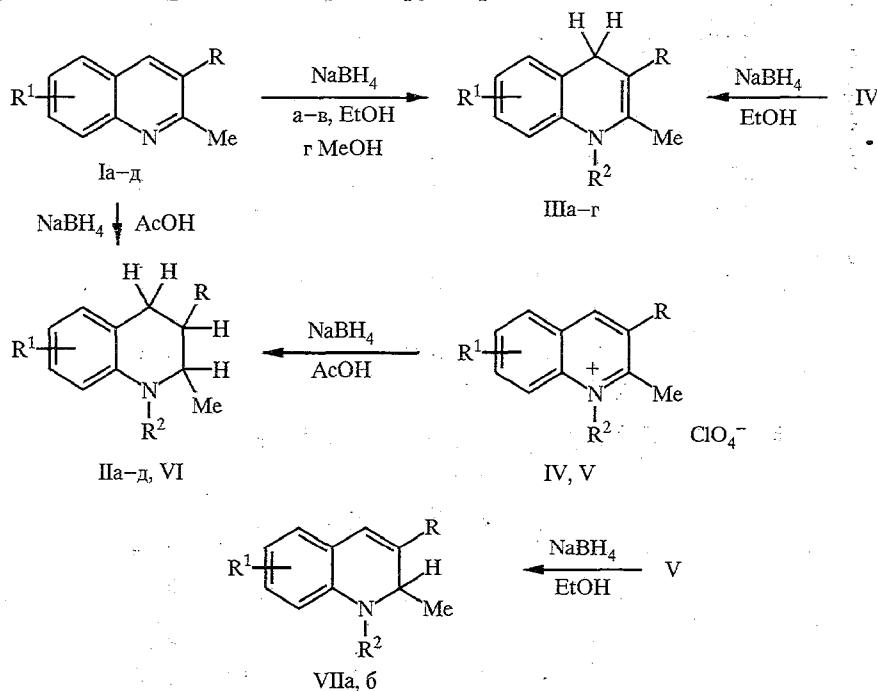


А. Соболев, Б. Виганте, Я. Озолс, Г. Дубурс

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-метоксихинолина образуются производные 1,2-дигидрохинолина. Восстановлением эфиров 2-метилхинолин-3-карбоновых кислот, перхлората 1,2-диметил-3-этоксикарбонил-7-метоксихинолина 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 коронаорасширяющие средства, радиопротекторы и антиоксиданты. В предыдущей работе [4] нами было установлено, что 2-метил-4-фенилхинолины, содержащие электроноакцепторные группировки в положении 3, восстанавливаются до 1,2-дигидрохинолинов и только введение столь сильного электроноакцепторного 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 электроноакцепторные 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 IIa—d и VI

Соединение	Брутто-формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	ИК спектр, cm^{-1}	Масс-спектр, m/z , (M^+)	Спектр ПМР ($\text{ДМСО}-\text{D}_6$), δ , м. д.							Выход, %
					2-CH ₃ д, 3H (J = 7 Гц)	CO ₂ CH ₂ CH ₃ т, 3H (J = 7 Гц)	4-CH ₂ и 3-CH, 3H	2-CH м, 1H	CO ₂ CH ₂ CH ₃ к, 2H (J = 8 Гц)	N—H д, 1H (J = 3 Гц)	аром. протоны	
IIa	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, 2H), 6,6...6,9 (м, 2H)	33
IIб	C ₁₃ H ₁₆ CINO 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, 1H), 6,7...7,0 (м, 2H)	52
IIв*	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, 2H), 6,6...6,8 (м, 1H)	32
IIг* ²	C ₁₂ H ₁₄ CINO ₂	86...89	1500, 1610, 1730, 3400		1,02	—	2,80 уш. с	3,71	—	6,02	6,44 (д, J = 8 Гц, 1H), 6,7...7,0 (м, 2H)	50
IIд* 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, 4H)	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, 2H), 6,88 (д, J = 9 Гц, 1H)	91

*² Сигнал группы 7-OCH₃ проявляется в виде синглета при 3,58 (IIв) и 3,66 (VI) м. д.

*² Сигнал группы 3-COOCН₃ проявляется в виде синглета при 3,60 м. д.

*³ Сигнал группы 3-COOCН₃ проявляется в виде синглета при 2,17 м. д.

*⁴ Сигнал группы N—CH₃ проявляется в виде синглета при 2,84 м. д.

IIб ЯМР ¹³C: 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).
IIб ПМР (360 МГц): 1,00 (3H, д, J = 6,5 Гц, 2-CH₃), 1,19 (3H, т, J = 7,0 Гц, -COOCH₂CH₃), 2,7...2,9 (3H, м; 4-CH₂ + 3-CH), 3,69 (1H, м, 2-CH), 4,10 (2H, м, -COOCH₂CH₃), 6,02 (1H, м, NH), 6,47 (1H, д, J = 8,5 Гц, 8-CH), 6,87 (1H, д, J = 8,5, 2,8 Гц, 7-CH), 6,95 (1H, 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 хинолиния [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 Iд восстанавливаются боргидридом натрия в уксусной кислоте до 1,2,3,4-тетрагидрохинолинов (ТГХ) IIa—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 1,4-ДГХ до 1,2,3,4-ТГХ [1] нестабильные 1,2-дигидросоединения могут диспропорционировать на хинолины и тетрагидрохинолины [8]. Так, при восстановлении хинолина Iд эквимолярным количеством боргидрида натрия в данных условиях главным продуктом восстановления являлся ТГХ IIд (хинолин Iд 39%, тетрагидрохинолин IIд 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 Iв и Iд 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 IIa—д образуются из всех хинолинов Ia—д со средними выходами. Электронные спектры поглощения тетрагидрохинолинов IIa—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 IIa—д сильно сдвинута гипсохромно, как и ожидалось, по причине отсутствия сопряжения. В ИК спектрах синтезированных 1,2,3,4-ТГХ IIa—д наблюдается поглощение при 1740 (C=O), что указывает на отсутствие сопряжения карбонильной группы с C=C связью, и при 3440 cm^{-1} (NH). Структура синтезированных тетрагидрохинолинов IIa—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 Iг в метаноле приводит к 1,4-ДГХ IIIa—г. С высоким выходом восстанавливается только хинолин Iб. 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 Iд в данных условиях 1,4-дигидропроизводное не образуется, восстанавливается только ацетильная группа и получается соответствующий спирт IX с выходом 71%.

Таблица 2

Характеристики синтезированных 1,4-дигидрохинолинов IIIa—g и 1,2-дигидрохинолинов VIIa,b

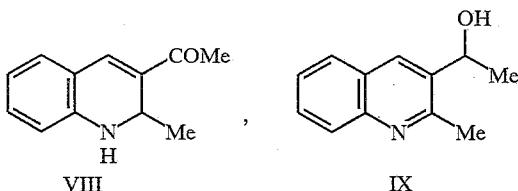
Соединение	Брутто-формула	$T_{\text{пл}}$, °C	ИК спектр, см^{-1}	Масс-спектр, m/z (M^+)	Спектр ПМР ($\text{ДМСО}-D_6$), δ , м. д.						Выход, %
					$\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ т, 3Н ($J = 7$ Гц)	2-CH ₃ , 3Н	4-CH ₂ , с, 2Н	$\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ к, 2Н ($J = 8$ Гц)	аром. протоны	N—H, уш. с, 1Н (N—CH ₃ , с, 3Н)	
IIIa	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	116...118	1500, 1530, 1600, 1620, 1640, 3340	—	1,20	2,20 (с)	3,62	4,04	6,6...7,2 (м, 4Н)	8,69	20
IIIb	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$	168...170	1500, 1520, 1600, 1620, 1640, 3330	251	1,20	2,20 (с)	3,60	4,00	6,6...6,8 (м, 1Н), 6,9...7,1 (м, 2Н)	8,76	87
IIIb* ²	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	132...134	1530, 1620, 1640, 3340	—	1,20	2,20 (с)	3,53	4,02	6,2...6,5 (м, 2Н), 6,87 (д, $J = 9$ Гц, 1Н)	8,62	33
IIIr* ³	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$	156...158	—	—	—	2,20 (с)	3,64	—	6,6...6,8 (м, 1Н), 6,9...7,1 (м, 2Н)	8,80	37
VIIa* ²	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3$	желтое масло	1510, 1560, 1610, 1640, 1700	261	1,24	1,00 (д, $J = 6$ Гц)	—	4,18	6,06...6,3 (м, 2Н), 7,11 (д, $J = 8$ Гц, 1Н)	(2,88)	46
VIIb* ²	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$	150...152	—	233	—	1,00 (д, $J = 6$ Гц)	—	—	6,0...6,3 (м, 2Н), 7,06 (д, $J = 9$ Гц, 1Н)	(2,88)	19

* Сигнал протона группы 3-COOH (VIIb) проявляется в виде уширенного синглета при 12,18 м. д.,
сигнал 2-Н — при 4,40 (к, $J = 6$ Гц) (VIIa), 4,34 (к, $J = 6$ Гц) м. д. (VIIb), сигнал 4Н — при 7,31 м. д. (с) (VIIa), 7,29 (с) (VIIb).

² Сигнал группы 7-OCH₃ проявляется в виде синглета при 3,64 м. д. (IIIa), 3,76 (VIIa), 3,76 (VIIb).

³ Сигнал группы 3-COOCH₃ проявляется в виде синглета при 3,60 м. д.

IIIb УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 205,4 (4,643), 228 пл (4,23), 342 (4,24).



Электронные спектры поглощения 1,4-ДГХ III_a—г имеют две характеристические полосы поглощения: ~205...210 и ~340...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 III_a—г, а также масс-спектрометрии для соединения III_b подтверждают указанную структуру (табл. 2).

Нами установлено, что при восстановлении перхлоратов хинолиния IV и N-метилхинолиния V боргидридом натрия в уксусной кислоте образуются тетрагидрохинолины II_b и VI. Восстановление перхлората IV происходит легче и с более высоким выходом, по сравнению с соответствующим хинолином I_b, 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 I_b до 1,4-ДГХ II_b, 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 VII_a подобно перхлоратам 3-замещенных 1,2-диметил-4-фенилхинолиния [4]. Наблюдается также частичный гидролиз этоксикарбонильной группы до карбоксильной под действием щелочной среды — до кислоты VII_b. Для разделения продуктов восстановления также применялась препаративная ТСХ. В отдельном опыте показано, что гидролиз соединения VII_a происходит легко, согласуясь со свойствами 1,2,6- trimethyl-3,5-diethoxycarbonyl-4-phenyl-1,2-dihydropyridine [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 диспропорционируют 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 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 ДМСО-D₆; внутренний стандарт ТМС. УФ спектры получены на спектрофотометре Specord M-40 Carl Zeiss/Лена (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 μm 150 × 4,6 мм (SGE, Australia), система растворителей гексан—хлороформ—изопропанол, 10 : 4 : 1; детектор УФ-254. Препартивную хроматографию проводили на пластинках размером 220 × 260 мм при толщине незакрепленного слоя силикагеля Silpearl UV-254 2...3 мм. Исходные хинолины I_a—г получены конденсацией соответственно замещенных анилинов с производными β -кетокарбоновых кислот в условиях реакции Вильсмайера—Хака [14, 15], хинолин I_d — конденсацией 2-аминобензальдегида и ацетилацетона в условиях синтеза Фридлантера [16].

Данные элементного анализа синтезированных соединений на С, Н, N, Cl соответствуют вычисленным.

Восстановление 3-замещенных 2-метилхинолинов (I_a—д) в уксусной кислоте. Растворяют 2,5 ммоль соответствующего хинолина I_a—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 препартивно хроматографируют на пластинке в системе растворителей хлороформ—гексан—ацетон, 9 : 7 : 1. Пластинку проявляют в УФ свете и собирают верхнюю полосу тетрагидрохинолинов I_a—д, элюируют с силикагеля хлороформом. Растворитель упаривают в вакууме и желтое масло (кроме I_a) кристаллизуют из смеси гексана и хлороформа.

Восстановление 3-замещенных 2-метилхинолинов (I_a—д) в спиртах. Растворяют 2,5 ммоль хинолина I_a—д в 30 мл этанола (соединение I_c 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 препартивно хроматографируют на пластинке в системе растворителей хлороформ—гексан—ацетон, 9 : 7 : 1. Для соединения I_b используют систему растворителей хлороформ—гексан—изопропанол, 10 : 1 : 1. Пластинку проявляют в УФ свете и собирают нижние полосы 1,4-ДГХ I_a—г, элюируют с силикагеля хлороформом. Растворитель упаривают в вакууме и остаток кристаллизуют из смеси гексана и хлороформа. В случае хинолина I_d с пластинки выделяют нижнюю полосу 2-метил-3-(1-оксиэтил)хинолина IX, выход 0,33 г (71 %); $T_{\text{пл}}$ 83., 84 °C. Спектр ПМР (CDCl_3): 1,57 (3Н, д,

J = 7 Гц, -CHONCH₃), 2,60 (1Н, уш. с, OH), 2,71 (3Н, с, 2-CH₃), 5,17 (1Н, кв, *J* = 6 Гц, 3-CHONCH₃), 7,3...8,1 (4Н, м, аром. протоны), 8,18 м. д. (1Н, уш. с, 4-CH).

Перхлорат 2-метил-7-метокси-3-этоксикарбонилхинолиния (IV). К раствору 1,23 г (5 ммоль) хинолина Iв 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_{пл}* 213...215 °C. Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 1,40 (3Н, т, *J* = 7 Гц, 3-CH₂CH₃), 3,04 (3Н, с, 2-CH₃), 4,02 (3Н, с, OCH₃), 4,42 (2Н, к, *J* = 7 Гц, 3-CH₂CH₃), 7,4...7,7 (2Н, м, аром. протоны), 8,31 (1Н, д, *J* = 9 Гц, аром. протоны), 9,33 м. д. (1Н, с, 4-CH).

Перхлорат 1,2-диметил-7-метокси-3-этоксикарбонилхинолиния (V). Нагревают 1,23 г (5 ммоль) хинолина Iв 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_{пл}* 205...207 °C. Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 1,40 (3Н, т, *J* = 7 Гц, 3-CH₂CH₃), 3,18 (3Н, с, 2-CH₃), 4,15 (3Н, с, OCH₃), 4,42 (3Н, с, N—CH₃), 4,49 (2Н, к, *J* = 7 Гц, 3-CH₂CH₃), 7,6...7,8 (2Н, м, аром. протоны), 8,42 (1Н, д, *J* = 9 Гц, аром. протоны), 9,40 м. д. (1Н, 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 (Шв). Методика восстановления перхлоратов IV и V аналогична методике восстановления хинолинов Iа—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 Шв: 0,40 г (64,3%).

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

Восстановление перхлората 1,2-диметил-7-метокси-3-этоксикарбонилхинолиния (V) в этаноле. Методика восстановления перхлората V аналогична методике восстановления хинолинов Iа—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 VIIb. Соединения VIIa и VIIb элюируют с силикагеля ацетоном, растворитель упаривают в вакууме; соединение VIIb 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 VIIb.

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. Бигант Е. А., Озолс 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., Ostrovic 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., Dauphinee G. A., Deraniyagala S. A. // Can. J. Chem. — 1985. — Vol. 63. — P. 412.
9. Frigerio M., Zaliumi 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., Мишинев А. Ф., Лусис В. К., Муценце 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., Dominguez 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