

Н. Г. Козлов, К. Н. Гусак, С. А. Махнач

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КУМАРОНИЛЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗО[*f*]ХИНОЛИНОВ

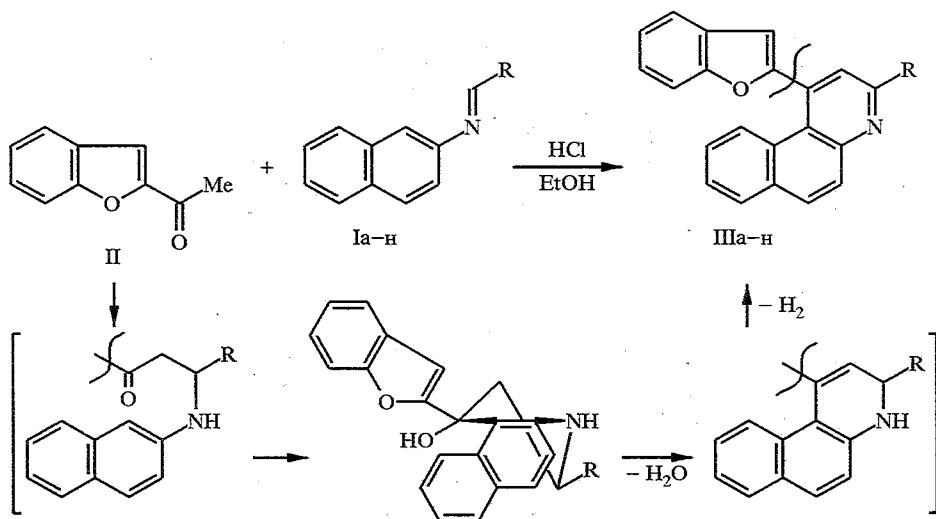
Конденсацией арилиден-2-нафтиламинов с 2-ацетилбензофураном (2-ацетилкумароном) впервые синтезированы 1-(2-кумаронил)-3-ацетилбензо[*f*]хинолины, содержащие два разных гетероатома — N и O в молекуле. Изучены ИК, УФ, ПМР и масс-спектры полученных соединений.

Среди гетероароматических производных бензо[*f*]хинолина, так называемых многоядерных гетероциклов [1], наиболее известны бензо[*f*]хинолины, включающие азотсодержащий заместитель, — пиридил [2], хинолил [3], индолил [4]. Бензо[*f*]хинолины с кислородсодержащим гетероциклическим заместителем практически не изучены. В работе [5] нами был описан синтез нескольких 1-(2-фурил)-2-карбетокси-3-ацетилбензо[*f*]хинолинов при взаимодействии арилиден-2-нафтиламинов с фуроилуксусным эфиром. Бензофурановые производные бензо[*f*]хинолина к настоящему времени не были получены вовсе. Вместе с тем синтез таких соединений представляет интерес с точки зрения получения биологически активных веществ и изучения влияния различных гетероатомов на спектральные свойства полигетероциклической системы.

В настоящей работе с целью получения бензофурил- или кумаронилзамещенных бензо[*f*]хинолинов нами впервые осуществлена конденсация арилиден-2-нафтиламинов (Ia—n) с 2-ацетилбензофураном (2-ацетилкумароном) (II). Реакцию проводили при кипячении раствора реагентов в этаноле в присутствии катализитических количеств конц. HCl.

Ранее [1—3, 5] нами было установлено, что конденсация азометинов с СН-кислотами проходит через ряд последовательных стадий: образование аминокетона — продукта присоединения СН-кислоты к связи C=N азометина, циклизация аминокетона в гидроксипроизводное 1,2,3,4-тетрагидробензо[*f*]хинолина, дегидратация гидроксипроизводного в 3,4-дигидробензо[*f*]хинолин и дегидрирование последнего в полностью ароматический бензо[*f*]хинолин. В зависимости от условий конденсации и строения реагентов в реакции образуются те или иные промежуточные или конечный продукты.

В изучаемой нами конденсации арилиден-2-нафтиламинов (Ia—n) с 2-ацетилкумароном (II) в приведенных выше условиях ни один из промежуточных продуктов не был обнаружен. В результате реакции с выходом 17...52% были селективно получены индивидуальные 1-(2-кумаронил)-3-ацетилбензо[*f*]хинолины (IIIa—n) (таблица). При проведении реакции в более мягких условиях (20...50 °C) как в присутствии, так и в отсутствие HCl выделены исходные арилиден-2-нафтиламины. Мы полагаем, что объемный бензофурановый заместитель в молекуле 2-ацетилкумарона создает стерические препятствия реакции, в результате чего необходимо достаточно продолжительное нагревание и использование катализатора для активирования СН-кислоты на стадии ее присоединения к молекуле азометина и осуществления циклизации промежуточного β -ариламинокетона. Пространственные эффекты, по-видимому, сказываются и на формировании конечного продукта реакции как термодинамически наиболее выгодной полностью сопряженной ароматической системы.



I—III a R = C₆H₅, б p-FC₆H₄, в p-ClC₆H₄, г p-BrC₆H₄, д m-BrC₆H₄,
е p-OHC₆H₄, ж o-OHC₆H₄, з p-OCH₃C₆H₄, и p-NO₂C₆H₄, к m-NO₂C₆H₄, л 3,4-OCH₂OC₆H₃,
м 3-пиридин, н 2-хинолин

Заместитель в альдегидной части азометина не оказывает существенного влияния на выход целевых продуктов реакции (таблица). Как и следовало ожидать, электроноакцепторные заместители несколько повышают выход бензо[f]хинолинов (соединения IIIб—д,к), а электронодонорные, наоборот, снижают его (соединения IIIе—з,л), что вызвано изменением поляризации азометиновой связи и соответственно повышением или снижением ее реакционной способности [1, 6]. Уменьшение выхода продукта реакции (IIIн) наблюдается также в случае стерически затрудненного хинолилзамещенного азометина (Iн).

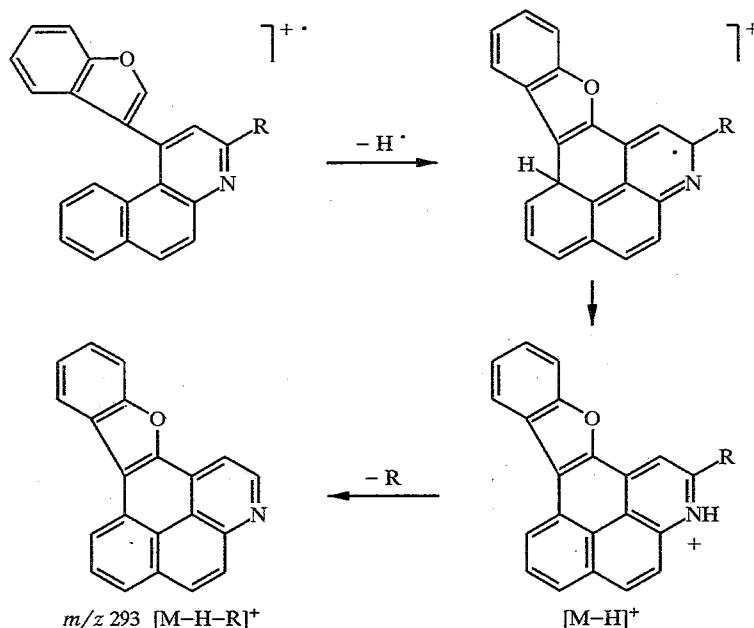
В ИК спектрах бензо[f]хинолинов (IIIа—н) имеются полосы поглощения в области 3080...3030 см⁻¹ (ν_{C-H}) и 875...865, 840...835, 770...755 см⁻¹ (δ_{C-H}). Группа полос средней интенсивности в области 1610...1455 см⁻¹ характеристична для валентных колебаний гетероароматического кольца (ν_{C-C}) [2]. Связь C—O—C бензофuranового цикла проявляется в спектрах в виде полосы средней интенсивности при 1110 см⁻¹ и достаточно интенсивной полосы при 1270...1260 см⁻¹, причем в спектрах соединений IIIз,л последняя раздваивается за счет наличия OCH₃ и O—CH₂—O групп. Нитрогруппа в спектрах соединений IIIи,к дает две характерные интенсивные полосы при 1535...1530 и 1360...1355 см⁻¹.

Характерной особенностью масс-спектров бензо[f]хинолинов IIIа—н является малое количество фрагментных ионов. Наиболее интенсивным в спектрах является пик молекулярного иона (M^+), присутствуют пики ионов $[M-H]^+$ и пики низкой и средней интенсивности (5...25%), m/z 293 и 369, соответствующие ионам $[M-H-R]^+$ и $[M-H-R']^+$, где R — фрагмент заместителя R, в частности Hаl для IIIб—д, OH для IIIе,ж, OCH₃ для IIIз, NO₂ для IIIи,к. Следует отметить, что в спектрах бензо[f]хинолинов IIIа—н не наблюдается отщепления кумаронильного заместителя из положения 1 аналогично тому, как это был отмечено для хинолилзамещенных бензо[f]хинолинов [7]. В связи с этим можно предположить, что в ряду изучаемых соединений IIIа—н образование четно-электронного иона $[M-H]^+$ будет сопровождаться циклизацией молекулярного иона в энергетически устойчивую систему оксаиндено[2,3-*I*]азапириена, из которой далее элиминируются заместители R¹ и R.

Характеристика 1-(2-кумаронил)-3-арилбензо[*f*]хинолинов (IIIa—n)

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %			T _{пл.} , °C	УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ε)	Выход, %
		C	H	N	C	H	N			
IIIa	C ₂₇ H ₁₇ NO	87,09	4,77	3,64	87,29	4,62	3,77	213...214	248 (4,41), 290 (4,56), 337 (4,12), 356 (4,00), 373 (3,96), 399 (3,44)	25
IIIb	C ₂₇ H ₁₆ FNO	—	—	3,52	—	—	3,60	219...220	251 (4,60), 290 (4,75), 337 (4,20), 355 (4,18), 371 (4,05), 401 (3,60)	32
IIIb*	C ₂₇ H ₁₆ CINO	79,40	4,01	3,12	79,89	3,98	3,45	236...238	253 (4,48), 291 (4,68), 340 (4,08), 356 (4,08), 375 (3,93), 398 (3,65)	37
IIIr*	C ₂₇ H ₁₆ BrNO	71,58	3,44	2,98	72,01	3,59	3,11	199...200	248 (4,60), 285 (4,39), 294 (4,36), 344 (4,08), 3,58 (3,78), 376 (3,58), 397 (3,30)	52
IIId*	C ₂₇ H ₁₆ BrNO	72,13	3,68	3,02	72,01	3,59	3,11	217...218	253 (4,68), 287 (4,77), 337 (4,40), 354 (4,17), 372 (4,05), 400 (3,60)	31
IIIe	C ₂₇ H ₁₇ NO ₂	83,42	4,64	3,21	83,69	4,43	3,62	238...240	253 (4,22), 291 (4,41), 337 (4,10), 3,63 (3,98), 385 (3,94), 397 (3,88)	24
IIIf	C ₂₇ H ₁₇ NO ₂	83,24	4,18	3,74	83,69	4,43	3,62	254...255	258 (4,14), 291 (4,30), 337 (4,08), 365 (3,92), 383 (3,90)	22
IIIz	C ₂₈ H ₁₉ NO ₂	83,48	4,86	3,13	83,76	4,78	3,49	205...206	250 (4,54), 297 (4,70), 339 (4,20), 356 (3,85), 3,76 (3,76), 397 (3,49)	18
IIIi	C ₂₇ H ₁₆ N ₂ O ₃	77,44	3,64	6,38	77,87	3,88	6,73	279...280	239 (4,53), 293 (4,50), 326 (4,34), 351 пл. (4,02), 369 пл. (3,99)	45
IIIk	C ₂₇ H ₁₆ N ₂ O ₃	77,69	3,49	7,08	77,87	3,88	6,73	149...150	249 (4,55), 283 (4,56), 354 пл. (4,01), 365 пл. (3,92)	44
IIIl	C ₂₈ H ₁₇ NO ₃	80,74	4,48	3,12	80,94	4,13	3,37	264...266	236 (4,11), 291 (4,08), 330 (3,88), 357 (3,78), 376 (3,75), 397 (3,67)	25
IIIm	C ₂₆ H ₁₆ N ₂ O	83,61	4,11	7,09	83,84	4,34	7,52	228...230	247 (4,47), 289 (4,55), 337 (4,10), 355 (3,98), 373 (3,90), 398 (3,42)	26
IIIn	C ₂₉ H ₁₈ N ₂ O	84,53	4,59	6,28	84,85	4,43	6,83	234...236	260 (4,70), 281 (4,69), 329 (4,54), 343 (4,45), 376 (4,06), 406 (3,98)	17

* Найдено, %: Cl 8,55 (IIIb), Br 17,41 (IIIr), Br 18,04 (IIId). Вычислено, %: Cl 8,73 (IIIb), Br 17,74 (IIIr,d).



В спектрах ПМР соединений III_a—н сигналы ароматических протонов находятся в интервале 6,95...8,58 м. д. Протоны группы OCH_3 в спектре соединения III₃ дают синглет при 3,86 м. д. Сигнал протонов $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ (соед. III₁) находится при 6,15 м. д. Такое сильное смещение этого сигнала в область слабого поля по сравнению с обычным положением сигналов алифатических протонов [8] обусловлено, как мы полагаем, анизотропным эффектом двух атомов кислорода и наблюдалось нами ранее для аннелированного в положении 1,2 карбоциклом 3-(3',4'-метилендиокси)фенилбензо[*f*]хинолина [6].

Электронные спектры поглощения соединений III_a—н (таблица) в области 235...400 нм характеризуются типичной для бензо[*f*]хинолинов структурой [9]. Длинноволновая полоса (330...406 нм) интерпретируется как α -полоса (L_b по Платту). По сравнению со спектрами 1,3-диарилбензо[*f*]хинолинов [9] эта полоса претерпевает значительный батохромный сдвиг и усиление колебательной структуры, по-видимому, за счет увеличения цепи сопряжения в результате введения бензофуранового заместителя. Более коротковолновые полосы, лежащие в области 281...297 и 236...260 нм, являются p - и β -полосами (L_a и B_b) соответственно. Как правило, p -полоса является более интенсивной, чем β -полоса, что характерно для соединений ангулярного строения — фенантрена [10], бензо[*f*]- и бензо[*h*]хинолинов [9, 11], 4,7-фенантролинов [12]. Введение галогенов, группы OCH_3 в фенильное ядро увеличивает интенсивность p -полосы, гидроксильная группа, фрагмент $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$, наоборот, снижает ее. Введение нитрогруппы в фенильное ядро приводит к выравниванию интенсивности p - и β -полос и сглаживанию колебательной структуры α -полосы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках КВг. Масс-спектры записаны на приборе МХ-1320. УФ спектры сняты на приборе Specord UV-vis для $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л растворов соединений в этаноле. Спектры ПМР получены на приборе Tesla 567A (100 МГц) в CDCl_3 для соединений III_{6,и,в,и} и в ($\text{CD}_3)_2\text{SO}$ — для III_{a,в—з,к—н}. Внутренний стандарт ТМС.

1-(2-Кумаронил)-3-арилбензо[*f*]хинолины (III_a—н). Раствор 0,01 моль азометина (I_a—н), 0,0125 моль 2-ацетилкумарона (II), 6 капель конц. HCl в 40 мл этанола нагревают 10...12 ч при 80 °С. Осадок продукта реакции отфильтровывают, обрабатывают спиртовым раствором NH_4OH , водой, этанолом. Кристаллизуют III_ж из смеси изопропанол—толуол, 1 : 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Н. С. 5,6-Бензохинолины. — Минск: Наука и техника, 1970. — 136 с.
2. Козлов Н. С., Михалевская С. В., Сержанина В. А., Сауц Р. Д. // ДАН БССР. — 1984. — Т. 28, № 9. — С. 810.
3. Гусак К. Н., Сержанина В. А., Козлов Н. Г., Грень В. В. // ХГС. — 1994. — № 10. — С. 1406.
4. Коротышова Г. П., Козлов Н. С. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. — 1990. — № 4. — С. 48.
5. Козлов Н. С., Сержанина В. А., Крот Н. А., Ковалевич К. Н., Михайлова И. П., Сауц Р. Д. // ХГС. — 1979. — № 2. — С. 169.
6. Козлов Н. Г., Гусак К. Н., Махнач С. А. // ХГС. — 1996. — № 1. — С. 34.
7. Козлов Н. С., Шманай Г. С., Субоч В. П., Вильчинская В. И. // ХГС. — 1979. — № 4. — С. 520.
8. Дайер Д. Р. // Приложения аборбционной спектроскопии. — М.: Химия, 1970. — С. 100.
9. Козлов Н. С., Гладченко Л. Ф., Сержанина В. А., Воробьева Г. В., Жихарева О. Д., Шманай Г. С., Сауц Р. Д. // ХГС. — 1977. — № 9. — С. 1237.
10. Brown Ch., Sikkel B. J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1982. — N 12. — P. 3007.
11. Простаков Н. С., Варламов А. В., Борисова Т. Н. // ХГС. — 1984. — № 5. — С. 648.
12. Козлов Н. С., Гусак К. Н., Сержанина В. А., Гладченко Л. В., Крот Н. А. // ХГС. — 1987. — № 12. — С. 1651.

Институт физико-органической химии
Белорусской АН, Минск 220072

Поступило в редакцию 18.04.96