

Д. Г. Ким, А. В. Сашин, В. А. Козловская, И. Н. Андреева

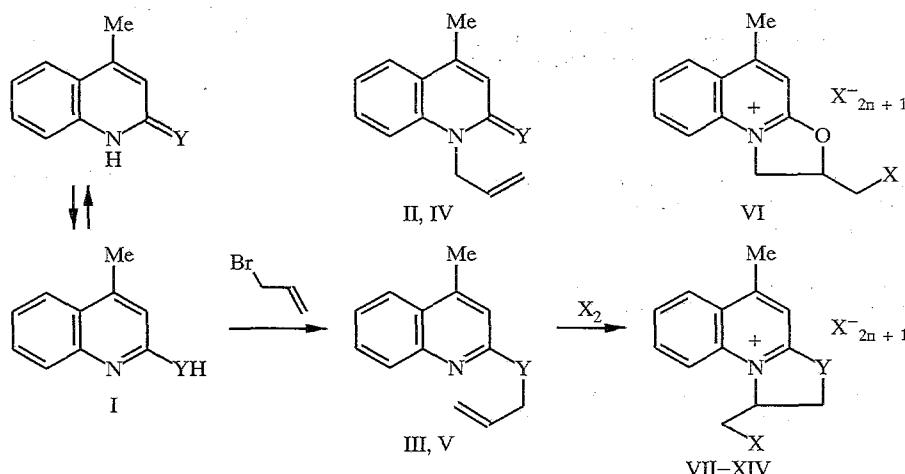
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АЛЛИЛОКСИ(ТИО)-4-МЕТИЛХИНОЛИНОВ С ГАЛОГЕНАМИ

Установлено, что галогенирование 2-аллилокси(тио)-4-метилхинолинов приводит к образованию галогенидов 3-галогенметил-2,3-дигидрооксазоло(тиазоло) [3,2-*a*]хинолиния.

В литературе имеются противоречивые данные об алкилировании 4-метил-2-хинолинтиона (I). В работе [1] показано, что взаимодействие тиона I с бромистым аллилом в присутствии щелочи протекает с образованием 1-аллил-4-метил-2-хинолинтиона (II, $T_{\text{пл}} 45\text{--}46$ °C), а в работе [2] — с образованием 2-аллилтио-4-метилхинолина (III), который представляет собой жидкость с $T_{\text{кип}} 130$ °C (0,3 мм рт. ст.).

Мы изучили взаимодействие тиона I с бромистым аллилом в 2-пропаноле в присутствии NaOH и установили, что реакция протекает (как было указано в работе [2]) с образованием аллилсульфида III. В отличие от тиона I при взаимодействии 4-метил-2-хинолона с бромистым аллилом в присутствии щелочи образуется смесь 1-аллил-4-метил-2-хинолона (IV) и 2-аллилокси-4-метилхинолина (V) с преобладанием хинолона IV.

Ранее в работах [1, 3, 4] было показано, что галогенирование хинолона IV протекает по схеме реакции галогенциклизации [5] с образованием галогенидов 2-галогенметил-2,3-дигидрооксазоло[3,2-*a*]хинолиния VI. Мы установили, что йодирование аллилов III и IV независимо от соотношения исходных реагентов протекает с образованием дийодидов 3-йодметил-2,3-дигидрооксазоло(тиазоло) [3,2-*a*]хинолиния (VII, VIII).



$Y = O, S; X = Br, I; n = 0, 1$

Дийодиды VII и VIII под действием йодида натрия, тиосульфата натрия переходят в йодиды 3-йодметил-2,3-дигидрооксазоло(тиазоло) [3,2-*a*]хинолиния (IX, X). При взаимодействии аллилов III и V с бромом при эквимольном соотношении реагентов образуются бромиды 3-бромметил-2,3-дигидрооксазоло(тиазоло) [3,2-*a*]хинолиния (XI, XII), а при избытке брома

—дибромбромат 3-бромметил-2,3-дигидрооксазоло(тиазоло) [3,2-*a*]хинолиния (XIII, XIV). Дибромброматы XIII, XIV под действием ацетона переходят в бромиды XI, XII. Бромиды XI, XII реагируют с йодидами натрия с образованием йодидов IX и X. Диийодидат VIII и дибромбромат XIV образуются также при взаимодействии аллила III с галогеном, генерированным *in situ* из галогеноводородных кислот и перекиси водорода (окислительная галогенциклизация).

В ИК спектрах соединений III и V имеются полосы при 1620 и 920 cm^{-1} , обусловленные колебаниями двойной связи, а в спектрах соединений VII—XIV они отсутствуют. В спектрах ПМР дийодидатов VII, VIII и бромидов XI, XII сигналы протонов метильной группы и хинолинового кольца по сравнению с исходными аллилами смешены в слабое поле, что обусловлено делокализацией положительного заряда в хинолиновом цикле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрометре Specord IR-75 в нуйоле, спектры ПМР — на спектрометре Tesla BS-497 (100 МГц), растворитель $(\text{CO}_3)_2\text{SO}$, внутренний стандарт ТМС. Контроль за ходом реакции осуществлен методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

4-Метил-2-хинолинтион синтезирован по методу [5] сплавлением 4-метил-2-хинолона с P_2S_5 при 130...140 °C.

2-Аллилтио-4-метилхинолин (III). Смесь 30 мл 2-пропанола, 0,45 г (2,5 ммоль) 4-метил-2-хинолинтиона, 0,14 г (2,5 ммоль) KOH в 1 мл воды и 0,3 мл (3,7 ммоль) бромистого аллила перемешивают в течение 3 ч. Отфильтровывают осадок бромида калия, отгоняют 2-пропанол. К остатку добавляют 20 мл гексана, 4 г Al_2O_3 и перемешивают в течение 3 ч. Фильтруют, отгоняют от фильтрата гексан и получают 2-аллилтио-4-метилхинолин в виде светло-желтой жидкости. Выход 0,32 г (60%). Найдено, %: C 72,54, H 6,06, S 14,93. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NS}$. Вычислено, %: C 72,51, H 6,09, S 14,89.

2-Аллилокси-4-метилхинолин (V). Смесь 15,9 г (0,1 моль) 4-метил-2-хинолона, 4,2 г (0,12 моль) NaOH в 5 мл воды и 50 мл 2-пропанола кипятят 1 ч. К полученному раствору добавляют 10,4 мл (0,12 моль) бромистого аллила и кипятят в течение 2 ч. Растворитель отгоняют, к остатку добавляют ацетон, осадок отфильтровывают, отгоняют ацетон. Получают смесь 1-аллил-4-метил-2-хинолона и 2-аллилокси-4-метилхинолина. Общий выход 5,8 г (57%). Смесь растворяют при нагревании в гексане, при охлаждении выпадает осадок 1-аллил-4-метил-2-хинолона. Гексан отгоняют, остаток хроматографируют на Al_2O_3 (элюент бензол). Выделяют 2-аллилокси-4-метилхинолин в виде бесцветной жидкости. Выход 2,1 г (11%). Спектр ПМР: 2,52 (3Н, с, CH_3), 4,96 (2Н, м, OCH_2), 5,30 (2Н, м, $\text{CH}_2\text{=}$), 6,10 (1Н, м, $-\text{CH}=$), 6,72 (1Н, с, 3-Н), 7,1...7,9 м. д. (4Н, м, 5-, 6-, 7- и 8-Н). Найдено, %: C 78,15, H 6,40. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$. Вычислено, %: C 78,35, H 6,59.

Общая методика получения дийодидатов VII, VIII. А. К раствору 1 ммоль аллила III или V в 5 мл диэтилового эфира добавляют раствор 0,5 г (2 ммоль) йода в 5 мл диэтилового эфира. Через 2 ч отфильтровывают выпавший осадок, растворяют в ацетоне и переосаждают диэтиловым эфиром.

Дийодидат 3-йодметил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]хинолиния (VIII). Выход 72%. $T_{\text{пл}}$ 168...170 °C (с разл.). Спектр ПМР: 2,87 (3Н, с, CH_3), 3,5...4,3 (4Н, м, CH_2I , SCH_2), 6,46 (1Н, м, 3-Н), 7,8...8,5 м. д. (5Н, м, 5-, 6-, 7-, 8- и 10-Н). Найдено, %: S 4,40, I 70,35. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{I}_4\text{NS}$. Вычислено, %: S 4,43, I 70,21.

Дийодидат 3-йодметил-2,3-дигидрооксазоло[3,2-*a*]хинолиния (VII). Выход 64%. $T_{\text{пл}}$ 72...74 °C (с разл.). Спектр ПМР: 2,93 (3Н, с, CH_3), 3,98 (2Н, м, CH_2I), 5,10 (2Н, м, OCH_2), 6,00 (1Н, м, 3-Н), 7,8...8,5 м. д. (5Н, м, 5-, 6-, 7-, 8- и 10-Н). Найдено, %: C 22,15, H 1,75, I 71,33. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{I}_4\text{NO}$. Вычислено, %: C 22,08, H 1,85, I 71,81.

Б. К раствору 0,215 г (1 ммоль) аллила III добавляют 1,42 мл (6 ммоль) 54% раствора HI и 0,35 мл 30% раствора H_2O_2 и перемешивают 6 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, растворяют в ацетоне и переосаждают диэтиловым эфиром. Выход дийодидата VIII 52%.

Общая методика получения бромидов XI, XII. А. К раствору 1 ммоль аллила III или V в 5 мл CH_2Cl_2 добавляют раствор 0,1 мл (2 ммоль) брома в 5 мл CH_2Cl_2 . Через 2 ч отфильтровывают выпавший осадок дибромброматов XIII, XIV, который обрабатывают ацетоном и выделяют бромиды XI, XII.

Бромид 3-бромметил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]хинолиния (XII). Выход 60%. $T_{пл}$ 160...162 °C. Спектр ПМР: 2,87 (3Н, с, CH₃), 3,8...4,4 (4Н, м, CH₂Br, SCH₂), 6,61 (1Н, м, 3-Н), 7,8...8,5 м. д. (5Н, м, 5-, 6-, 7-, 8- и 10-Н). Найдено, %: S 8,41, Br 42,71. C₁₃H₁₃Br₂NS. Вычислено, %: S 8,54, Br 42,60.

Бромид 3-бромметил-2,3-дигидрооксазоло[3,2-*a*]хинолиния (XI). Выход 54%. $T_{пл}$ 162 °C (с разл.). Спектр ПМР: 2,93 (3Н, с, CH₃), 4,31 (2Н, м, CH₂Br), 5,27 (2Н, м, OCH₂), 6,32 (1Н, м, 3-Н), 7,8...8,5 м. д. (5Н, м, 5-, 6-, 7-, 8- и 10-Н). Найдено, %: C 43,35, H 3,55, Br 44,62. C₁₃H₁₃Br₂NO. Вычислено, %: C 43,48, H 3,65, Br 44,50.

Б. К раствору 0,215 г (1 ммоль) аллила III добавляют 1,2 мл (6 ммоль) 40% раствора HBr и 0,35 мл 30% раствора H₂O₂ и перемешивают в течение 6 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, обрабатывают ацетоном и выделяют бромид XII. Выход бромида XII 0,18 г (48%).

Общая методика получения йодидов IX, X. А. К раствору 1 ммоль дийодиодата VII или VIII в 5 мл ацетона добавляют 2 ммоль NaI в 3 мл ацетона. Через 1 ч отфильтровывают выпавший осадок и промывают ацетоном.

Йодид 3-йодметил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]хинолиния (X). Выход 80%. $T_{пл}$ 177 °C (с разл.).

Б. Растворяют в 10 мл 2-пропанола 1 ммоль бромидов XI, XII и 3 ммоль NaI и кипятят с обратным холодильником в течение 1 ч. Отгоняют 2-пропанол, остаток промывают водой, ацетоном. Выход йодида IX 89%, выход йодида X 64%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюльбабаджян Л. В., Алексанян И. Л., Аветисян А. А. // Арм. хим. ж. — 1989. — Т. 42. — С. 636.
2. Makisumi Y., Sasatani T. // Tetrah. Lett. — 1969. — N 24. — P. 1975.
3. Ким Д. Г., Алаликина Н. П., Согрина Е. И. // Тез. Всесоюз. науч. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов». — Баку, 1985. — Т. 1. — С. 233.
4. Ким Д. Г., Брисюк Н. П., Лыкасова Е. А. Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 21.06.90. № 448-ХII 90; РЖХим. — 24Ж 375.
5. Станинц В. И., Шилов Е. А. // Успехи химии. — 1971. — Т. 40. — С. 491.
6. Roos J. // Вег. — 1888. — Bd 21. — S. 619.

Челябинский государственный университет,
Челябинск 454136

Поступило в редакцию 07.07.96