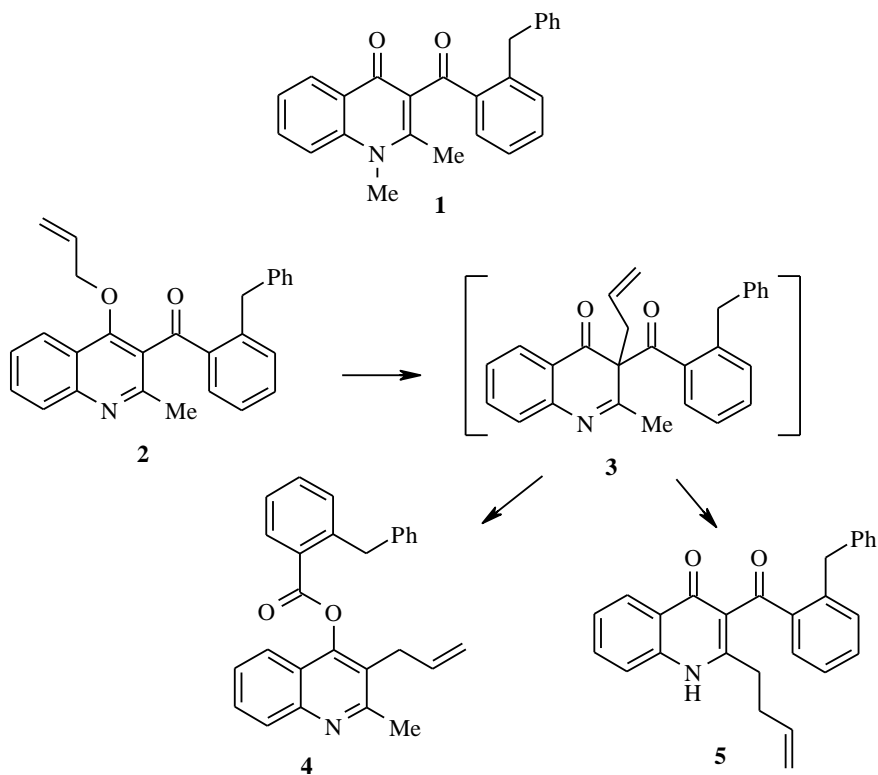


НЕОБЫЧНАЯ МИГРАЦИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В 4-АЛЛИЛОКСИ-3-(2-БЕНЗИЛБЕНЗОИЛ)-2-МЕТИЛХИНОЛИНАХ

Ключевые слова: фотохромы, хинолин, перегруппировка Кляйзена, перегруппировка Коупа.

Фотообратимые фотохромные системы являются объектом много-численных исследований благодаря их потенциалу в качестве компонентов оптоэлектронных устройств [1]. Ранее [2] мы показали, что бесцветный 3-(2-бензилбензоил) 1,2-диметил-4(1H)хинолинон (**1**) вступает в обратимую

фотоиндуцируемую реакцию циклизации с образованием красного флуоресцентного продукта. Наши дальнейшие исследования хинолонов этого ряда включали введение в положение 2 заместителей, способных к полимеризации.



Перспективным прекурсором для достижения этой цели нам представ- лялось производное **2** (полученное с выходом 60% из соответствующего N-незамещенного хинолинона и аллилбромид в ДМФА/ K_2CO_3). Можно было ожидать, что соединение **2** вступит в последовательность перегруппировок Кляйзена и Коупа, описанную ранее для 3-метил- [3] и 3-этоксикарбонилзамещенных [4] 4-аллилоксихинолинов, с образованием целевого 2-(4-бутенил)замещенного производного **5**. Однако при нагревании **2** в *o*-дихлорбензоле основным продуктом неожиданно оказался (3-аллил-2-метилхинолин-4-ил)-2-бензилбензоат **4** (выход 48%). Логично предпо- ложить, что соединение **4** образуется из промежуточного продукта пере- группировки Кляйзена **3**. Действительно, подобная миграция бензоильной группы недавно была постулирована для объяснения состава продуктов реакции в условиях вакуумного флеш-термолиза при 650 °C [5]. В нашем случае 1,3-сдвиг 2-бензилбензоильной группы от углерода к кислороду происходит при относительно низкой температуре и эффективно конку- рирует с этапом перегруппировки Коупа. Вероятно, направление

реакции обусловлено стерическими затруднениями со стороны объемной 2-бензил-бензоильной группы. Действительно, для 3-бензоильного аналога обмена

заместителями в положениях 2, 3 не наблюдалось, и в тех же условиях ожидаемый 3-бензоил-2-бутенилхинолинон был получен в качестве единственного продукта.

Ввиду особенной важности 4-хинолинонов как биологически активных веществ [6] систематическое изучение этой неожиданной последовательности перегруппировок может открыть новые синтетические подходы к прежде неизвестным и труднодостижимым 3-замещенным производным 4-хинолинонов.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C снимали на приборе Bruker 250 (250 и 65 МГц соответственно) в DMSO-d_6 (соединение 4) и CDCl_3 (соединение 5), внутренний стандарт ТМС.

Получение (2-метил-3-проп-2-ен-1-илхинолин-4-ил)-2-бензилбензоата (4) и 3-[(2-бензилфенил)карбонил]-2-бут-3-ен-1-илхинолин-4(1H)-она (5). Раствор 690 мг соединения 2 в 10 мл *o*-дихлорбензола кипятят в течение 1 ч. После разделения на хроматографической колонке (силикагель, этилацетат–циклогексан) получают 210 мг (30%) соединения 5 (бесцветный порошок, т. пл. 186–187 °С) и 330 мг (48%) соединения 4 (бесцветные кристаллы (из гептана), т. пл. 125–126 °С).

Соединение 4. Спектр ЯМР ^1H , а – бензоильная; b – бензильная; d – аллильная группы): 2.76 (3H, с, CH_3); 3.34–3.46 (2H, м, 1d- CH_2); 4.51 (2H, с, CH_2Ph); 4.94 (1H, д. т. д., $J = 17.1, J = 1.7, J = 1.5$, H-3d *trans*); 5.04 (1H, д. т. д., $J = 10.2, J = 1.6, J = 1.5$, H-3d *cis*); 5.83 (1H, д. д. т., $J = 17.1, J = 10.2, J = 5.8$, H-2d); 7.10–7.20 (2H, м, H-3b и H-5b); 7.20–7.31 (3H, м, H-2b, 4b, 6b); 7.32–7.52 (4H, м, H-3a, 5a, 4a, 7); 7.59–7.67 (1H, м, H-6a); 7.65 (1H, д. д. д., $J = 8.5, J = 6.6, J = 1.8$, H-6); 8.03 (1H, д. д. д., $J = 8.5, J = 0.8, J = 0.7$, H-5); 8.39 (1H, д. д., $J = 7.8, J = 1.4$, H-8). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 23.7 (CH_3); 31.1 (CH_2); 39.9 (CH_2Ph); 116.7 ($=\text{CH}_2$); 121.3 (CH); 121.7 (C); 123.3 (C); 126.2 (CH); 126.4 (CH); 127.0 (CH); 127.6 (C); 128.5 (2CH); 128.7 (CH); 129.0 (2CH); 129.4 (CH); 131.8 (CH); 132.6 (CH); 133.6 (CH); 134.0 (CH); 140.7 (C); 144.3 (C); 147.8 (C); 152.6 (C); 160.2 (C(5)=O); 164.5 (O=C=O). Найдено, %: C 82.47; H 5.90; N 3.49. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 82.42; H 5.89; N 3.56.

Соединение 5. Спектр ЯМР ^1H (а – бензоильная; b – бензильная; с – бутенильная группы): δ , м. д. (J , Гц): 2.33–2.46 (2H, м, H-2c); 2.61–2.71 (2H, м, H-1c); 4.27 (2H, с, CH_2Ph); 4.94–5.05 (2H, м, $=\text{CH}_2$); 5.79 (1H, д. д. т., $J = 16.9, J = 10.4, J = 6.4$, H-3c); 7.12–7.29 (7H, м, H-2b–H-6b, H-3a, 5a); 7.29–7.44 (2H, м, H-6, 4a); 7.49 (1H, д. д., $J = 7.7, J = 1.0$, H-6a); 7.61 (1H, д. д., $J = 8.4, J = 1.0$, H-8); 7.70 (1H, д. д. д., $J = 8.4, J = 6.9, J = 1.5$, H-7); 8.00 (1H, д. д., $J = 8.1, J = 1.5$, H-5); 11.94 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 30.7 (CH_2); 32.9 (CH_2); 38.0 (CH_2Ph); 115.8 ($=\text{CH}_2$); 118.2 (CH); 120.7 (C); 123.8 (CH); 124.9 (C); 125.0 (CH); 125.8 (CH); 126.0 (CH); 128.2 (2CH); 129.0 (2CH); 129.8 (CH); 131.0 (CH); 131.2 (CH); 132.4 (CH); 136.8 (CH); 139.44 (C); 139.46 (C); 140.3 (C); 141.2 (C); 153.2 (C); 175.3 (C(4)=O); 198.8 (C=O). Найдено, %: C 82.51; H 5.82; N 3.55. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 82.42; H 5.89; N 3.56.

Структуры 2 и 4 дополнительно подтверждены данными PCA. Соответствующие файлы CIF депонированы в Кембриджской кристаллографической базе данных (CCDC 740002 и CCDC 740003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Photoreactive Materials for Ultrahigh Density Optical Memory*, M. Irie (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1994.
2. V. Lokshin, M. Valès, A. Samat, G. Pèpe, A. Metelitsa, V. Khodorkovsky, *Chem. Commun.*, 2080 (2003).
3. Y. Makisumi, *J. Org. Chem.*, **30**, 1989 (1965).
4. B. J. Newhouse, J. Bordner, D. J. Augeri, C. S. Litts, E. F. Kleinman, *J. Org. Chem.*, **57**, 6991 (1992).
5. L. George, K.-P. Netsch, G. Penn, G. Kollenz, C. Wentrup, *Org. Biomol. Chem.*, **4**, 558 (2006).
6. *The Quinolones*, V. T. Andriole (Ed.), Acad. Press, San Diego, 2000.

Н. А. Ларина^{а,б}, В. Локшин^а, О. А. Федорова^б,
В. Ходорковский^{а,*}

^аCINaM-CNRS UPR 3118,
Междисциплинарный центр по нанонаукам
2. Марселя, Campus de Luminy,
Case 913, 13288 Marseille Cedex 9, France
e-mail: khodor@cinam.univ-mrs.fr

Поступило 17.07.2009

^бРоссийский химико-технологический университет

им. Д. И. Менделеева, Москва 125047, Россия
e-mail: fedorova@ineos.ac.ru

ХГС. – 2009. – № 8.– С. 1266