

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОКСИДА 1-АЛЛИЛХИНОЛИНИЯ МЕТОДОМ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Д.Г. Ким, Е.А. Вершинина

Найдено, что в условиях хроматомакс-спектрометрического исследования гидроксид N-аллилхинолиния подвергается термическим превращениям с образованием хинолина, 1-аллил-2-гидрокси-1,2-дигидрохинолина, 1-аллил-4-гидрокси-1,4-дигидрохинолина, 1-аллил-2-хинолона, 1-аллил-4-хинолона, 1-аллил-1,2-дигидрохинолина, 1-аллил-1,4-дигидрохинолина и пирроло[1,2-а]хинолина.

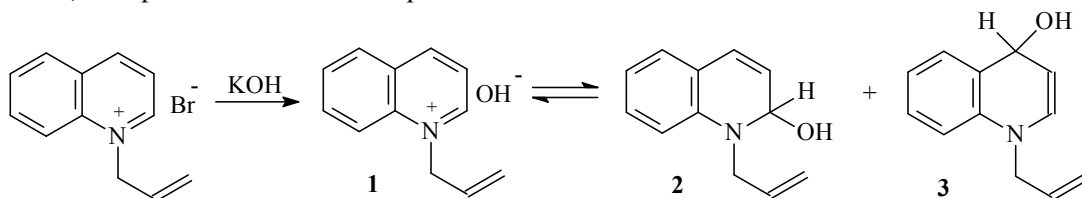
Ключевые слова: гидроксид N-аллилхинолиния, псевдооснование, 1-аллилхинолоны, 1-аллилдигидрохинолины, хроматомакс-спектрометрия.

Введение

Известно, что соли N-метилпиридиния реагируют со щелочью с образованием четвертичного гидроксида, находящегося в растворе в равновесии с незначительными количествами илида и бетаинов. Гидроксид N-метилпиридиния в ничтожной концентрации образует псевдооснование, продукт ковалентного присоединения гидроксид-иона к атому С-2 [1, 2]. Целью нашей работы является исследование гидроксида N-аллилхинолиния методом хроматомакс-спектрометрии.

Обсуждение результатов

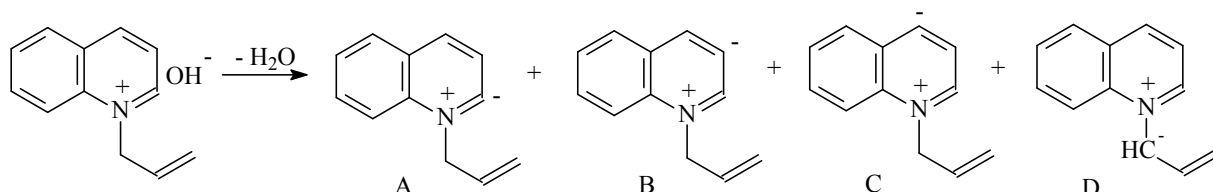
Исходный гидроксид 1-аллилхинолиния (**1**) был получен взаимодействием бромида 1-аллилхинолиния с водным раствором KOH. Гидроксид **1** выпадает из реакционного раствора в виде масла, которое постепенно затвердевает.



В условиях хроматомакс-спектрометрического (ХМС) исследования (температура инжектора 200 °С) установлено, что гидроксид **1** претерпевает различные превращения, о чем свидетельствуют данные хроматограммы и масс-спектров (см. таблицу).

Как и следовало ожидать, среди продуктов распада имеется хинолин, который образуется при декватернизации гидроксида **1** с выделением аллилового спирта.

По аналогии с гидроксидом N-метилпиридиния, гидроксид **1** должен образовать бетаины А, В, С и илид D, но они не обнаружены, так как являются полярными соединениями и обладают низкой летучестью.



Методом ХМС обнаружены два соединения с m/z 187, соответствующие 1-аллил-2-гидрокси-1,2-дигидрохинолину (**2**) и 1-аллил-4-гидрокси-1,4-дигидрохинолину (**3**), которые, вероятно, образуются при нуклеофильной атаке гидроксид-иона по положениям 2 и 4 хинолинового кольца. В масс-спектрах (рис. 1) имеются характерные для псевдооснований **2** и **3** пики $[M-OH]^+$ с m/z 170.

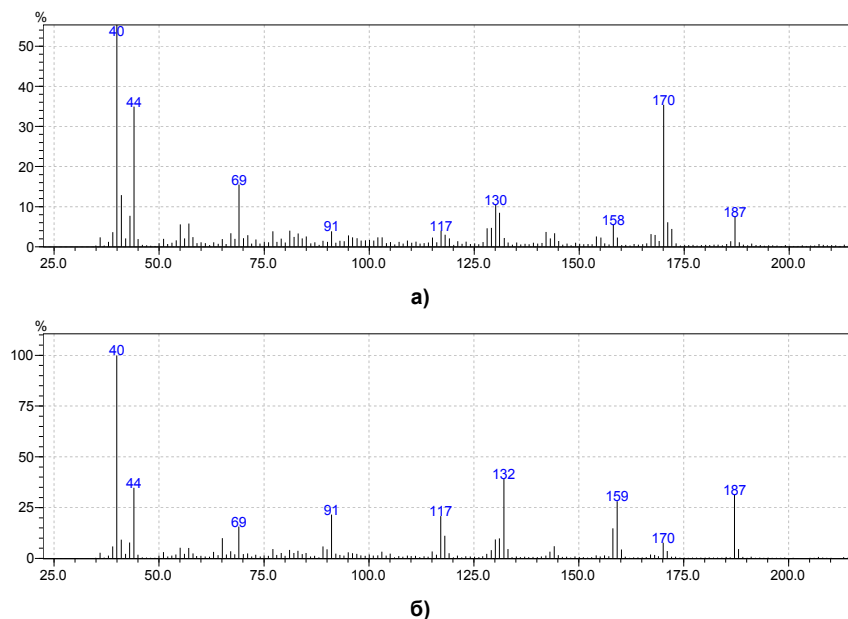


Рис. 1. Масс-спектры 1-аллил-2-гидрокси-1,2-дигидрохинолина (а)
и 1-аллил-4-гидрокси-1,4-дигидрохинолину (б)

Доказательством образования псевдооснований **2** и **3** является то, что методом ХМС (рис. 2) выявлены продукты их окисления с m/z 185, которые являются 1-аллил-2-хинолоном (**4**) и 1-аллил-4-хинолоном (**5**). Идентификация изомера **4** осуществлена путем сравнения с масс-спектром 1-аллил-2-хинолона, полученного ранее окислением бромида 1-аллилхинолиния $K_3[Fe(CN)_6]$ в щелочной среде [3], спектры которых полностью совпадают. Следует отметить, что время удерживания производного 2-хинолона **4** (8,31 мин) больше, чем у производного 4-хинолона **5** (8,17 мин). В масс-спектре соединения **4** максимальным является пик иона $[M-CH_3]^+$, типичного для всех N-аллильных производных хинолонов.

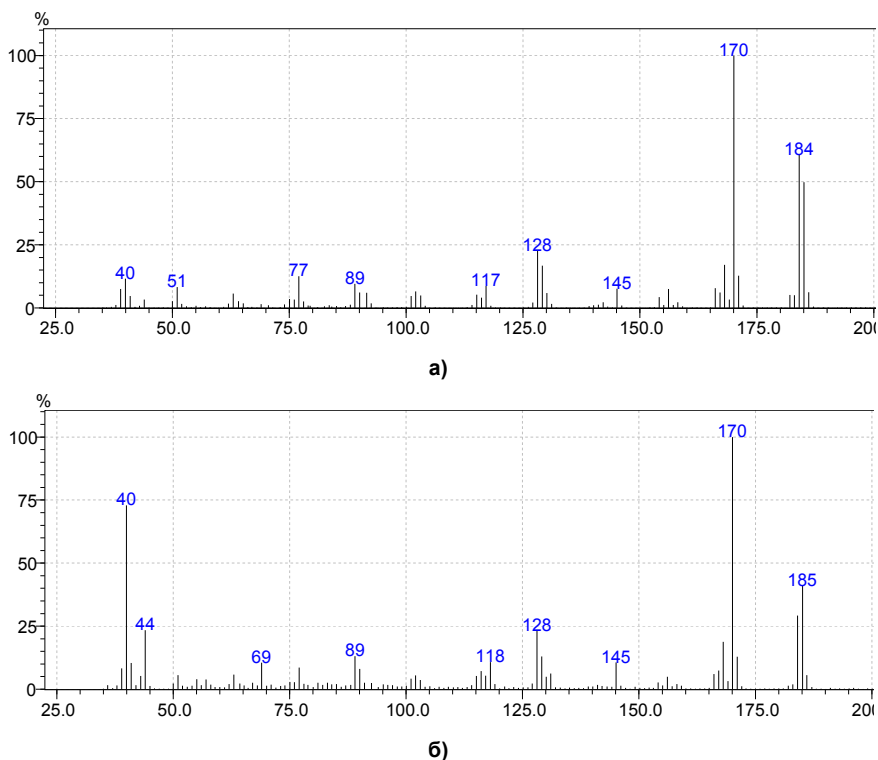


Рис. 2. Масс-спектры 1-аллил-2-хинолона (а) и 1-аллил-4-хинолона (б)

Краткие сообщения

Найдены два соединения с m/z 171, которые соответствуют 1-аллил-1,2-дигидрохинолину (**6**) и 1-аллил-1,4-дигидрохинолину (**7**) (время удерживания 6,48 и 6,37 мин). Соединения **6** и **7** характеризуются наличием в масс-спектрах интенсивных пиков с m/z 170, что связано с элиминированием атома водорода и образованием устойчивого катиона 1-аллилхинолиния. По аналогии с соединениями **4** и **5**, мы считаем, что большее время удерживания у 1-аллил-1,2-дигидрохинолина (изомер **6**).

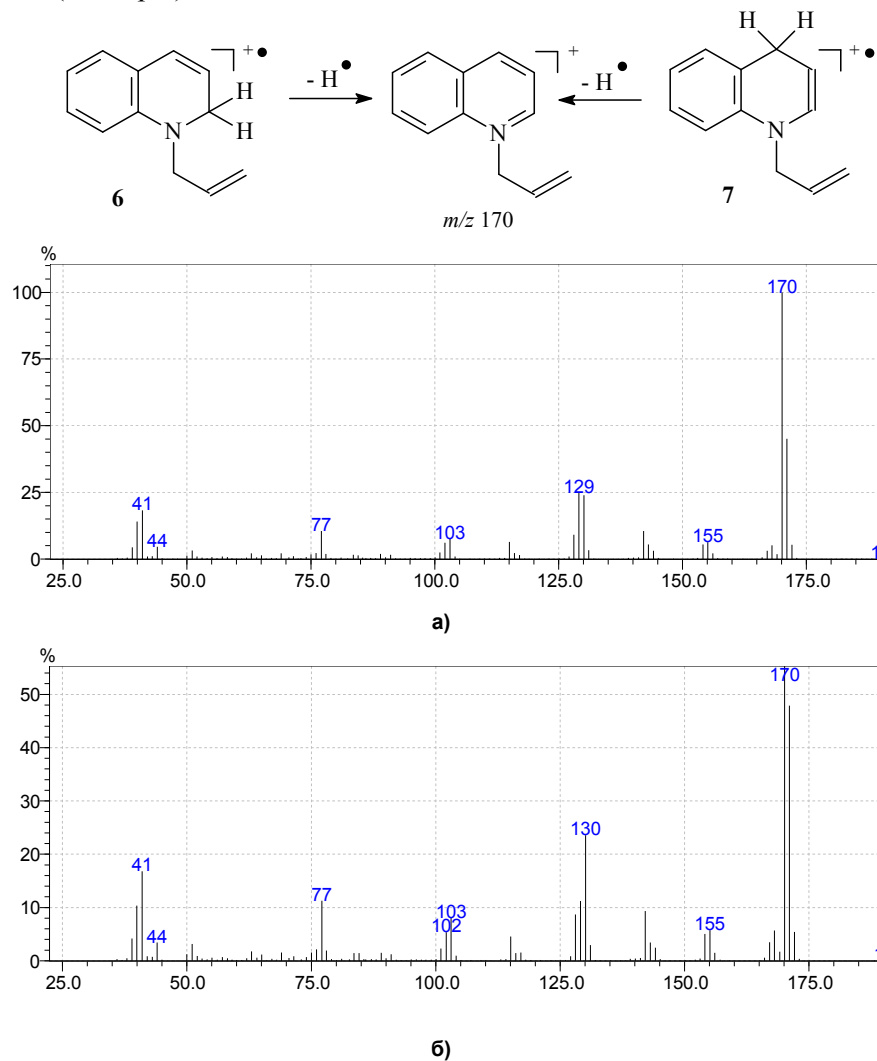
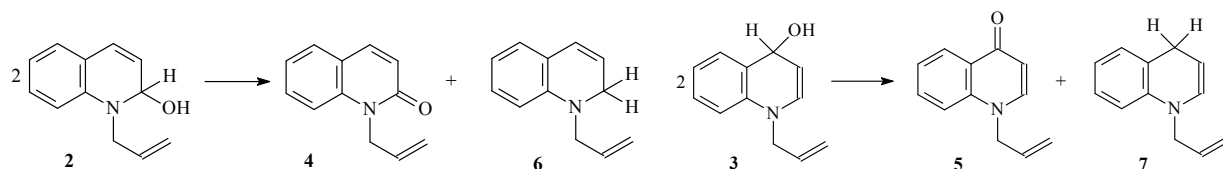
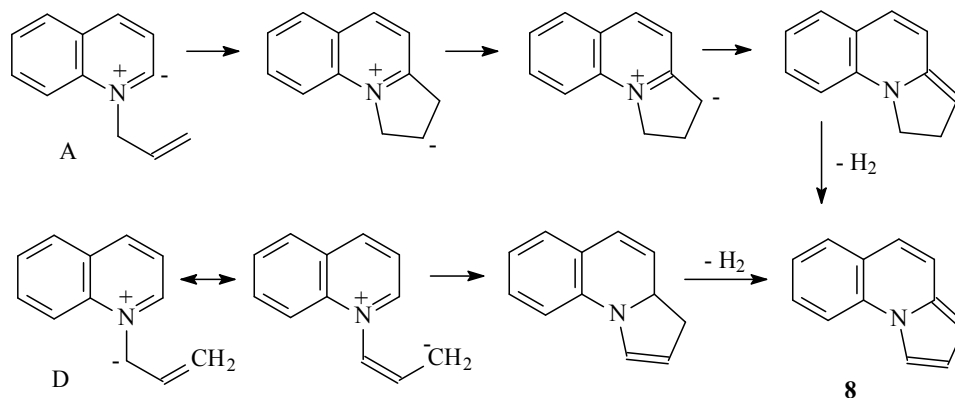


Рис. 3. Масс-спектры 1-аллил-1,2-дигидрохинолина (а) и 1-аллил-1,4-дигидрохинолинов (б)

Наличие 1-аллил-2- и 4-хинолонов (**4**, **5**) и дигидропроизводных **6**, **7** можно объяснить результатом окислительно-восстановительного диспропорционирования соответствующих псевдооснований **2** и **3**.



В продуктах термической деструкции гидроксида **1** обнаружено соединение с m/z 167, которое, на наш взгляд, является пирроло[1,2-*a*]хинолином (**8**), что возможно при внутримолекулярной циклизации ильда А или бетаина D по следующей схеме:



Данные масс-спектров исследованных соединений

Соединение	Характеристики ионов: m/z (I, %)
2	187 [M] ⁺⁺ (8), 170 [M-OH] ⁺ (35), 158 (6), 130 (10), 117 (4), 91 (4), 69 (16), 44 (35), 40 (100)
3	187 [M] ⁺⁺ (31), 170 [M-OH] ⁺ (8), 159 (28), 132 (39), 117 (21), 91 (22), 69 (16), 44 (35), 40 (100)
4	185 [M] ⁺⁺ (61), 170 [M-CH ₃] ⁺ (100), 145 [M-40] ⁺ (11), 128 (23), 118 (11), 89 (13), 69 (11), 44 (23), 40 (73)
5	185 [M] ⁺⁺ (41), 170 [M-CH ₃] ⁺ (100), 145 [M-40] ⁺ (8), 128 (23), 117 (9), 89 (10), 77 (13), 51 (8), 40 (12)
6	170 [M-1] ⁺⁺ (100), 155 [M-CH ₃] ⁺ (6), 129 (25), 103 (8), 77 (11), 41 (18)
7	170 [M-1] ⁺⁺ (100), 155 [M-CH ₃] ⁺ (6), 130 (23), 103 (8), 77 (11), 41 (16)
8	167 [M] ⁺⁺ (100), 140 (16), 139 (17), 83 (15), 70 (7), 40 (10)

Заключение

Найдено, что взаимодействие бромида 1-аллилхинолиния с водным раствором щелочи протекает с образованием гидроксида 1-аллилхинолиния, который в условиях хромато-масс-спектрометрического детектирования подвергается термическим превращениям с образованием хинолина, 1-аллил-2-гидрокси-1,2-дигидрохинолина, 1-аллил-4-гидрокси-1,4-дигидрохинолина, 1-аллил-2-хинолона, 1-аллил-4-хинолона, 1-аллил-1,2-дигидрохинолина, 1-аллил-1,4-дигидрохинолина и пирроло[1,2-*a*]хинолина.

Экспериментальная часть

Масс-спектры продуктов термического превращения гидроксида N-аллилхинолиния снимали на приборе GCMS-QP2010 Ultra фирмы «Shimadzu» при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре ионного источника 200 °С.

Гидроксид 1-аллилхинолиния (1). К раствору 0,050 г (0,8 ммоль) КОН в воде добавляют 0,102 г (0,4 ммоль) бромида 1-аллилхинолиния, полученного по методу [3], и перемешивают в течение 1 ч. Через 24 ч отфильтровывают выпавший осадок и сушат на воздухе. Выход 0,060 г (80 %), т. пл. 58–60 °С.

Литература

1. Пожарский, А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов / А.Ф. Пожарский. – М.: Химия, 1985. – 280 с.
2. Джоуль, Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс. – М.: Мир, 2009. – 728 с.
3. Ким, Д.Г. Синтез галогенидов 2-галогенметил-2,3-дигидрооксазоло[3,2-*a*]хинолиния / Д.Г. Ким, Н.П. Брисюк, Е.А. Лыкасова // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1991. – №. 3. – С. 120–121.

Краткие сообщения

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: kim_dg48@mail.ru.

Вершинина Евгения Анатольевна – соискатель кафедры органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: enka84@mail.ru.

Поступила в редакцию 26 декабря 2013 г.

**Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2014, vol. 6, no. 2, pp. 54–58**

CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY STUDY OF 1-ALLYLQUINOLINIUM HYDROXIDE

D.G. Kim, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kim_dg48@mail.ru.

E.A. Vershinina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, enka84@mail.ru.

It has been found that N-allylquinolinium hydroxide at chromatography mass spectrometry conditions undergoes thermal destruction with formation of quinoline, 1--allyl-2-hydroxy-1,2-dihydroquinoline, 1-allyl-4-hydroxy-1,4-dihydroquinoline, 1-allyl-2-quinolone, 1-allyl-4-quinolone, 1-allyl-1,2-dihydroquinoline, 1-allyl-1,4-dihydroquinoline and pirrolo[1,2-*a*]quinoline.

Keywords: 1-allylquinolinium hydroxide, 1-allylquinolones, 1-allyldihydroquinolines, pseudobase, chromatography mass spectrometry.

References

1. Pozharsky A.F. *Teoreticheskiye osnovi himii heterociklov* [Theoretical bases of chemistry of heterocycles]. Moscow, Publ. Chemistry, 1985, 280 p.
2. Joule J.A., Mills K. *Himija heterociklicheskih soedineniy* [Heterocyclic Chemistry]. Moscow, Mir, 2004, 728 p.
3. Kim D.G., Brisuyuk N.P., Lykasova E.A. Synthesis of 2-halogenmethyl-2,3-dihydrooxazolo[3,2-*a*]quinolinium halogenides [Sintez halogenidov 2-halogenmetil-2,3-dihydrooxazolo[3,2-*a*]hinoliniya]. *Izvestiya vuzov. Himiya i him. tekhnologiya*. 1991, vol. 34, no. 3, pp. 120–121.

Received 26 December 2013