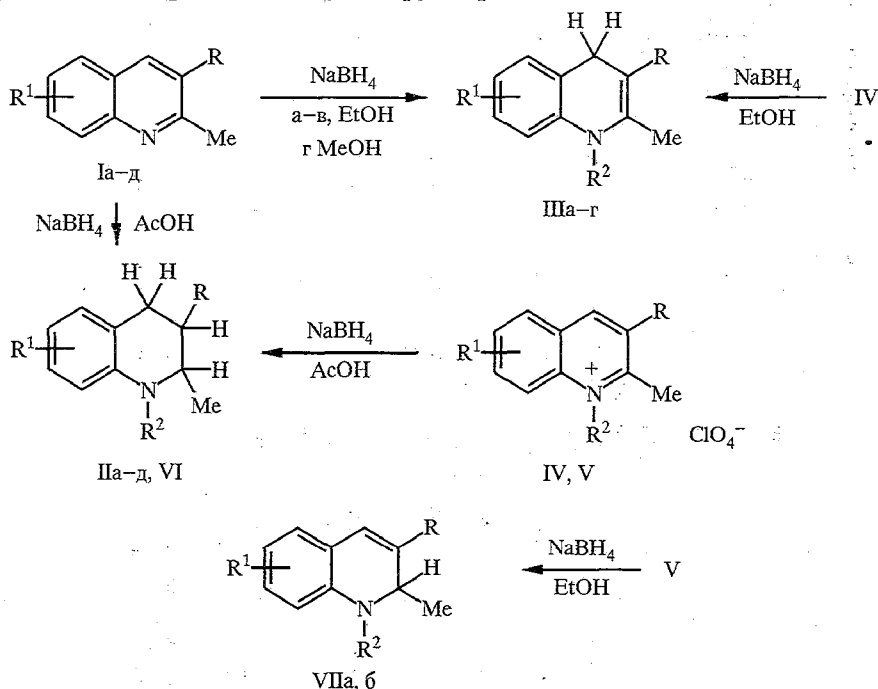


А. Соболев, Б. Виганте, Я. Озолс, Г. Дубурс

ВОССТАНОВЛЕНИЕ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-МЕТИЛХИНОЛИНОВ БОРГИДРИДОМ НАТРИЯ

Восстановлением эфиров 2-метилхинолин-3-карбоновых кислот и их перхлоратов боргидридом натрия в спиртах получены эфиры 1,4-дигидро-2-метилхинолин-3-карбоновых кислот, в случае перхлората 1,2-диметил-3-этоксикарбонил-7-метоксихинолиния образуются производные 1,2-дигидрохинолина. Восстановлением эфиров 2-метилхинолин-3-карбоновых кислот, перхлората 1,2-диметил-3-этоксикарбонил-7-метоксихинолиния и 3-ацетил-2-метилхинолина боргидридом натрия в уксусной кислоте получены эфиры 1,2-диметил- и 2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-3-карбоновых кислот и 3-ацетил-2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин.

1,4-Дигидрохинолины (1,4-ДГХ) изучены весьма мало [1—3], хотя они являются близкими структурными аналогами 1,4-дигидропиридинов, приобретших практическое значение как коронарорасширяющие средства, радиопротекторы и антиоксиданты. В предыдущей работе [4] нами было установлено, что 2-метил-4-фенилхинолины, содержащие электрооакцепторные группировки в положении 3, восстанавливаются до 1,2-дигидрохинолинов и только введение столь сильного электрооакцепторного заместителя, как нитрогруппа, в 2-метил-4-фенилхинолины позволяет восстановить их до 1,4-ДГХ. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование восстановления незамещенных в положении 4 2-метилхинолинов, содержащих электрооакцепторные группировки в положении 3.



I—III a R = CO₂Et, R¹ = H, б R = CO₂Et, R¹ = 6-Cl, в R = CO₂Et, R¹ = 7-OMe, г R = CO₂Me, R¹ = 6-Cl, д R = COMe, R¹ = H; II, III R² = H; IV R = CO₂Et, R¹ = 7-OMe, R² = H; V, VI, VII R¹ = 7-OMe, R² = Me; V, VI R = CO₂Et; VII a R = CO₂Et, б R = CO₂H

Характеристики синтезированных тетрагидрохинолинов Па—д и VI

Соединение	Брутто-формула	Т _{пл} , °С	ИК спектр, см ⁻¹	Масс-спектр, m/z (M ⁺)	Спектр ПМР (ДМСО-D ₆), δ, м. д.							Выход, %
					2-CH ₃ д, 3Н (J = 7 Гц)	CO ₂ CH ₂ CH ₃ т, 3Н (J = 7 Гц)	4-CH ₂ и 3-CH, 3Н	2-CH м, 1Н	CO ₂ CH ₂ CH ₃ к, 2Н (J = 8 Гц)	N—H д, 1Н (J = 3 Гц)	аром. протоны	
Па	C ₁₃ H ₁₇ NO ₂	желтое масло	1510, 1610, 1740, 3400		0,96	1,18	2,78 уш. с	3,67	4,06	5,76	6,2...6,5 (м, 2Н), 6,6...6,9 (м, 2Н)	33
Пб	C ₁₃ H ₁₆ ClNO ₂	70...72	1510, 1610, 1720, 3400		0,98	1,16	2,78 уш. с	3,64	4,06	5,95	6,40 (д, J = 9 Гц, 1Н), 6,7...7,0 (м, 2Н)	52
Пв*	C ₁₄ H ₁₉ NO ₃	49	1630, 1720, 3380	249	0,98	1,15	2,73 уш. с	3,64	4,06	5,78	5,9...6,1 (м, 2Н), 6,6...6,8 (м, 1Н)	32
Пг* ²	C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₂	86...89	1500, 1610, 1730, 3400		1,02	—	2,80 уш. с	3,71	—	6,02	6,44 (д, J = 8 Гц, 1Н), 6,7...7,0 (м, 2Н)	50
Пд* ³	C ₁₂ H ₁₅ NO	93...94	1500, 1580, 1610, 1700, 3380	189	0,91	—	2,62...2,95 м	3,84	—	5,88	6,3...7,0 (м, 4Н)	37
VI* ⁴	C ₁₅ H ₂₁ NO ₃	желтое масло	1510, 1580, 1620, 1700, 1740	263	0,87	1,22	2,7...3,0 м	3,75	4,13	—	6,0...6,3 (м, 2Н), 6,88 (д, J = 9 Гц, 1Н)	91

* Сигнал группы 7-ОСН₃ проявляется в виде синглета при 3,58 (Пв) и 3,66 (VI) м. д.*² Сигнал группы 3-СООСН₃ проявляется в виде синглета при 3,60 м. д.*³ Сигнал группы 3-СОСН₃ проявляется в виде синглета при 2,17 м. д.*⁴ Сигнал группы N—СН₃ проявляется в виде синглета при 2,84 м. д.

Пб ЯМР 13С: 13,9 (—COOCH₂CH₃), 17,4 (—CH₃), 25,2 (C(4)), 41,1 (C(3)), 46,4 (C(2)), 59,9 (—COOCH₂CH₃), 115,0 (C(5)), 119,0 (C(4a)), 120,0 (C(6)), 126,3 (C(7)), 128,4 (C(8)), 142,81 (C(8a)), 172,2 (—COOEt);
 Пб ПМР (360 МГц): 1,00 (3Н, д, J = 6,5 Гц, 2-CH₃), 1,19 (3Н, т, J = 7,0 Гц, —COOCH₂CH₃), 2,7...2,9 (3Н, м; 4-CH₂ + 3-CH), 3,69 (1Н, м, 2-CH), 4,10 (2Н, м, —COOCH₂CH₃), 6,02 (1Н, м, NH), 6,47 (1Н, д, J = 8,5 Гц, 8-CH), 6,87 (Н, д, д, J = 8,5, 2,8 Гц, 7-CH), 6,95 (1Н, д, J = 2,8 Гц, 5-CH).

Основным методом получения 1,4-ДГХ является восстановление хинолинов мягкими нуклеофильными реагентами, такими, как боргидрид натрия [1, 4, 5], или гидрированием соответствующих солей хинолина [1, 6, 7]. Определяющим условием восстановления хинолинов комплексными гидридами металлов именно до 1,4-дигидропроизводных является наличие сильной электроноакцепторной группы в положении 3 [1], при этом присутствие заместителей в положениях 2 и 4 исключает способность хинолинов к восстановлению в этаноле, а в алифатических карбоновых кислотах изменяет направление восстановления до 1,2-дигидроизомеров [4].

Для определения зависимости восстановления замещенных 2-метилхинолинов от влияния заместителей в положениях 3, 4, 5, 6 и растворителя было проведено восстановление хинолинов Ia—д в спиртах и уксусной кислоте.

Нами установлено, что эфиры 2-метилхинолин-3-карбоновых кислот Ia—г и 3-ацетил-2-метилхинолин Id восстанавливаются боргидридом натрия в уксусной кислоте до 1,2,3,4-тетрагидрохинолинов (ТГХ) Па—д. В реакционной смеси хроматографически методами ТСХ и ВЭЖХ обнаружены нестабильные промежуточные 1,2-дигидропроизводные VIII, которых не удалось выделить из реакционной смеси. По-видимому, наряду с дальнейшим восстановлением 1,2-ДГХ до 1,2,3,4-ТГХ [1] нестабильные 1,2-дигидросоединения могут диспропорционироваться на хинолины и тетрагидрохинолины [8]. Так, при восстановлении хинолина Id эквимолярным количеством боргидрида натрия в данных условиях главным продуктом восстановления являлся ТГХ Пд (хинолин Id 39%, тетрагидрохинолин Пд 45%, 1,2-ДГХ VIII 10%, по данным ВЭЖХ).

Структура промежуточно образовавшихся нестабильных 1,2-ДГХ подтверждена электронными спектрами поглощения в видимой области спектра (405 и 450 нм при восстановлении хинолинов Ib и Id соответственно), которые согласуются с электронными спектрами поглощения этилового эфира 1,2-дигидро-2-метил-4-фенилхинолин-3-карбоновой кислоты [4].

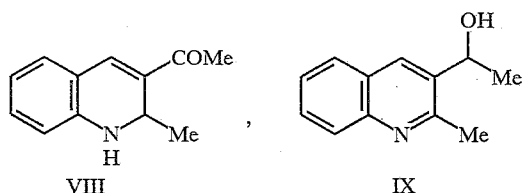
1,2,3,4-Тетрагидрохинолины Па—д образуются из всех хинолинов Ia—д со средними выходами. Электронные спектры поглощения тетрагидрохинолинов Па—д имеют три характерные полосы поглощения в районах ~205...210 нм, ~250...260 нм и в районе ~300...310 нм, что хорошо соответствует длинноволновому поглощению 1,2,3,4-тетрагидропиридинов [9]. По сравнению с 1,4- и 1,2-ДГХ, которые поглощают при λ_{\max} 335 и 400 нм [2, 4], длинноволновая полоса поглощения у 1,2,3,4-тетрагидрохинолинов Па—д сильно сдвинута гипсохромно, как и ожидалось, по причине отсутствия сопряжения. В ИК спектрах синтезированных 1,2,3,4-ТГХ Па—д наблюдается поглощение при 1740 (C=O), что указывает на отсутствие сопряжения карбонильной группы с C=C связью, и при 3440 см^{-1} (NH). Структура синтезированных тетрагидрохинолинов Па—д подтверждена спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C (табл. 1).

В отличие от восстановления хинолинов Ia—д в уксусной кислоте, восстановление этиловых эфиров 2-метилхинолин-3-карбоновых кислот Ia—в в этаноле и метилового эфира 2-метилхинолин-3-карбоновой кислоты Ig в метаноле приводит к 1,4-ДГХ IIIa—г. С высоким выходом восстанавливается только хинолин Ib. Восстановление хинолинов Ia, в, г проходит частично, что затрудняет их выделение из реакционной смеси (выходы не превышают 40%). (Все операции по выделению 1,4-ДГХ IIIa—г проводятся в один день во избежание окисления.) 4-Фенилпроизводное соединения Ia не восстанавливается боргидридом натрия даже при продолжительном кипячении в этаноле [4]. При восстановлении 3-ацетил-2-метилхинолина Id в данных условиях 1,4-дигидропроизводное не образуется, восстанавливается только ацетильная группа и получается соответствующий спирт IX с выходом 71%.

Характеристики синтезированных 1,4-дигидрохинолинов IIIa—г и 1,2-дигидрохинолинов VIIa,б

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}, ^\circ C$	ИК спектр, cm^{-1}	Масс-спектр, $m/z (M^+)$	Спектр ПМР (DMSO-D ₆), δ , м. д.						Выход, %
					CO ₂ CH ₂ CH ₃ т, 3H ($J = 7$ Гц)	2-CH ₃ , 3H	4-CH ₂ , с, 2H	CO ₂ CH ₂ CH ₃ к, 2H ($J = 8$ Гц)	аром. протоны	N—H, уш. с, 1H (N—CH ₃ , с, 3H)	
IIIa	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂	116...118	1500, 1530, 1600, 1620, 1640, 3340	—	1,20	2,20 (с)	3,62	4,04	6,6...7,2 (м, 4H)	8,69	20
IIIб	C ₁₃ H ₁₄ ClNO ₂	168...170	1500, 1520, 1600, 1620, 1640, 3330	251	1,20	2,20 (с)	3,60	4,00	6,6...6,8 (м, 1H), 6,9...7,1 (м, 2H)	8,76	87
IIIв* ²	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃	132...134	1530, 1620, 1640, 3340	—	1,20	2,20 (с)	3,53	4,02	6,2...6,5 (м, 2H), 6,87 (д, $J = 9$ Гц, 1H)	8,62	33
IIIг* ³	C ₁₂ H ₁₂ ClNO ₂	156...158	—	—	—	2,20 (с)	3,64	—	6,6...6,8 (м, 1H), 6,9...7,1 (м, 2H)	8,80	37
VIIa* ²	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃	желтое масло	1510, 1560, 1610, 1640, 1700	261	1,24	1,00 (д, $J = 6$ Гц)	—	4,18	6,06...6,3 (м, 2H), 7,11 (д, $J = 8$ Гц, 1H)	(2,88)	46
VIIб* ²	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃	150...152	—	233	—	1,00 (д, $J = 6$ Гц)	—	—	6,0...6,3 (м, 2H), 7,06 (д, $J = 9$ Гц, 1H)	(2,88)	19

* Сигнал протона группы 3-COON (VIIб) проявляется в виде уширенного синглета при 12,18 м. д, сигнал 2-H — при 4,40 (к, $J = 6$ Гц) (VIIa), 4,34 (к, $J = 6$ Гц) м. д (VIIб), сигнал 4H — при 7,31 м. д. (с) (VIIa), 7,29 (с) (VIIб).
² Сигнал группы 7-OSCH₃ проявляется в виде синглета при 3,64 м. д. (IIIa), 3,76 (VIIa), 3,76 (VIIб).
³ Сигнал группы 3-COOSCH₃ проявляется в виде синглета при 3,60 м. д.
 IIIб УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 205,4 (4,643), 228 нм (4,23), 342 (4,24).



Электронные спектры поглощения 1,4-ДГХ IIIa—г имеют две характеристические полосы поглощения: $\sim 205\text{--}210$ и $\sim 340\text{--}345$ нм, что согласуется с электронными спектрами поглощения 2-незамещенного этилового эфира 1,4-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (λ_{max} 338 нм) [2] и этилового эфира 1,4-дигидро-2-метил-4-фенилхинолин-3-карбоновой кислоты (λ_{max} 334 нм) [10]. Аналогичный батохромный сдвиг наблюдается и в дигидропиридинах при переходе от 4-фенил к 4-незамещенным 1,4-дигидропиридинам [11].

Данные ПМР и ИК спектров для соединений IIIa—г, а также масс-спектрометрии для соединения IIIб подтверждают указанную структуру (табл. 2).

Нами установлено, что при восстановлении перхлоратов хинолиния IV и N-метилхинолиния V боргидридом натрия в уксусной кислоте образуются тетрагидрохинолины IIв и VI. Восстановление перхлората IV происходит легче и с более высоким выходом, по сравнению с соответствующим хинолином IV, а восстановление перхлората N-метилхинолиния V — с почти количественным выходом, так как кватернизация атома азота повышает электрофильность пиридинового кольца.

Восстановление перхлоратов хинолиния IV и N-метилхинолиния V боргидридом натрия в этаноле имеет отличия от восстановления этих перхлоратов в уксусной кислоте. Ранее нами [4] было установлено, что при восстановлении солей 3-замещенных-2-метил-4-фенилхинолиния в смеси ацетонитрила и метанола образуются 1,2-ДГХ, а из соли 2-метил-3-нитро-4-фенилхинолиния боргидридом натрия в пиридине с почти количественным выходом получен 1,4-ДГХ [12]. Перхлораты, содержащие менее электроноакцепторные группировки, не восстанавливаются в этих условиях [4].

Восстановление перхлората IV в этаноле имеет такое же направление, что и восстановление соответствующего ему хинолина IV до 1,4-ДГХ IIIв, но проходит более легко. Это существенно отличается от восстановления перхлоратов 2-метил-4-фенилхинолиния, содержащих электроноакцепторные группировки в положении 3, не восстанавливающиеся в аналогичных условиях (в этаноле) [4].

Перхлорат N-метилхинолиния V в отличие от соединения IV восстанавливается до 1,2-дигидропроизводного VIIa подобно перхлоратам 3-замещенных 1,2-диметил-4-фенилхинолиния [4]. Наблюдается также частичный гидролиз этоксикарбонильной группы до карбоксильной под действием щелочной среды — до кислоты VIIв. Для разделения продуктов восстановления также применялась препаративная ТСХ. В отдельном опыте показано, что гидролиз соединения VIIa происходит легко, согласуясь со свойствами 1,2,6-триметил-3,5-диэтоксикарбонил-4-фенил-1,2-дигидропиридина [13].

Итак, установлено, что эфиры 2-метилхинолин-3-карбоновых кислот восстанавливаются боргидридом натрия в этаноле труднее не замещенных в положении 2 и 4 хинолинов [1] с образованием 1,4-ДГХ вследствие как электронных, так и стерических затруднений метильной группы. Полученные 1,4-ДГХ являются менее стабильными соединениями, нежели 2-незамещенные 1,4-ДГХ по названным выше причинам. Введение фенильного заместителя в положение 4 в 2-метилхинолины, содержащие электроноакцепторные группировки в положении 3, приводит к тому, что такие соединения не восстанавливаются боргидридом натрия в спирте [4].

В уксусной кислоте эфиры 2-метилхинолин-3-карбоновых кислот и 3-ацетил-2-метилхинолин восстанавливаются боргидридом натрия с образованием 1,2,3,4-тетрагидропроизводных. Первичными продуктами восстановления вследствие протонирования хинолинов уксусной кислотой являются нестабильные 1,2-ДГХ, которые далее восстанавливаются или диспропорционируются до 1,2,3,4-ТГХ. Это существенно отличается от восстановления 4-фенил-3-замещенных 2-метилхинолинов, где основными продуктами восстановления являются N-этил-1,2-дигидрохинолины [4]. Наличие фенильной группировки в положении 4 определяет более высокую стабильность 1,2-ДГХ и стерически препятствует дальнейшему восстановлению первоначально образовавшегося 1,2-ДГХ до 1,2,3,4-ТГХ.

Четвертичные соли N-метилхинолиния восстанавливаются в этаноле преимущественно до 1,2-ДГХ, как и ожидалось, вследствие того, что кватернизация атома азота повышает электрофильность пиридинового кольца в положении 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре Perkin-Elmer 580B в виде суспензии в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе Bruker WH-90 (90 МГц) или Bruker WM-360 (360 МГц) в DMSO-D₆; внутренний стандарт TMS. УФ спектры получены на спектрофотометре Specord M-40 Carl Zeiss/Jena (в этаноле). Масс-спектры получены на приборе AEI MS-50. Контроль за протеканием реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли на пластинках Silufol UV-254, система растворителей: хлороформ—гексан—ацетон, 9 : 7 : 1. Анализы ВЭЖХ были проведены на колонке Exsil OH 5 μ m 150 \times 4,6 мм (SGE, Australia), система растворителей гексан—хлороформ—изопропанол, 10 : 4 : 1; детектор УФ-254. Препаративную хроматографию проводили на пластинках размером 220 \times 260 мм при толщине незакрепленного слоя силикагеля Silpearl UV-254 2...3 мм. Исходные хинолины Ia—г получены конденсацией соответственно замещенных анилинов с производными β -кетокислот в условиях реакции Вильсмайера—Хака [14, 15], хинолин Id — конденсацией 2-аминобензальдегида и ацетилацетона в условиях синтеза Фридландера [16].

Данные элементного анализа синтезированных соединений на C, H, N, Cl соответствуют вычисленным.

Восстановление 3-замещенных 2-метилхинолинов (Ia—д) в уксусной кислоте. Растворяют 2,5 ммоль соответствующего хинолина Ia—д в 25 мл ледяной уксусной кислоты и пропускают аргон в течение получаса. Порциями за 10 мин добавляют 0,57 г (15 ммоль) боргидрида натрия, выдерживают при комнатной температуре 3 ч под аргоном. Реакционную смесь выливают в 50 мл воды, экстрагируют хлороформом 3 раза по 50 мл, сушат безводным сульфатом магния. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 5 мл хлороформа и препаративно хроматографируют на пластинке в системе растворителей хлороформ—гексан—ацетон, 9 : 7 : 1. Пластинку проявляют в УФ свете и собирают верхнюю полосу тетрагидрохинолинов Ia—д; элюируют с силикагеля хлороформом. Растворитель упаривают в вакууме и желтое масло (кроме Ia) кристаллизуют из смеси гексана и хлороформа.

Восстановление 3-замещенных 2-метилхинолинов (Ia—д) в спиртах. Растворяют 2,5 ммоль хинолина Ia—д в 30 мл этанола (соединение Ig растворяют в 30 мл метанола) и пропускают аргон в течение получаса. Порциями за 10 мин добавляют 0,57 г (15 ммоль) боргидрида натрия и кипятят около 4 ч, проводя контроль за протеканием реакции по ТСХ. Реакционную смесь выливают в 50 мл воды, экстрагируют хлороформом 3 раза по 50 мл, сушат безводным сульфатом магния. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 5 мл хлороформа и препаративно хроматографируют на пластинке в системе растворителей хлороформ—гексан—ацетон, 9 : 7 : 1. Для соединения IIb используют систему растворителей хлороформ—гексан—изопропанол, 10 : 1 : 1. Пластинку проявляют в УФ свете и собирают нижние полосы 1,4-ДГХ IIIa—г, элюируют с силикагеля хлороформом. Растворитель упаривают в вакууме и остаток кристаллизуют из смеси гексана и хлороформа. В случае хинолина Id с пластинки выделяют нижнюю полосу 2-метил-3-(1-оксипропил)хинолина IX, выход 0,33 г (71 %), $T_{пл}$ 83...84°C. Спектр ПМР (CDCl₃): 1,57 (3H, д;

$J = 7$ Гц, $-\text{CHONCH}_3$), 2,60 (1H, уш. с, OH), 2,71 (3H, с, 2- CH_3), 5,17 (1H, кв, $J = 6$ Гц, 3- CHONCH_3), 7,3...8,1 (4H, м, аром.протоны), 8,18 м. д. (1H, уш. с, 4-CH).

Перхлорат 2-метил-7-метокси-3-этоксикарбонилхинолиния (IV). К раствору 1,23 г (5 ммоль) хинолина Ia в 30 мл этанола добавляют 0,6 мл (5 ммоль) 57% хлорной кислоты и кипятят 3 ч, растворитель упаривают в вакууме, остаток охлаждают и обрабатывают эфиром. Фильтруют белые кристаллы, кристаллизуют из изопропанола и получают 1,25 г (72%) перхлората IV, $T_{\text{пл}} 213...215^\circ\text{C}$. Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 1,40 (3H, т, $J = 7$ Гц, 3- CH_2CH_3), 3,04 (3H, с, 2- CH_3), 4,02 (3H, с, OCH_3), 4,42 (2H, к, $J = 7$ Гц, 3- CH_2CH_3), 7,4...7,7 (2H, м, аром. протоны), 8,31 (1H, д, $J = 9$ Гц, аром. протоны), 9,33 м. д. (1H, с, 4-CH).

Перхлорат 1,2-диметил-7-метокси-3-этоксикарбонилхинолиния (V). Нагревают 1,23 г (5 ммоль) хинолина Ia и 1,42 мл (16 ммоль) свежеперегнанного диметилсульфата 6 ч. Смесь охлаждают, промывают 3 раза по 10 мл эфира, остаток растворяют в 20 мл воды и добавляют насыщенный раствор перхлората натрия до прекращения выделения белого вещества. Фильтруют, промывают водой, кристаллизуют из изопропанола и получают 1,20 г (67%) перхлората V, $T_{\text{пл}} 205...207^\circ\text{C}$. Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 1,40 (3H, т, $J = 7$ Гц, 3- CH_2CH_3), 3,18 (3H, с, 2- CH_3), 4,15 (3H, с, OCH_3), 4,42 (3H, с, N- CH_3), 4,49 (2H, к, $J = 7$ Гц, 3- CH_2CH_3), 7,6...7,8 (2H, м, аром. протоны), 8,42 (1H, д, $J = 9$ Гц, аром. протоны), 9,40 м. д. (1H, с, 4-CH).

Этиловый эфир 1,2-диметил-7-метокси-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-3-карбоновой кислоты (VI) и этиловый эфир 2-метил-7-метокси-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-3-карбоновой кислоты (Пв). Методика восстановления перхлоратов IV и V аналогична методике восстановления хинолинов Ia—д в уксусной кислоте. Для выделения тетрагидрохинолина VI используют препаративную ТСХ в системе растворителей гексан—изопропанол, 10 : 1. Собирают верхнюю желтую полосу тетрагидрохинолина VI, элюируют с силикагеля ацетоном. Растворитель упаривают в вакууме, получают желтое масло, выход 0,61 г (91%). Выход тетрагидрохинолина Пв: 0,40 г (64,3%).

Восстановление перхлората 2-метил-7-метокси-3-этоксикарбонилхинолиния (IV) в этаноле. Методика восстановления перхлората IV аналогична методике восстановления хинолинов Ia—д в этаноле. Выход 1,4-ДГХ Пв 0,35 г (57%).

Восстановление перхлората 1,2-диметил-7-метокси-3-этоксикарбонилхинолиния (V) в этаноле. Методика восстановления перхлората V аналогична методике восстановления хинолинов Ia—д в этаноле. Время реакции 2 ч. С помощью препаративной ТСХ в системе растворителей хлороформ—гептан—ацетон, 9 : 9 : 1, собирают верхнюю полосу этилового эфира 1,2-дигидро-1,2-диметил-7-метоксихинолин-3-карбоновой кислоты VIIa и нижнюю желтую полосу 1,2-дигидро-1,2-диметил-7-метоксихинолин-3-карбоновой кислоты VIIб. Соединения VIIa и VIIб элюируют с силикагеля ацетоном, растворитель упаривают в вакууме; соединение VIIб кристаллизуют из смеси гексана и этилацетата, получая зеленые кристаллы, соединение VIIa является желтым флуоресцирующим маслом, которое со временем окисляется.

Гидролиз этилового эфира 1,2-дигидро-1,2-диметил-7-метоксихинолин-3-карбоновой кислоты (VIIa). К раствору 0,26 г (1 ммоль) 1,2-ДГХ VIIa в 10 мл этанола добавляют 0,02 г (3 ммоль) гидроксида калия и кипятят 2 ч. Раствор выливают в воду, нейтрализуют разбавленной соляной кислотой, экстрагируют хлороформом 3 раза по 50 мл, сушат безводным сульфатом магния, растворитель упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют из смеси гексана и этилацетата, получая 0,11 г (40%) кислоты VIIб.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kikugawa Y., Kuramoto M., Saito I., Yamada S. // Chem. Pharm. Bull. — 1973. — Vol. 21. — P. 1914.
2. Ono I., Hata N. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1987. — Vol. 60. — P. 2897.
3. Ohno A., Mikata Y., Goto M., Kashiwagi T., Tanaka T., Sawada M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1991. — Vol. 64. — P. 81.
4. Византе Б. А., Озол Я. Я., Дубур Г. Я. // ХГС. — 1991. — № 12. — С. 1680.
5. Nelima B., Bhat A., Bhaduri P. // J. Heterocycl. Chem. — 1986. — Vol. 23. — P. 409.
6. Roberts R. M. G., Ostrovič D., Kreevoy M. M. // J. Org. Chem. — 1983. — Vol. 48. — P. 2053.
7. Kocian O., Feries M. // Coll. — 1981. — Vol. 46. — P. 503.
8. Forrest T. P., Dauyphinee G. A., Deraniyagala S. A. // Can. J. Chem. — 1985. — Vol. 63. — P. 412.
9. Frigerio M., Zaliame A., Riva C., Palmisano G. // Tetrah. Lett. — 1988. — Vol. 29. — P. 6335.

10. Aritomi J., Ueda S., Nishimura H. // Chem. Pharm. Bull. — 1981. — Vol. 29. — P. 3712.
11. Eisner U., Kuthan J. // Chem. Rev. — 1972. — Vol. 72. — P. 1.
12. Виганте Б. А., Озолс Я. Я., Дубур Г. Я. // ХГС. — 1989. — № 12. — С. 1696.
13. Бундуле М. Ф., Мишнев А. Ф., Лусис В. К., Муцениеце Д. Х., Зандерсонс А. З., Дубур Г. Я. // ХГС. — 1991. — № 9. — С. 1236.
14. Adams D. R., Saizarbitoria T. C. // Synth. Commun. — 1987. — Vol. 17. — P. 1647.
15. Adams D., Domínguez J., Russo V., Rekowski N. // Gazz. chim. ital. — 1989. — Vol. 119. — P. 281.
16. Friedlander P., Gohring C. // Ber. — 1883. — Bd 16. — S. 1833.

Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 10.11.95