

Е. В. Трофимова, А. Н. Федотов, С. С. Мочалов,
Ю. С. Шабаров, Н. С. Зефирова

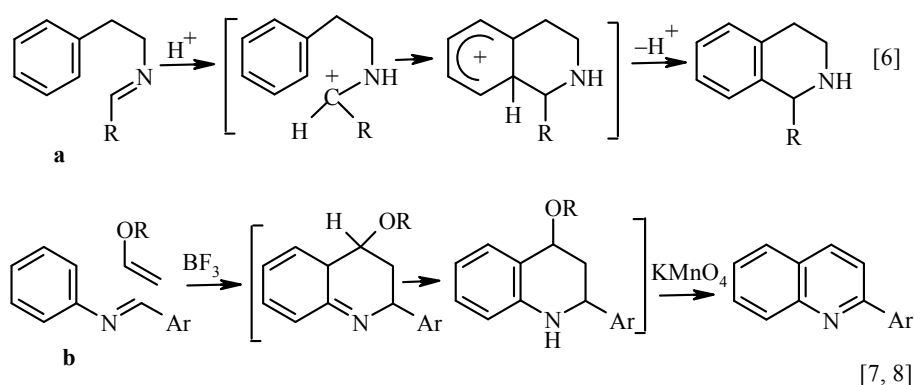
**КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
N-(4-НИТРОБЕНЗИЛИДЕН)-2-ЦИКЛОПРОПИЛ-
И N-(4-НИТРОБЕНЗИЛИДЕН)-2-АЛКЕНИЛАНИЛИНОВ.
НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ДИГИДРОХИНОЛИНОВ
И ХИНОЛИНОВ**

Изучены кислотнo-катализируемые превращения N-(4-нитробензил-иден)-2-циклопропил- и N-(4-нитробензилден)-2-алкениланилинов. Установлено, что протонированный азометиновый фрагмент N-(4-нитробензилден)-2-циклопропиланилинов не способен инициировать внутримолекулярную гетероциклизацию с участием трехуглеродного цикла. Под действием конц. H_2SO_4 N-(4-нитробензилден)-2-(1-метилциклопропил)-анилин способен превращаться в производные хинолина. В тех же условиях 2-метилциклопропил- и циклопропилзамещенные основания Шиффа образуют только соответствующие алкенилазометины (изомеризация трехуглеродного цикла). При действии умеренных кислот (трифторуксусной, полифосфорной) N-(4-нитробензилден)-2-пропенил- и N-(4-нитробензилден)-2-(бутен-2-ил)анилины с высоким выходом превращаются в соответствующие дигидрохинолины и хинолины. N-(4-Нитробензилден)-2-(2,2-диметилвинил)анилин под действием тех же кислот в принятых условиях не образует производных хинолина.

Ключевые слова: алкенилазометины, бензилиденанилины, дигидрохинолины, N-(4-нитробензилден)-2-алкениланилин, N-(4-нитробензилден)-2-циклопропиланилин, фенилциклопропаны, хинолины, циклопропаны, 2-циклопропиланилины. внутримолекулярные перегруппировки. кислотнo-катализируемые превращения.

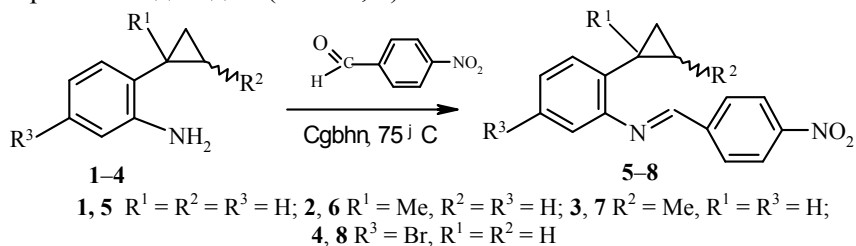
К настоящему времени описан целый ряд кислотнo-катализируемых внутримолекулярных перегруппировок и превращений в гетероциклические соединения функционально *орто*-замещенных фенилциклопропанов, которые инициируются карбокатионами, образующимися непосредственно из трехуглеродного цикла [1–4]. В отличие от этого превращения замещенных арилциклопропанов, которые явились бы следствием непосредственного внутримолекулярного взаимодействия активного электрофильного центра молекулы (например, карбена или карбокатиона) с пространственно сближенным трехуглеродным циклом (потенциальным нуклеофилом) до сих пор не известны, хотя попытки осуществить реакции такого типа предпринимались. Так, в работе [5] изучалось дезаминирование 2-циклопропилбензиламина в надежде осуществить внутримолекулярную реакцию возникающего при этом катиона бензильного типа с пространственно сближенным циклопропановым кольцом. Однако реакция не пошла по желаемому пути — образовывались только продукты внешнего нуклеофильного захвата возникающих карбокатионов.

В настоящей работе была предпринята еще одна попытка осуществить внутримолекулярное превращение замещенных арилциклопропанов, инициатором которого являлся бы электрофильный фрагмент, соседствующий с циклопропановым заместителем. С этой целью был осуществлен синтез ряда бензилиденанилинов (оснований Шиффа), анилиновый фрагмент которых содержит в *орто*-положении трехуглеродный цикл, и изучено их поведение под действием кислых агентов. Выбор указанных моделей обосновывался известными примерами кислотнокатализируемой внутримолекулярной циклизации β -фенилэтилазотметинов (**a**) в 1,2,3,4-тетрагидроизохинолины (Пикте—Шпенглер [6]) и межмолекулярным кислотнокатализируемым взаимодействием бензилиденанилинов (**b**) с алкилвиниловыми эфирами, завершающимся образованием соответствующих хинолинов [7, 8].



Из приведенных схем реакций видно, что в обоих случаях они инициируются электрофильным атомом углерода азотметиновых фрагментов, атакующим в одном случае ароматическое ядро, а в другом — электронобогатую двойную связь. Поскольку известно [9], что по химическому поведению циклопропановый фрагмент напоминает двойную связь, представлялось вполне вероятным взаимодействие электрофильного атома углерода азотметинового фрагмента N-бензилиден-2-циклопропиланилинов с пространственно приближенным трехуглеродным циклом.

Необходимые для исследования N-бензилиден-2-циклопропиланилины **5–8** были синтезированы конденсацией 2-циклопропиланилинов **1–4** с 4-нитробензальдегидом (табл. 1, 2).



Характеристики синтезированных соединений 5–13, 18, 21, 22

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
5	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	72.08	5.30	10.48	127–128	93
		72.16	5.30	10.52		
6	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂	72.41	6.02	9.72	77–79	81
		72.83	5.75	10.00		
7	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂	72.23	5.95	10.12	107–108	63
		72.83	5.75	10.00		
8	C ₁₆ H ₁₃ N ₂ BrO ₂	55.38	4.01	7.95	135–136	95
		55.67	3.79	8.12		
9	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	72.11	5.53	10.67	136–137	61
		72.16	5.30	10.52		
10*	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂	73.02	5.51	9.72	92–93	60
		72.83	5.75	10.00		
11	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂	72.48	5.83	9.82	106–107	58
		72.83	5.75	10.00		
12	C ₁₆ H ₁₃ N ₂ BrO ₂	55.21	3.89	8.22	146–147	85
		55.67	3.79	8.12		
13	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₃	68.38	5.92	9.53	82–83	20
		68.46	6.04	9.40		
18* ²	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	73.51	5.13	10.01	164–165	58
		73.36	5.07	10.07		
21* ³	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	72.61	4.54	10.53	130–132	73
		72.70	4.59	10.51		
22* ³	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ BrO ₂	55.76	3.08	8.19	147–149	79
		55.99	3.23	8.16		

* Наряду с соединением **10** выделен с выходом 15% 2-(4-нитрофенил)-3,4-диметилхинолин (**18**).

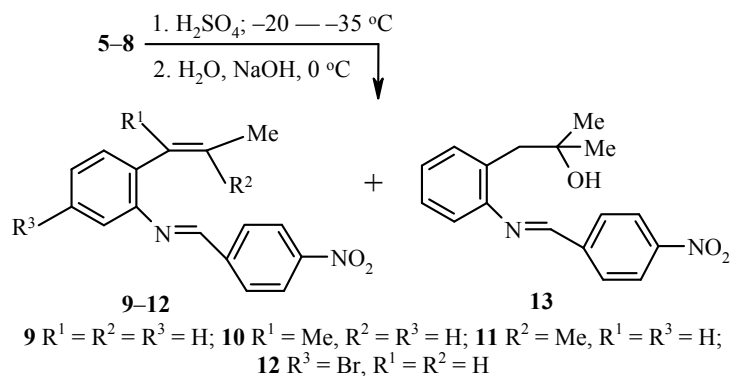
*² Реакцию проводили в серной кислоте при 5 °С.

*³ Циклизацию осуществляли под действием трифторуксусной кислоты.

Было показано, что бензилиденанилины **5–7** под действием таких кислых агентов, которые протонируют атом азота* и не размыкают циклопропановое кольцо при 20 °С (уксусная, трифторуксусная, фосфорная кислоты или эфират трехфтористого бора), совершенно не изменяются. Таким образом, и в этом случае, как и при дезаминировании 2-циклопропилбензиланилина [5], циклопропановый фрагмент оказался устойчивым к действию пространственно сближенного атома углерода, имеющего ярко выраженный электрофильный характер.

Оказалось далее, что под действием конц. H₂SO₄ при –20 °С — –35 °С (т. е. в условиях, в которых циклопропановый фрагмент способен быть источником карбениевых ионов [1, 4]) циклопропилзамещенные основания Шиффа **5–8** также не претерпевают внутримолекулярных превращений — осуществляется лишь обычная кислотно-катализируемая изомеризация трехуглеродного цикла в непредельный фрагмент [10], и в результате с высоким выходом образуются изомерные исходным бензилиденанилинам **5–8** N-(4-нитро)бензилиден-2-алкениланилины **9–12**, (табл. 1, 2).

* Методом ЯМР ¹H установлено, что в растворе CF₃COOH атом азота бензилиденанилинов **5–8** протонирован.

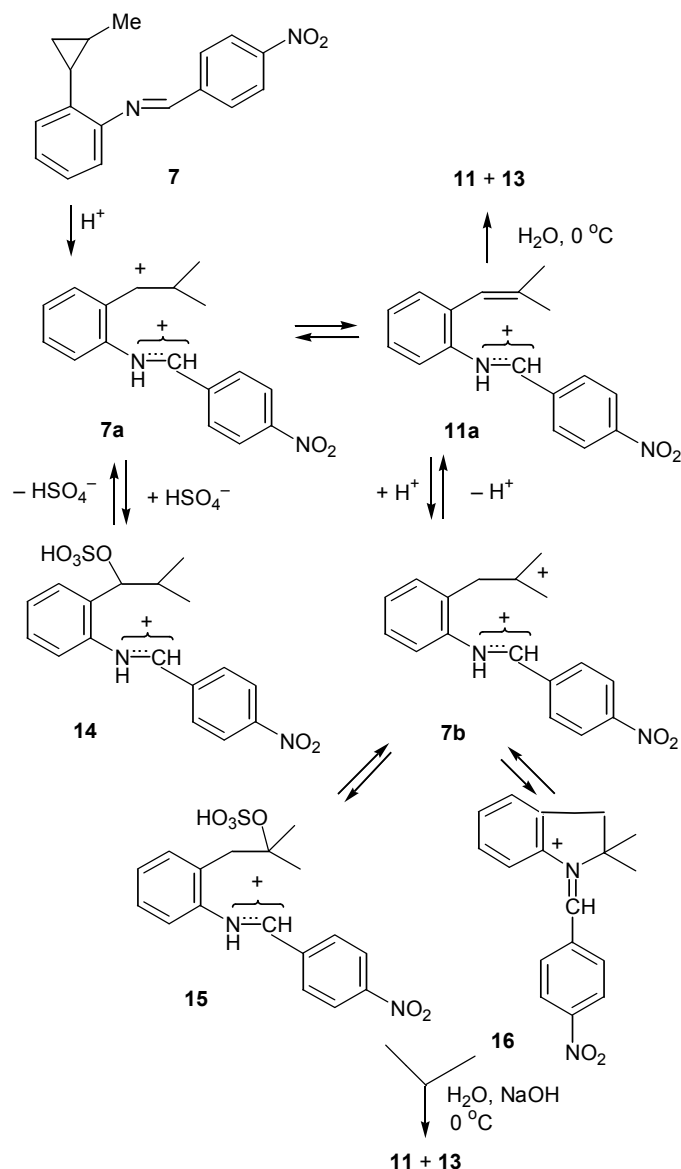


Т а б л и ц а 2

Спектры ЯМР ^1H , ИК и УФ полученных соединений

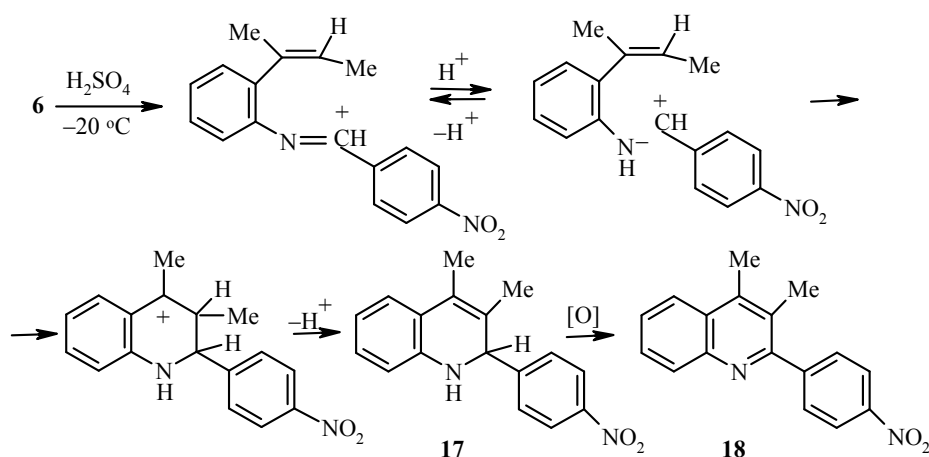
Соединение	Химический сдвиг, δ , м. д. (J , Гц)	ν , cm^{-1}	λ , нм
5	2.0–2.53 (1H, м, CH); 0.5–1.13 (4H, м, CH_2CH_2); 8.58 (1H, с, N=CH); 6.78–7.32 (4H, м, Ar-3-H...6-H), 7.93 и 8.22 (4H, 2д, $J_1 = J_2 = 7$, Ar-2'-H, 3'-H, 5'-H, 6'-H)	1630	
6	0.6–0.9 (4H, м, CH_2CH_2); 8.6 (1H, с, N=CH); 6.9–7.57 (4H, м, Ar-3-H...6-H); 8.2 и 8.43 (4H, 2д, $J_1 = J_2 = 7$, Ar-2'-H, 3'-H, 5'-H, 6'-H)	1638	
7	1.87–2.2 (1H, м, CH); 0.6–1.1 (3H, м, CH_2CH_2); 8.46 (1H, с, N=CH); 6.8–7.27 (4H, м, Ar-3-H...6-H); 8.05 и 8.65 (4H, 2д, $J_1 = J_2 = 7$, Ar-2'-H, 3'-H, 5'-H, 6'-H)	1635	
8	2.08–2.55 (1H, м, CH); 0.6–1.1 (4H, м, CH_2CH_2); 8.65 (1H, с, N=CH); 6.77–7.55 (3H, м, Ar-3-H, 4-H, 6-H); 8.25 и 8.52 (4H, 2д, $J_1 = J_2 = 7$, Ar-2'-H, 3'-H, 5'-H, 6'-H)	1635	
9	1.95 (3H, д, д, $J_{3,2} = 7, J_{3,1} = 2$, CH_3); 5.90–6.55 (2H, м, CH=CH); 8.40 (1H, с, N=CH); 6.60–7.60 (4H, м, Ar-3-H, 4-H, 6-H); 8.0 и 8.30 (4H, 2д, $J_1 = J_2 = 7$, Ar-2'-H, 3'-H, 5'-H, 6'-H)	1630	
10	1.85 (3H, д, $J = 7$, 2- CH_3); 2.03 (3H, д, $J = 1.5$, 1- CH_3); 5.55 (1H, кв. кв, $J_1 = 7, J_2 = 1.5$, C=CH); 8.40 (1H, с, N=CH); 6.83–7.35 (4H, м, Ar-3-H – 6-H); 7.98 и 8.18 (4H, 2д, $J_1 = J_2 = 8$, Ar-2'-H, 3'-H, 5'-H, 6'-H)	1629	
11	1.75 (3H, д, $J = 2$, <i>цис</i> - CH_3); 1.75 (3H, д, $J = 1.5$, <i>транс</i> - CH_3); 6.29 (1H, м, CH=C); 8.28 (1H, с, –N=CH–); 6.81–7.26 (4H, м, Ar-3-H, 4-H, 5-H, 6-H); 7.90 и 8.20 (4H, 2д, $J_1 = J_2 = 8$, Ar-2'-H, 3'-H, 5'-H, 6'-H)	1630	
12	1.84 (3H, д, д, $J_{3,1} = 2, J_{3,2} = 7$, CH_3); 5.8–6.9 (2H, м, CH=CH); 8.35 (1H, с, N=CH); 6.90–7.35 (3H, м, Ar-3-H, 4-H, 6-H); 7.95 и 8.25 (4H, 2д, $J_1 = J_2 = 7$, Ar-2'-H, 3'-H, 5'-H, 6'-H)	1635	
13	1.13 (6H, с, 2 CH_3); 2.84 (2H, с, CH_2); 4.4 (1H, уш. с, OH); 8.38 (1H, с, N=CH); 6.90–7.18 (4H, м, Ar-3-H...6-H); 7.84 и 8.17 (4H, 2д, $J_1 = J_2 = 9$, Ar-2'-H, 3'-H, 5'-H, 6'-H)		
18	2.40 (3H, с, 3-C – CH_3); 2.72 (3H, с, 4-C – CH_3); 7.58 (1H, д, т, $J_o = 7.6, J_m = 2$, 6-H); 7.69 (1H, д, т, $J_o = 7.6, J_m = 2$, 7-H); 8.05 (1H, д, д, $J_o = 7.6, J_m = 2$, 5-H); 8.07 (1H, д, д, $J_o = 7.6, J_m = 2$, 8-H); 7.74 и 8.34 (4H, 2д, $J_1 = J_8 = 8$, Ar-2'-H, 3'-H, 5'-H, 6'-H)		280, 310
21	2.48 (3H, с, CH_3); 8.12 (1H, д, д, $J_o = 7, J_m = 2$, 5-H); 7.57 (1H, д, т, $J_o = 7, J_m = 2$, 6-H); 7.69 (1H, д, т, $J_o = 7, J_m = 2$, 7-H); 7.82 (1H, д, д, $J_o = 7, J_m = 2$, 8-H); 8.07 (1H, с, 4-H); 7.77 и 8.33 (4H, 2д, $J_1 = J_2 = 8$, Ar-2'-H, 3'-H, 5'-H, 6'-H)		260, 290
22	2.47 (3H, с, CH_3); 8.16 (1H, с, 4-H); 8.26 (1H, д, $J_o = 7.6$, 5-H); 7.69 (1H, д, $J_o = 7$, 6-H); 7.88 (1H, с, 8-H); 7.71 и 8.31 (4H, 2д, $J_1 = J_2 = 7.6$, Ar-2'-H, 3'-H, 5'-H, 6'-H)		275, 300

Интересно, что в случае азометина **7** наряду с непредельным соединением **11** образовывалось значительное количество (~20%) N-(4-нитробензилиден)-2-(2-метил-2-гидроксипропил)анилина (**13**). За образование соединения **13** ответственен, очевидно, непредельный азометин **11**, образующийся из карбокатиона **7a**. Последний, находясь в протонированной форме **11a**, может дать предшественников карбинола **13** уже в реакционной среде (соединение **15** и **16**) либо сам трансформироваться в карбинол **13** в результате стандартной обработки реакционной смеси, как соединение, содержащее непредельный фрагмент — источник легко генерируемого третичного катиона.



В процессе изучения превращений соединений **5–7** под действием конц. H_2SO_4 было обнаружено, что поведение N-бензилиден-2-циклопропиланилинов, содержащих метильные заместители в малом

цикле, отличается от поведения соединений, в состав которых входит незамещенный трехуглеродный цикл. Например, изомеризация циклопропанового фрагмента N-бензилиден-2-(1-метилциклопропил)анилина (**6**) без осложнений протекает при более низкой температуре ($-35\text{ }^{\circ}\text{C}$) по сравнению с изученными в работе аналогами **5**, **8**, претерпевающими изомеризацию лишь при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если же реакцию соединения **6** с серной кислотой проводить при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, в условиях, при которых из соединений **5**, **8** образуются только азометины, то в реакционной смеси наряду с неопределенным азометином **10** обнаруживаются 2-(4-нитрофенил)-3,4-диметилдигидрохинолин (**17**) и 2-(4-нитрофенил)-3,4-диметилхинолин (**18**) в соотношении 4 : 2 : 1 соответственно*.



Оказалось далее, что если температуру реакционной смеси, образовавшейся при растворении бензилиденанилина **6** в конц. H_2SO_4 при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, постепенно повысить до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и подвергнуть ее стандартной обработке, то с общим выходом 92% образуется смесь дигидрохинолина **17** и хинолина **18** в соотношении 9 : 1. При этом, если раствор полученных в указанном соотношении соединений **17** и **18** в CCl_4 выдерживать при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение суток, то соотношение последних изменится на противоположное. Этот факт свидетельствует о том, что дигидрохинолин **17** предрасположен к легкому дегидрированию даже в отсутствие специально вводимых для этих целей [7, 8] окислителей.

Интересно, что N-(4-нитробензилиден)-2-(2-метилциклопропил)анилин **7** так же легко, как азометин **6**, претерпевающий изомеризацию под действием конц. H_2SO_4 при $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, не дает продуктов гетероциклизации с повышением температуры реакции; после стандартной обработки реакционной смеси, выдержанной при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч, были выделены только азометины **11** и **13**.

По всей вероятности, взаимодействие атома углерода двойной связи соединения **11**, содержащего два алкильных заместителя, с электрофильным атомом углерода азометиновой группы затруднено по пространственным

* По данным спектра ЯМР ^1H сернокислотного раствора реакционной смеси, атомы

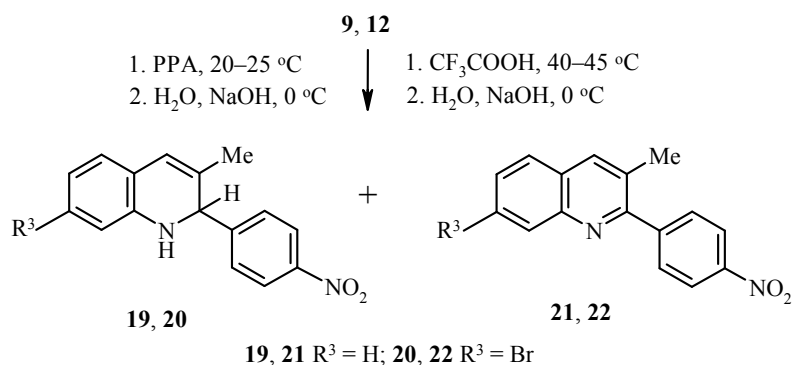
азота соединений **10**, **17** и **18** протонированы. Причиной. По-видимому, нельзя исключить и тот факт, что концентрация испытывающего затруднения для гетероциклизации азометина **11** в реакционной смеси относительно мала из-за его предрасположенности, по сравнению с другими изученными нами алкенилазометинами, образовывать соединения **15** и **16**.

Поскольку циклопропилбензилиденанилины **5** и **8** в конц. H_2SO_4 так же легко, как соединения **6** и **7**, способны превращаться в соответствующие алкенилазометины **11** и **12**, можно было ожидать, что с повышением температуры реакции до $-20\text{ }^\circ\text{C}$, осуществится гетероциклизация по типу той, которую претерпевал азометин **6**. Однако оказалось, что, в отличие от соединения **6**, циклопропилазометины **5**, **8** не превращаются в конц. H_2SO_4 в соответствующие дигидрохинолины и хинолины в интервале температур от $-20\text{ }^\circ\text{C}$ до $0\text{ }^\circ\text{C}$; после стандартной обработки сернокислотных растворов соединений **5**, **8**, выдержанных при $0\text{ }^\circ\text{C}$ даже в течение 12 ч, были выделены только алкенилбензилиденанилины **9**, **12** (выход $\sim 20\%$ в каждом случае) и *n*-нитробензальдегид. При этом образовывалась значительная часть водорастворимых соединений, идентифицировать которые не удалось. Дальнейшее повышение температуры реакции соединений **5**, **8** с серной кислотой до $20\text{ }^\circ\text{C}$ привело к осмолению, хотя в обоих случаях с невысоким выходом были выделены азометины **9**, **12** и 4-нитробензальдегид.

Результаты превращения N-(4-нитробензилиден)-2-(1-метил)циклопропиланилина **7** под действием серной кислоты в различных температурных условиях свидетельствуют о том, что, во-первых, алкенилбензилиденанилины типа **9–12**, образующиеся в результате изомеризации циклопропилзамещенных азометинов **5–8**, могут существовать в растворе конц. H_2SO_4 и, во-вторых, что указанные непредельные азометины в принципе способны претерпевать внутримолекулярную циклизацию. Последнее подтверждается и независимым опытом: реакция N-(4-нитробензилиден)-2-(бутенил-2)анилина **10** с конц. H_2SO_4 при $-5\text{ }^\circ\text{C}$ с последующей стандартной обработкой с высоким выходом приводит только к замещенному хинолину **18**.

Принимая во внимание тот факт, что N-(4-нитробензилиден)-2-(бутенил-2)анилин **10** под действием конц. H_2SO_4 при $-5\text{ }^\circ\text{C}$ легко превращается в 3,4-диметилхинолин **18**, а также полагая, что конц. H_2SO_4 при $20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$ может вызвать полимеризацию образующихся из циклопропилзамещенных оснований Шиффа **5**, **8** N-(4-нитробензилиден)-2-пропениланилинов **9**, **12** (см., например, [10]), мы попытались использовать для циклизации последних более слабые кислоты — трифторуксусную и ПФК.

Оказалось, что под действием указанных кислот основание Шиффа **9** и его бромзамещенный аналог **12** действительно способны к внутримолекулярной циклизации, и в результате с высокими выходами образуются смеси соответствующих дигидрохинолинов **19**, **20** и хинолинов **21**, **22** со значительным преобладанием первых.



Важным моментом в процессе превращения алкенилазометина **9** под действием $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ и ПФК является то, что после стандартной обработки реакционной смеси всегда образуется смесь соответствующего дигидрохинолина и хинолина, причем количество первого преобладает, достигая соотношения 2 : 1 (установлено методом ЯМР ^1H). В отличие от этого, в случае азометина **12** дигидрохинолин зафиксирован только в реакционной среде, а в качестве конечного продукта реакции был выделен лишь хинолин **22**. Следует отметить, что попытка выделить дигидрохинолин **19** в индивидуальном виде не удалась — по мере разделения, как на колонках с Al_2O_3 , так и на пластинках с силикагелем, дигидрохинолин **19** легко превращался в хинолин **21**. Тем не менее нам удалось получить смесь дигидрохинолина **19** и хинолина **21** в соотношении 10 : 1 и по данным спектра ЯМР ^1H указанной смеси однозначно установить строение 1,2-дигидрохинолина **19**.

Интересно, что под действием $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ и ПФК даже за меньшее время реакции бензилиденанилин **10** количественно превращается в диметилхинолин **18**. Этот результат свидетельствует о том, что диметилзамещенная двойная связь азометина **10** значительно активнее взаимодействует с электрофильным атомом углерода азометиновой группы, чем двойная связь пропенильного фрагмента соединений **9** и **12**, что, по-видимому, обуславливает быстрое накопление в реакционной смеси дигидрохинолина **17**, окисляющегося далее в хинолин **18**.

Таким образом, если осуществить внутримолекулярную циклизацию соответствующих циклопропилзамещенных оснований Шиффа непосредственно под действием конц. H_2SO_4 не удастся, то ее можно провести постадийно: сначала изомеризовать циклопропилазометины (типа **9** или **12**), которые затем превратить в соответствующие дигидрохинолины и хинолины, обрабатывая их более слабыми кислотами и при более высоких температурах.

Следует отметить, что образование дигидрохинолинов или хинолинов в условиях кислотно-катализируемой реакции бензилиден-2-циклопропил- или бензилиден-2-алкениланилинов является новым типом построения хинолиновой системы, отличающимся от всех известных до сих пор [12]. Принимая во внимание тот факт, что N-(бензилиден)-2-циклопропил-анилины типа **5–7** относительно доступны, можно предположить, что метод синтеза дигидрохинолинов и хинолинов из циклопропил-

замещенных оснований Шиффа найдет применение в органическом синтезе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре Varian XL-100 и VXR-400 в CCl_4 и CDCl_3 (внутренний стандарт ТМС). ИК спектры сняты на приборе UR-20 (в жидкой пленке или вазелиновом масле). УФ спектры получены на приборе Cary-15 (в CHCl_3). Контроль за чистотой полученных соединений осуществляли методом ГЖХ и методом ТСХ на пластинках Silufol. ГЖХ анализ осуществляли на приборе Цвет-104. Газ-носитель — азот, колонка — 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (3000 × 4мм). Колоночную хроматографию проводили на окиси алюминия II ст. акт., элюент — эфир—пентан, 2 : 1, эфир.

Характеристики и данные элементного анализа впервые синтезированных соединений приведены в табл. 1 и 2.

2-Циклопропиланилины 1–4 получают восстановлением соответствующих *o*-нитрофенилциклопропанов как описано в [13–15].

Основания Шиффа 5–8 синтезируют по следующей методике: к раствору 1.51 г (0.01 моль) *n*-нитробензальдегида в 30 мл этилового спирта добавляют 0.01 моль соответствующего *o*-аминофенилциклопропана. Выдерживают реакционную смесь 2 ч при 20 °С и, охладив до –10 °С, отфильтровывают выпавшие кристаллы, промывают их пентаном (2 × 20 мл) и перекристаллизовывают из 30 мл этилового спирта.

Изомеризация N-(4-нитробензилиден)-2-циклопропиланилинов 5–8 (оснований Шиффа) под действием конц. H_2SO_4 . (Общая методика). К 30 мл конц. H_2SO_4 , охлажденной до –20 °С, при интенсивном перемешивании добавляют небольшими порциями 0.01 моль соответствующего основания Шиффа 5–8. Реакционную смесь перемешивают при той же температуре 1.5 ч, выливают в 100 г толченого льда, подщелачивают при охлаждении концентрированным раствором едкого натра до слабощелочной реакции, продукты реакции экстрагируют эфиром и сушат сульфатом магния. Остаток после упаривания растворителя либо перекристаллизовывают из этилового спирта, либо, в случае маслообразных соединений, очищают колоночной хроматографией.

По описанной выше методике из соединения **5** получают N-[(4-нитробензилиден)-2-пропенил-1]анилин (**9**); из соединения **6** получают N-(4-нитробензилиден)-2-(бутенил-2)анилин (**10**) и 2-(4-нитрофенил)-3,4-диметилхинолин (**18**); из соединения **7** — N-(4-нитробензилиден)-2-(2-метилпропенил-1)анилин (**11**) и N-(4-нитробензилиден)-2-(2-метил-2-гидроксипропил)анилин (**13**); из соединения **8** — N-(4-нитробензилиден)-2-(пропенил-1)-5-броманилин (**12**). Аналогичным образом из соединения **6** под действием конц. H_2SO_4 при –5 °С получают 2-(4-нитрофенил)-3,4-диметилхинолин (**18**).

Циклизация орто-алкенилзамещенных бензилиденанилинов 9, 12 под действием ПФК. (Общая методика). Основания Шиффа (0.01 моль) растворяют в 30 мл ПФК и перемешивают 8 ч при 30–35 °С. Реакционную смесь выливают при перемешивании в 150 мл воды, нейтрализуют раствором едкого натра, экстрагируют эфиром 2 × 100 мл, эфирные вытяжки промывают водой и сушат сульфатом магния. Остаток после упаривания растворителя хроматографируют на колонке. По общей методике из 2.66 г (0.01 моль) соединения **9** получают 1.9 г (69%) 2-(4-нитрофенил)-3-метилхинолина (**21**), а из 3.45 г (0.01 моль) соединения **12** получают 2.34 г (66%) 2-(4-нитрофенил)-3-метил-7-бромхинолина (**22**).

Циклизация орто-пропенилзамещенных бензилиденанилинов 9, 12 под действием трифторуксусной кислоты. (Общая методика). Соединения **9, 12** (0.01 моль) растворяют в 40 мл трифторуксусной кислоты, перемешивают реакционную смесь при 40–45 °С 4 ч, выливают ее в 200 мл воды и далее обрабатывают как в предыдущей методике. По стандартной методике из соединения **9** получают 2-(4-нитрофенил)-3-метилхинолин (**21**), а из соединения **12** — 2-(4-нитрофенил)-3-метил-7-бромхинолин (**22**).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Н. Федотов, И. Н. Шишкина, С. С. Мочалов, О. А. Субботин, Ю. С. Шабаров, *ЖОрХ*, **23**, 112 (1987).
2. А. Н. Федотов, И. Н. Шишкина, Т. Г. Кутателадзе, С. С. Мочалов, Ю. С. Шабаров, *ХГС*, 1063 (1987).
3. T. Lebedev, N. K. Karakhanova, S. S. Mochalov, N. D. Tretyakova, R. Hass, *European Mass Spectrometry*, **4**, 55 (1998).
4. С. С. Мочалов, А. Н. Федотов, Т. Г. Кутателадзе, Е. В. Трофимова, Ю. С. Шабаров, Н. С. Зефилов, *ХГС*, 321 (1998).
5. Т. Г. Кутателадзе, А. Н. Федотов, С. С. Мочалов, Ю. С. Шабаров, *Вестн. МГУ. Сер. хим.*, **29**, 83 (1988).
6. A. Pictet, T. Spengler, *Ber.*, **44**, 2030 (1911).
7. P. Brocklenhurst, *Tetrahedron*, **18**, 299 (1962).
8. Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, *Успехи химии*, **27**, 1321 (1958).
9. С. С. Мочалов, Я. И. Кузьмин, А. Н. Федотов, Е. В. Трофимова, Р. А. Газзаева, Ю. С. Шабаров, Н. С. Зефилов, *ЖОрХ*, **34**, 1379 (1998).
10. Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, С. А. Благодатских, Р. Я. Левина, *ЖОрХ*, **6**, 2038 (1970).
11. В. И. Григос, Л. С. Поваров, Б. М. Михайлов, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **12**, 2163 (1965).
12. П. А. Кларс, *Общая органическая химия*, Химия, Москва, 1985, **8**, 197.
13. Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, И. П. Степанова, Г. В. Алексахин, *ДАН*, **207**, 621 (1972).
14. Ю. С. Шабаров, С. С. Мочалов, А. Н. Федотов, А. И. Сизов, *ЖОрХ*, **15**, 1425 (1979).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Москва 119899, Россия
e-mail: fed@org.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 13.12.99