-форміл-2-хлорохіноліну (1, 2), які було піддано кислотному гідролізу 4М розчином хлороводневої кислоти, в результаті чого одержано 3-формілхінолоні-2 (3, 4) [2]. Спиртові розчини хінолонів-2 обробляли у лужному середовищі пропаргілбромідом з утворенням 2-пропаргілокси-3-формілхінолінів (5, 6).



Як електрофільні реагенти використовувалися бром та йод. Галогенгетероциклізацію 2-пропаргілокси-3-формілхінолінів (5, 6) проводили у розчині метилену хлористого та ДМФА протягом 3

годин. Співвідношення субстрату та реагенту – 1:2. На першій стадії, імовірно, галоген приєднується до кратного С-С зв'язку з наступною циклізацією на ендочиклічний атом Нітрогену з утворенням солей (7-10).



Утворені продукти циклізації 7-10 обробляли ацетоном з метою вилучення молекулярного галогену, що було, по даним елементного аналізу, успішним у випадку бромиду. Однак, для йодиду обробка ацетоном ефекту не дала, так як сіль являла собою трийодид.

Склад та будова продуктів гетероциклізації 7-10 доведені елементним аналізом на Нітроген, ПМР-спектроскопією та тонкошаровою хроматографією.

При проведенні тонкошарової хроматографії нами спостерігалось наявність двох речовин, які могли бути моногалогендіама чи тригалогендіама, або геометричними ізомерами. ПМР-спектроскопія довела існування геометричних ізомерів, тобто галогенгетероциклізація проходить не стереоспецифічно. Сполука 10 являє собою суміш E та Z ізомерів у співвідношенні 7:1, що доведено ПМР-спектроскопією. Так в ПМР-спектрі кожний сигнал містить, крім основного сигналу протонів певної групи E-ізомеру, також сигнали протонів меншої інтегральної інтенсивності Z-ізомеру. Перевага E-ізомеру, імовірно, обумовлюється механізмом електрофільного транс-приєднання до кратних карбон-карбонових зв'язків та більшою термодинамічною стійкістю.

Висновки

В результаті проведеного дослідження синтезовано гетероциклічні системи ангулярної та солеподібної будови.

Галогенгетероциклізація 2-пропаргіл-оксихінолін-3-карбальдегідів проходить не стереоспецифічно з утворенням геометричних ізомерів.

Експериментальна частина

2-Гідрокси-7-метил-3-формілхінолін (4). До 2.0 г (0.0097 моль) 7-метил-3-форміл-2-хлорохіноліну додають 70 мл 4M розчину хлороводневої кислоти (34 мл HCl конц і 36

мл води), кип'яють 1 год. Осад фільтрують, сушать, перекристалізують з етанолу, оцтової кислоти. Вихід 1.18 (69.5%). $T_{\text{топл}}=263-265^{\circ}\text{C}$ (оцтова кислота).

7-Метил-2-пропаргілокси-3-формілхінолін (6). До 1.18 г (0.0067 моль) 2-гідрокси-7-метил-3-формілхіноліну додають 0.45 г (0.0080 моль) калій гідроксиду в 42 мл ізопропанолу та 3 мл води і кип'яють 1 год. До отриманого розчину додають 0.96 г (0.008 моль, 0.76 мл) пропаргіл бромистого (80% розчин в толуолі) і кип'яють 2 години. Осад фільтрують, сушать, перекристалізують з етанолу. Вихід 0.86 г (56.95%). $T_{\text{топл}}=215-217^{\circ}\text{C}$ (етанол). %N_{зн} 6.29 C₁₄H₁₁NO₂ %N_{обр} 6.22.

1-[1-Йодометиліден]-8-метил-4-форміл-1,2-дигідрооксазол[3,2-а]-хінолін-10-іній трийодид (10). До 0.35 г (0.0016 моль) 7-метил-2-пропаргілокси-3-формілхіноліну, розчиненого в 10 мл оцтової кислоти, додають 0.81 г (0.0032 моль) йоду, розчиненого в 60 мл оцтової кислоти, і перемішують протягом 5 год. Осад коричневого кольору обробляють ацетоном і діетиловим етером. Вихід 0.65г (56.84%). $T_{\text{топл}}=223-225^{\circ}\text{C}$ (ацетон). %N_{зн} 2.00. C₁₄H₁₁I₄NO₂. %N 1.91. Спектр ПМР (DMSO-d₆ + CCl₄) м.ч.: с 2,73 (3H; CH₃), с 4,39 (1H; =CH), д 5,61 (2H; CH₂), м 7,27 (2H; 5,6-CH_{аром}), д 8,18 (1H; 8-CH_{аром}), д 8,55 (1H; 4-CH_{аром}), с 10,24 (1H; CHO).

Література

1. Ким Д.Г., Сашин А.В., Козловская В.А., Андреева И.Н., Взаимодействие 2-алилокси(тио)-4-метилхинолинов с галогенами. // ХГС. – 1996. - №9. – С.1252-1254.
2. O.Meth-Cohn, B.Narine., V.Tarnowski, P.Hayes, A.Keyzad, A.Versalite. New Synthesis of Quinolines and Related Fused Pyridines. Part 9. Synthetic Application of the 2-Chloroquinoline-3-carbaldehydes // I.C.S. Perkin 1. – 1981. – P.2506-2517.

SYNTHESIS OF PYRAZOLYLQUINOLINE'S DERIVATIVES

Onysko M.Yu., Gutchkanjuk O.M., Isak I.I., Lendel V.G.

Quinoline-halkones, as substrates for reaction with binucleophilic reagents, had been synthesised. The reaction between quinoline-halkone and binucleophilic reagent (phenylhydrazine) had been down – as result, the pyrazolic cycle has been received.