

УДК 547.831.88

## СИНТЕЗ ТА АЛКІЛУВАННЯ 3-ФОРМІЛХІНОЛІН-2-СЕЛЕНОНА

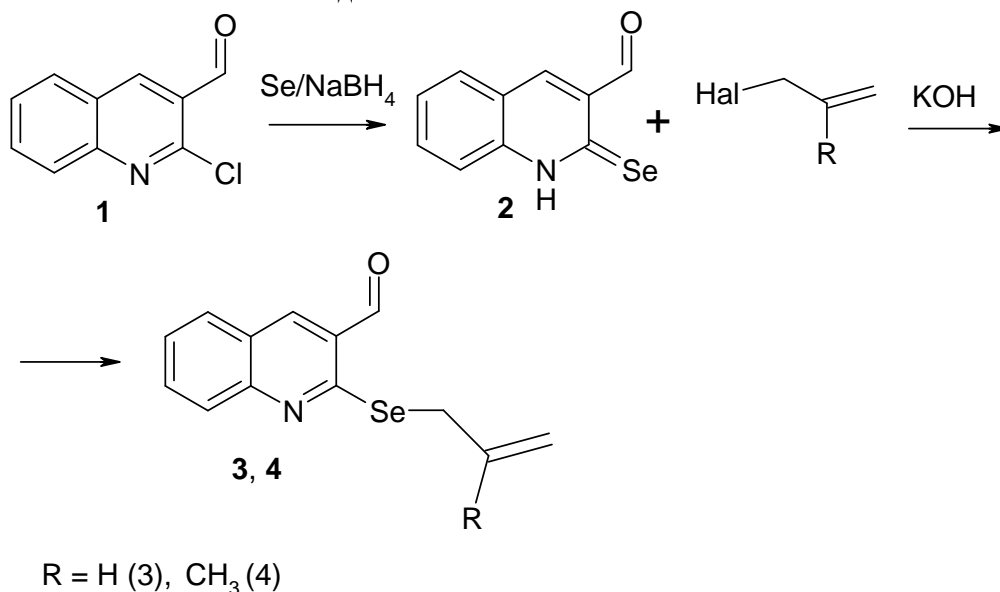
Філак І.О., Онисько М.Ю., Лендєл В.Г.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул О. Фединця 53/1

Похідні хіноліну є біологічно і фізіологічно активні речовини [1]. Певний інтерес представляють 3-форміл-2-хлорозаміщенні хіноліни, які можуть бути використані для подальшої функціоналізації та гетероциклізації. Особливо перспективні селенорганічні сполуки, що містять хінолінове ядро [2], тому введення алкілселену до хінолінової структури може сприяти появі нових біологічних активностей.

Раніше в літературі описувалось алкілювання ненасиченими галогенпохідними

3-формілхінолін-2-тіон(он)у в лужному середовищі з подальшою гетероциклізацією [3-5]. З метою отримання нових елементарних сполук нами проведено алкілювання в лужному середовищі алілом бромистим і металілом хлористим 3-формілхінолін-2-селенона **2**, отриманого з 2-хлоро-3-формілхіноліна **1** дією селена і боргідрида натрія в етанолі, та доведено регіоспецифічний характер алкілювання.



Будова селенону **2** доведена спектром ПМР. Особливо інформативним в спектрі ПМР (див.рис.1.) є сигнал протону селеноамідної групи, який проявляється у вигляді синглету в слабкій області при 14.65 м.ч., що разом з сигналами протонів бензенового -

кільця та альдегідної групи свідчить про утворення селену. Наявність селену підтверджується якісною реакцією, а склад селенону доведений елементарним аналізом на Нітроген.

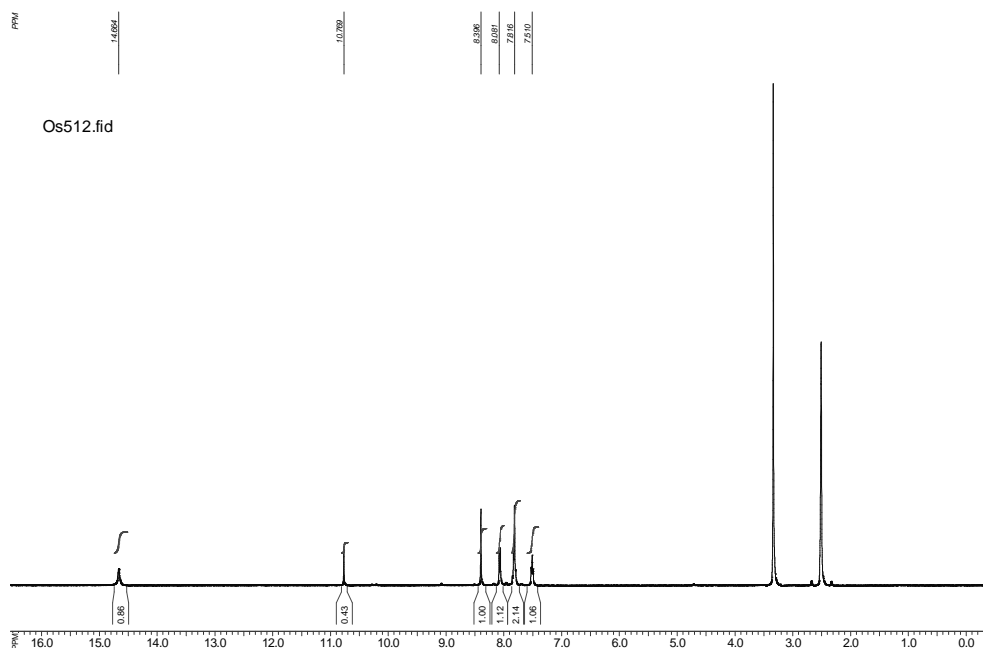


Рис. 1. Спектр ПМР 3-формілхінолін–2-селенон (2)

Селенід **3** одержали реакцією селенону **2** з алілбромідом в етилаті натрію з виходом 56%. Будову селеніду **3** доведено спектром ПМР (див.рис.2), де сигнал протонів алільного фрагменту проявляється у вигляді му-

льтиплету протону метінової групи при 6,09 м.ч., двох дублетів метиленої групи при 5,34 м.ч. і 5,03 м.ч. відповідно та дублету - метилентіогрупи при 3,95м.ч.

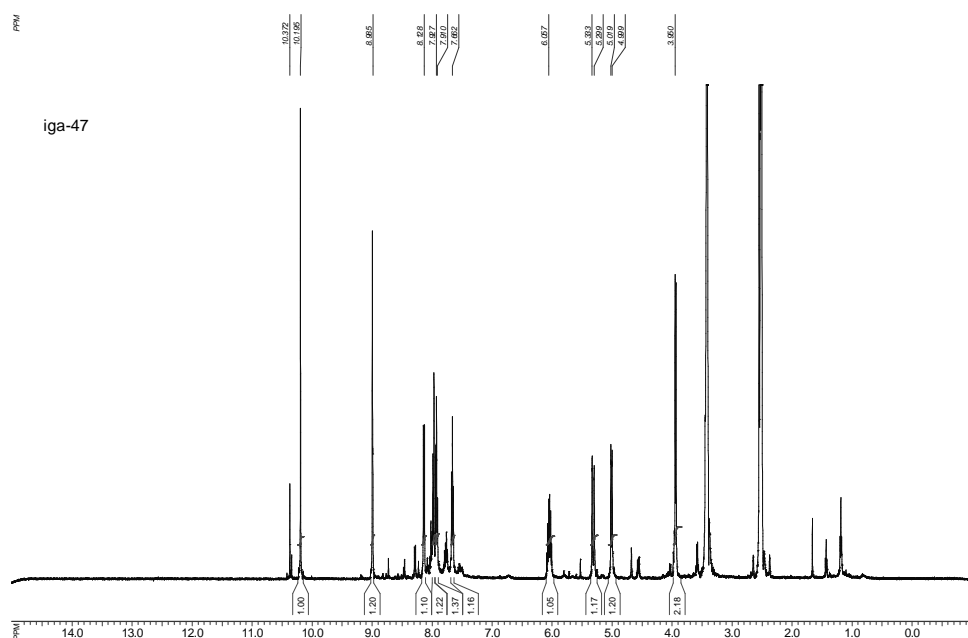


Рис. 2. Спектр ПМР 2-алілселено-3-формілхінолін (3)

Селенід **3** є цікавим об'єктом при - проведенні селеногалогенування, в результаті чого очікується утворення диселеназинового

циклу.

Селенід **4** одержали реакцією селенону **2** з металілом хлористим в етилаті натрію з

виходом 62%. Будову селеніду **4** доведена спектром ПМР (див.рис.3), де сигнал протонів металільного фрагменту проявляються синглетом протонів метильної групи при 1.83

м.ч., дублетом протонів метилентіо-групи при 4.04 м.ч. та двома синглетами протонів метиленової групи при 4.83 та 5.11 м.ч.

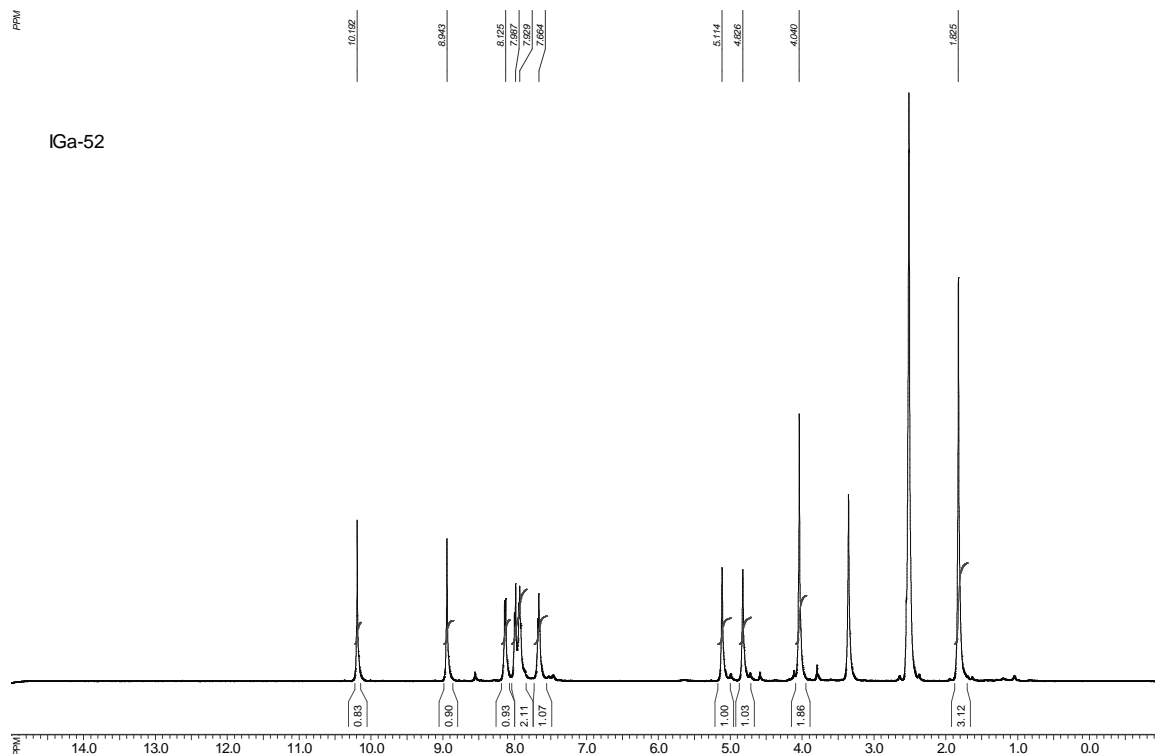


Рис. 3. Спектр ПМР 2-металіселено-3-формілхінолін (**4**)

Таким чином, синтезовано нові селеніди хіноліну, що містять ненасичений алкільний фрагмент та можуть бути використані для електрофільної гетеро циклізації.

#### Експериментальна частина

Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  записували на спектрометрі Varian VXR-400 з робочою частотою 399.95, МГц. Хімічні зсуви наведені відносно внутрішніх стандартів ТМС. 2-Хлоро-3-формілхінолін синтезовано за методикою [6]. **3-Формілхінолін-2-селенон (2)**. До водного розчину 2.3 г (0.061 моль) боргїдриду Na та 2.3 г (0.03 моль) розтертого Se додають при перемішуванні розчин 80 мл етанолу та 4,5 г (0.024 моль) 3-форміл-2-хлорохіноліну. Реакційну суміш кип'яють 1 годину і виливають в 100 мл суміші лід-вода. До розчину додають 4 н HCl до нейтрального середовища. Червоний осад фільтрують і сушать на повітрі. Перекристалізують із етанолу. -

Вихід 2,93 г (65%). Ттопл 255°C (етанол). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. ч.: т 7.51 (1H; 6-CH), м 7.81 (2H; 5,7-CH), д 8.08 (1H; 8-CH), с 8.30 (1H; 4-CH), с 10.70 (1H; CHO), с 14.00 (1H; NH).

**2-Алілселено-3-формілхінолін (3)**. До 0.75 г (0.0032 моль) 2-селено-3-формілхіноліну, розчиненого в 20 мл етанолу, додають 0.09 г (0.0038 моль) Na, розчиненого в 9 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , та 0.34 мл (0.460 г; 0.0038 моль) - алілу бромистого. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 5 год, осад фільтрують і перекристалізують із етанолу. Вихід 0.42г (56%). Ттопл 52-54°C (етанол).  $R_f=0,82$  (н-Гексан : діетиловий ефір = 2:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (J, Гц): д 3.94 (2H;  $\text{SCH}_2$ ), д 5.02 (1H;  $=\text{CH}_2$ ), д 5.32 (1H;  $=\text{CH}_2$ ), м 6.06 (1H;  $=\text{CH}$ ), т 7.66 (1H; 6-CH), м 7.95 (2H; 5,7-CH), д 8.11 (1H; 5-CH), с 8.93 (1H; 4-CH), с 10.18 (1H; CHO).

**2-Металіселено-3-формілхінолін (4).** До 0.75 г (0.0032 моль) 2-селено-3-формілхіноліну, розчиненого в 20 мл етанолу, додають 0.09 г (0.0038 моль) Na, розчиненого в 9 мл  $C_2H_5OH$ , та 0.41 мл (0.344 г; 0.0038 моль) 90%-го розчину металілу хлористого. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 1,5 год, осад фільтрують і перекристалізують із етанолу. - Вихід 0.465г (62%). Ттопл  $78^{\circ}C$  (етанол). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): с 1.83 (1H;  $CH_3$ ), д 4.04 (2H;  $SCH_2$ ), с 4.83 (1H;  $=CH_2$ ), с 5.11 (1H;  $=CH_2$ ), т 7.86 (1H; 6-CH), м 7.94 (2H; 5,7-CH), д 8.13 (1H; 5-CH), с 8.94 (1H; 4-CH), с 10,19 (1H; CHO).

#### Література

1. Afonso A., Weinstein J & Jay, US 5378694, 1995.

2. W.D. Kingsbury, J.C. Boehm, D.R. Jakas, K.G. Holden, J. Med. Chem., 34, 98 (1991).

3. М.Ю.Онисько, В.Г.Лендел. Галогенгетероциклізація 2-аллил(пропаргил)оксихинолін-3-карбальдегідів //ХГС.-2007.- №8 . — С. 1204—1208

4. М.Ю.Онисько, В.Г.Лендел. Галогенгетероциклізація 2-металлил(пропаргил)тиохинолін-3-карбальдегідів //ХГС.-2009.- №7 . — С. 1072—1075.

5. 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.

6. O.Meth-Cohn, B.Narine., B.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 AND ALLKILATION OF 3-FORMIL QUINOLINE-2-SELENON

**Filak I.O., Onysko M.Yu., Lendel V.G.**

2-allyl(metallyl)quinolin-3-carbaldehyde had been synthesized and allkilation of them had been studied.