

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кисель В. М., Ковтуненко В. А., Туров А. В., Тылтин А. К., Бабичев Ф. С. // ХГС. — 1991. — № 3. — С. 389.

В. М. Кисель, Л. М. Потиха, В. А. Ковтуненко

Киевский университет им. Тараса Шевченко,  
Киев 252017

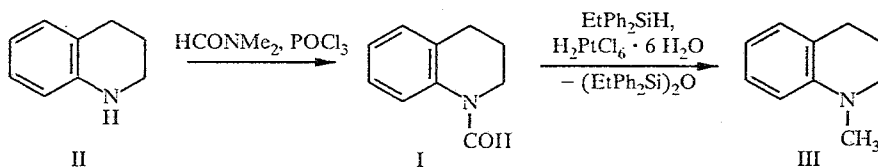
Поступило в редакцию 14.02.95

ХГС. — 1995. — № 3. — С. 423

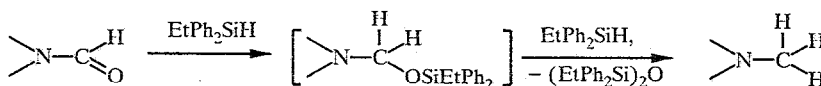
ВОССТАНОВЛЕНИЕ 1-ФОРМИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА  
ЭТИЛДИФЕНИЛСИЛАНОМ

1-Формил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (I) является ценным интермедиатом в синтезе алкалоидов и других терапевтических средств [1]. В литературе описаны способы получения соединения I восстановлением хинолина смесью муравьиная кислота—формиат натрия [2], формамид—муравьиная кислота [2] или муравьиной кислотой в присутствии низших алкиловых эфиров (или ацетона) в жестких условиях [1]. В других случаях проводилась обработка хинолина газообразной муравьиной кислотой [3] или последовательно муравьиной кислотой и метилформиатом [4]. Йодистый метилхинолиний также восстанавливается до соединения I под действием муравьиной кислоты в присутствии формиата натрия или триэтиламина [5].

Нами обнаружено, что соединение I легко получается ацилированием 1,2,3,4-тетрагидрохинолина (II) диметилформиатом по реакции Вильсмейера в присутствии хлорокси фосфора при 60 °С. Выход продукта достигает 76%.



При взаимодействии полученного амида I с этилдифенилсиланом в присутствии платинохлористоводородной кислоты вместо ожидаемого продукта присоединения — силосиметиламина [6] — получен продукт гидридного восстановления — 1-метилтетрагидрохинолин III.



При соотношении компонентов реакционной смеси альдегид : силан = =1 : 2 моль/моль и температуре 125 °С выход соединения III составляет ~50%.

Спектр ПМР снят на приборе Bruker WH-90/DS (внутренний стандарт ТМС). Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре MS-50 или хромато-масс-спектрометре MS-25 (70 эВ) фирмы Kratos.

1-Формил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин (I). К смеси 13,3 г (0,1 моль) тетрагидрохиолина и 7,3 г (0,1 моль) диметилформамида при энергичном перемешивании и охлаждении льдом прикапывают 9,3 мл (0,1 моль) хлорокиси фосфора в течение 40 мин так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 20 °С. Перемешивают 3 ч при 60 °С. Для разложения образовавшегося комплекса к реакционной смеси добавляют 200 мл льда и нейтрализуют кислоту до pH 6 0,5 н. раствором едкого натра. Продукт трижды экстрагируют 50 мл эфира. Эфирный экстракт подщелачивают до pH 10 и сушат над MgSO<sub>4</sub>. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме и собирают фракцию при 148...150 °С (9 гПа). Выход 12,2 г (76%). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>); 8,74 (1H, с, СОН), 7,71 (4H, м, Ar), 3,78 (2H, т, 2-CH<sub>2</sub>), 2,80 (2H, т, 4-CH<sub>2</sub>), 1,98 м. д. (2H, м, 3-CH<sub>2</sub>). Масс-спектр (*m/z*): 161 (M<sup>+</sup>), 132 (M<sup>+</sup>-СНО).

1-Метил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин (II). К смеси 1,6 г (10 ммоль) 1-формил-1,2,3,4-тетрагидрохиолина и 4,24 г (20 ммоль) дифенилэтилсилана добавляют 0,04 мл Н<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0,1 н. в *изо*-пропаноле). Реакционную смесь нагревают при 125...150 °С в течение 12 ч. За ходом реакции следят по результатам газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Выход ~50%.

Масс-спектр (*m/z*, относительная интенсивность, %): 147 (M<sup>+</sup>, 72), 146 (M<sup>+</sup>-H, 100), 132 (M<sup>+</sup>-Me, 10), 130 (15), 117 (12), 91 (15), 77 (12).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ger. Offen. 2051642 / T. Voelker, K. Hering, E. Dallwigk // С. А. — 1971. — Vol. 75. — 35797.
2. Кост А. Н., Юдин Л. Г. // ЖОХ. — 1955. — Т. 25, №10. — С. 1947.
3. Луговик В. А., Юдин Л. Г., Попов А. М., Кованева М. А. // Вестн. Моск. ун-та. (хим.). — 1971. — Т. 12, № 5. — С. 601; С. А. — 1972. — Vol. 76. — 46057.
4. Pat.Swiss 540908 / T. Voelker, K. Hering // С. А. — 1974. — Vol. 80. — 27118.
5. Кост А. Н., Юдин Л. Г. // ЖОХ. — 1956. — Т. 26, № 6. — С. 1720.
6. Пухнаревич В. Б., Лукевиц Э., Копылова Л. И., Воронков М. Г. // Перспективы гидросилилирования. — Рига, 1992. — С. 190.

Э. Лукевиц, А. Заблочкая, И. Сегал

Латвийский институт органического  
синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 8.03.95

ХГС. — 1995. — № 3. — С. 424