



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013151207/04, 18.11.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.11.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.11.2013

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2015 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 27.08.2015 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Хуснутдинов Р.И. и др.: "Синтез замещенных хинолинов реакцией анилинов со спиртами и CCl<sub>4</sub> под действием Fe-содержащих катализаторов", Известия Академии Наук, Серия химическая, 1, 2013, стр.134-138. US 4599449 A, 08.07.1986. EP 148009 A2, 10.07.1985

Адрес для переписки:

450075, РБ, г.Уфа, просп. Октября, 141, ИНК  
РАН, патентная группа

(72) Автор(ы):

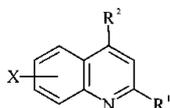
Джемилев Усеин Меметович (RU),  
Хуснутдинов Равил Исмагилович (RU),  
Байгузина Альфия Руслановна (RU),  
Аминов Ришат Ишбирдович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт нефтехимии и  
катализа Российской академии наук (RU)(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ХИНОЛИНОВ ИЗ АНИЛИНА, 1,3-ДИОЛОВ И CCl<sub>4</sub> ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области органической химии, а именно к способу получения замещенных хинолинов формулы



57-96%

R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = H  
R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H  
R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>X = H, o-CH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, n-CH<sub>3</sub>, o-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, o-Cl, m-Cl, n-Cl, n-OMe, o-OH,где R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; X = H, o-CH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, n-CH<sub>3</sub>, o-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, o-Cl, m-Cl, n-Cl, n-OMe, o-OH, взаимодействием анилинов с 1,3-диолами под действием катализаторов, отличающемуся тем, чтозамещенные анилины формулы XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, где X - указанное выше, подвергают взаимодействию с 1,3-диолами (1,3-пропандиолом или 1,3-бутандиолом) и CCl<sub>4</sub> в присутствии катализатора, выбранного из ряда FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Fe(acac)<sub>3</sub>, Fe(OAc)<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, при мольном соотношении [катализатор]:[анилин]:[CCl<sub>4</sub>]:[диол]=1:100:200:400, при 150°C в течение 8 ч, полученную реакционную массу нейтрализуют, органический слой экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, отфильтровывают и отгоняют растворитель. Технический результат: разработан новый способ получения замещенных хинолинов, отличающийся удешевлением себестоимости конечного продукта за счет использования доступных исходных реагентов. 1 таб., 1 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C07D 215/04* (2006.01)  
*C07D 215/20* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013151207/04, 18.11.2013

(24) Effective date for property rights:  
18.11.2013

Priority:

(22) Date of filing: 18.11.2013

(43) Application published: 27.05.2015 Bull. № 15

(45) Date of publication: 27.08.2015 Bull. № 24

Mail address:

450075, RB, g.Ufa, prosp. Oktjabrja, 141, INK RAN,  
patentnaja gruppya

(72) Inventor(s):

Dzhemilev Usein Memetovich (RU),  
Khusnutdinov Ravil Ismagilovich (RU),  
Bajguzina Alfija Ruslanovna (RU),  
Aminov Rishat Ishbirdovich (RU)

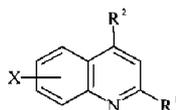
(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
uchrezhdenie nauki Institut neftekhimii i  
kataliza Rossijskoj akademii nauk (RU)(54) **METHOD OF OBTAINING SUBSTITUTED QUINOLINES FROM ANILINE, 1,3-DIOLS AND CCl<sub>4</sub> UNDER ACTION OF IRON-CONTAINING CATALYSTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to field of organic chemistry, namely to method of obtaining substituted quinolines of formula



57-96%

R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = H  
R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H  
R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>X = H, *o*-CH<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *n*-CH<sub>3</sub>, *o*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *o*-Cl, *m*-Cl, *n*-Cl, *n*-OMe, *o*-OH57-96%, where R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; X = H, *o*-CH<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>, *o*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *o*-Cl, *m*-Cl, *p*-Cl, *p*-OMe, *o*-OH, by interaction of anilines with 1,3-diols under action of catalysts,characterised by the fact that substituted anilines of formula XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, where X is as given above, is subjected to interaction with 1,3-diols (1,3-propanediol or 1,3-butanediol) and CCl<sub>4</sub> in presence of catalyst, selected from the group FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Fe(acac)<sub>3</sub>, Fe(OAc)<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, with molar ratio [catalyst]:[aniline]:[CCl<sub>4</sub>]:[diol]=1:100:200:400, at 150°C for 8 h, obtained reaction mass is neutralized, organic layer is extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, filtered and solvent is distilled.

EFFECT: novel method of obtaining substituted quinolines, characterised by cheapening of final product production cost due to application of available initial reagents, has been elaborated.

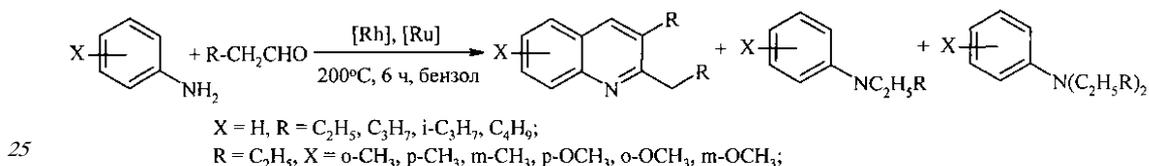
1 tbl, 1 ex

Предлагаемое изобретение относится к области органической химии, в частности, к способу получения замещенных хинолинов.

Хинолин и его производные находят широкое применение в качестве синтонов при получении ингибиторов кислотной коррозии металлов, красителей и фармацевтических препаратов, проявляющих антималярийную, противосудорожную и антибактериальную активность [1. Larsen R.D., Corley E.G., King A.O., Carrol J.D., Davis P., Verhoeven T.R., Reider P.J., Labelle M., Gaunthier J.Y., Xiang Y.B., Zamboni R.J. // J. Org. Chem. 1996, 61, 3398-3405; 2. Chen Y.-L., Fang K.-C., Sheu J.-Y., Hsu S.-L., Tzeng C.-C. // J. Med. Chem. 2001, 44, 2374-2377; 3. Roma G., Braccio M.D., Grossi G., Mattioli F., Ghia M. // Eur. J. Med. Chem. 2000, 35, 1021-1035; 4. Dube D., Blouin M., Brideau C., Chan C.-C., Desmarais S., Ethier D., Falguyret J.P., Friesen R.W., Girard M., Girard Y., Guay J., Riendeau D., Tgari P., Young R.N. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 1988, 8, 1255-1260; 5. Maguire M.P., Sheets K.R., McVety K., Spada A.P., Zilberstein, A. // J. Med. Chem. 1994, 37, 2129-2137].

Известные методы синтеза замещенных хинолинов основаны на реакциях доступного анилина и его производных с различными органическими субстратами под действием металлокомплексных катализаторов.

Так, конденсация анилина с алифатическими альдегидами при 200°C под действием комплексов Ru и Rh приводит к замещенным хинолинам с выходами 60-80% [6. Джемилев У.М., Селимов Ф.А., Хуснутдинов Р.А., Фатыхов А.А., Халилов Л.М., Толстикова Г.А. // Известия Академии наук СССР 1991, 6, 1407-1413].



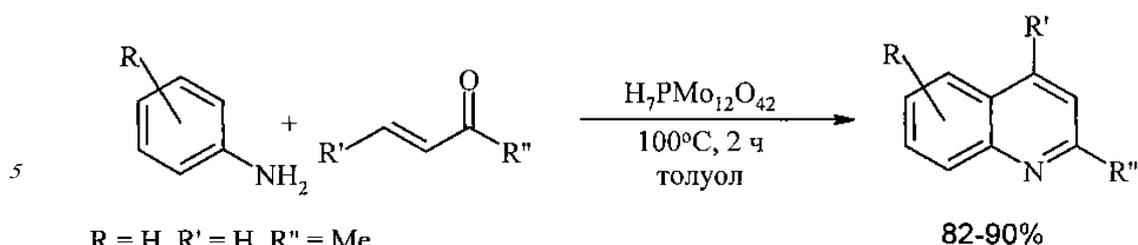
Недостатки метода:

1. Необходимость использования дорогостоящих рутениевых и родиевых катализаторов.

2. Реакция протекает неселективно, наряду с хинолинами образуются побочные продукты алкил- и диалкиланилины (20-40%).

3. Высокая температура - 200°C.

Эффективным катализатором синтеза хинолинов конденсацией анилинов с винилкетонами является фосфорномолибденовая кислота. Реакция в присутствии  $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}$  проходит в среде толуола при 80°C в течение 50 мин. Выходы хинолинов составляют 87-97% [7. Chaskar A., Padalkar V., Phatangare K., Langi B., Shah C. // Synt. Commun., 40(15), 2336-2340; 2010].



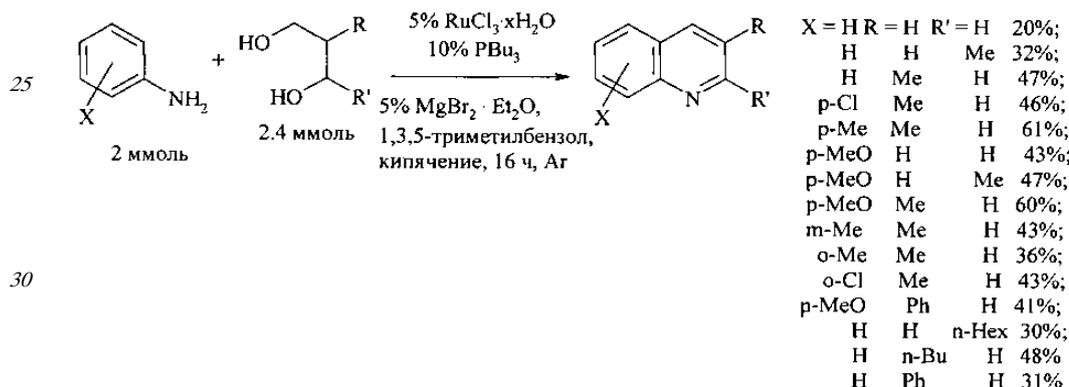
10

R = H, R' = H, R'' = Me  
 R = p-Cl, R' = H, R'' = Me  
 R = m-Cl, R' = H, R'' = Me  
 R = p-Me, R' = H, R'' = Me  
 R = m-Me, R' = H, R'' = Me  
 R = p-OMe, R' = H, R'' = Me  
 R = o-Me, R' = H, R'' = Me

Недостатки метода:

15 1. Необходимость применения труднодоступных и дорогостоящих реагентов фосфорномолибденовой кислоты и алкилвинилкетонов.

20 Как известно из литературных данных, комплексы рутения обладают способностью к дегидрированию спиртов, превращая их в альдегиды. Это свойство рутениевых катализаторов успешно использовано в ряде работ для синтеза хинолинов с участием 1,3-диолюв. В частности, система  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}(\text{Bu})_3 \cdot \text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  активно катализирует гетероциклизацию 1,3-диолюв с анилинами [8. Monrad N.R., Madsen R. // Org. Biomol. Chem., 2011, 9(2), 610-615].

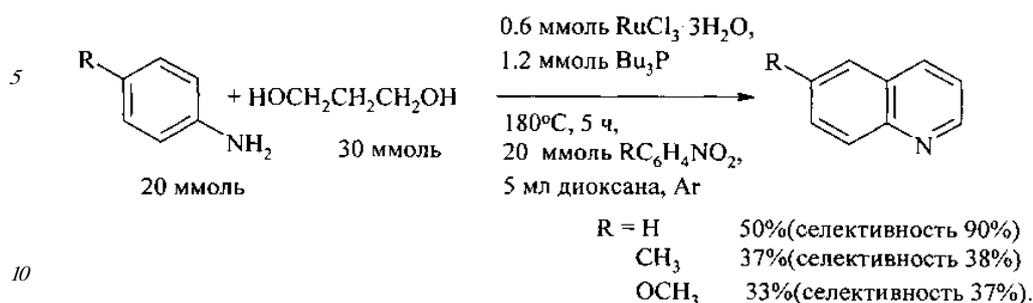


Недостатки метода:

35 1. Необходимость применения дорогостоящих рутениевых катализаторов.  
 2. Низкий выход целевого продукта (20-61%).

40 В работе [9. Tsuji Y., Nishimura H., Nuh K.T., Watanabe Y. // J. Organometal. Chem. - 1985. - V. 286. - P. 44-46] циклоконденсацию анилина и его производных ( $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , R=H, Me, MeO) с 1,3-пропандиолом в присутствии соединений рутения, с образованием хинолинов проводили при 180°C в течение 5 ч в присутствии нитробензола, играющего роль акцептора водорода. В работе в качестве активирующих лигандов хлорида рутения в реакции анилинов с 1,3-диолами был испытан большой ассортимент фосфорорганических лигандов ( $\text{PBu}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PEtPh}_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ,  $\text{P}(\text{OBu})_3$ ,  $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ,  $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ ,  $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ ,  $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$ ) и лучшие результаты получены при использовании каталитических систем  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{PBu}_3$  и  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{PEt}_3$  и проведении реакции при повышенной температуре кипячением в диглиме в течение 5 ч. Важно отметить, что при повышенной температуре использование акцептора

водорода не требуется, ароматизация осуществляется путем дегидрирования под действием рутениевого катализатора



Прототип имеет следующие недостатки:

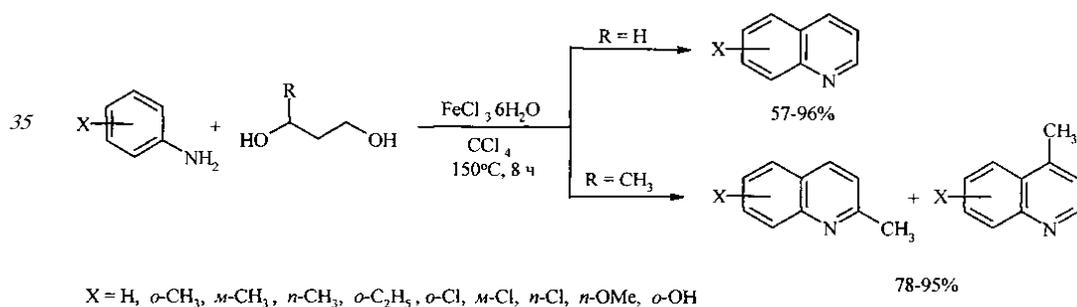
1. Необходимость применения дорогостоящих рутениевых катализаторов.
2. Низкий выход целевого продукта менее 50%.
3. Необходимость использования дополнительного реагента нитробензола в качестве акцептора водорода в стехиометрическом количестве.

Авторами предлагается новый способ получения замещенных хинолинов взаимодействием анилина с 1,3-диолами и CCl<sub>4</sub> под действием железосодержащих катализаторов.

Задачей предлагаемого изобретения является удешевление себестоимости конечного продукта за счет использования доступного и дешевого катализатора - FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Сущность способа заключается во взаимодействии анилина и его производных общей формулы XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, где X=H, o-CH<sub>3</sub>, m-CH<sub>3</sub>, p-CH<sub>3</sub>, o-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, o-Cl, m-Cl, p-Cl, p-OMe, o-OH с 1,3-диолами, а именно с 1,3-пропандиолом и 1,3-бутандиолом под действием

следующих железосодержащих катализаторов: FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Fe(acac)<sub>3</sub>, Fe(OAc)<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, лучшим из которых является FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O в среде CCl<sub>4</sub>. Продуктами реакции являются замещенные хинолины, выходы которых составили 57-96%. Синтез проходит при 150°C в среде CCl<sub>4</sub> в течение 8 ч при следующих мольных соотношениях катализатора и реагентов: [FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]:[XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>]:[CCl<sub>4</sub>]:[диол]=1:100:200:400.



Преимущества предполагаемого метода.

1. Доступность и дешевизна исходных реагентов - замещенного анилина, CCl<sub>4</sub>, диолов и катализатора FeCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O - и удешевление себестоимости и упрощение технологии.
2. Высокая селективность реакции по хинолинам и отсутствие в реакционной массе побочных продуктов - N-алкиланилинов.
3. Отсутствие побочных продуктов облегчает выделение и очистку целевых замещенных хинолинов.
4. Высокий выход замещенных хинолинов (57-96%).

Предлагаемый способ поясняется примерами.

**ПРИМЕР 1. Получение замещенных хинолинов**

В ампулу в токе аргона загружали 6 мг (1 ммоль)  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0.2 мл (100 ммоль) замещенного анилина, 0.42 мл (200 ммоль)  $\text{CCl}_4$  и 400 ммоль  $\text{RC}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$  (0,63 мл 1,3-пропандиола, 0,77 мл 1,3-бутандиола). Запаянную ампулу помещали в автоклав, автоклав герметично закрывали и нагревали при  $150^\circ\text{C}$  в течение 8 ч, затем автоклав охлаждали до  $\sim 20^\circ\text{C}$ , ампулу вскрывали, реакционную массу нейтрализовали 10% водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (перемешивание на магнитной мешалке в течение 0.5-1 часа), органический слой экстрагировали хлористым метиленом и отфильтровывали. Растворители отгоняли, остаток перегоняли под вакуумом.

Строение полученных замещенных хинолинов доказано методами ЯМР, масс-спектрометрии, а также сравнением с известными образцами и литературными данными.

**Хинолин** [10. Boyd, Derek R. Can. J. Chem. 2002, 80, 589]. Выход 96%. Т кип.  $42-43^\circ\text{C}/0.2$  мм рт. ст. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 120.98( $\text{C}^3$ ), 126.67( $\text{C}^6$ ), 127.79( $\text{C}^5$ ), 128.93( $\text{C}^{4a}$ ), 129.02( $\text{C}^8$ ), 129.39( $\text{C}^7$ ), 140.01( $\text{C}^4$ ), 148.20( $\text{C}^{8a}$ ), 149.99 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.42 т (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 8 Гц), 7.54 т (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ , J 8 Гц), 7.71 т (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 8 Гц), 7.82 д (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ , J 8.4 Гц), 8.09 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 7.6 Гц), 8.17 д (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ , J 8.4 Гц) 8.93 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 8 Гц). Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн.}}$  (%)): 129.00 [M]<sup>+</sup> (100), 130 (11), 118 (28), 102 (22), 76 (7), 51 (10).

**8-Метилхинолин** [11. Claret, P.A. Org. Magn. Reson. 1976, 8, 147; Derdau, V. Chem. Eur. J. 2009, 15, 10397]. Выход 92%. Т кип.  $47-48^\circ\text{C}/0.3$  мм рт. ст. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 18.11 ( $\text{CH}_3$ ), 120.77 ( $\text{C}^3$ ), 125.79 ( $\text{C}^6$ ), 126.22 ( $\text{C}^5$ ), 128.32 ( $\text{C}^{4a}$ ), 129.57 ( $\text{C}^7$ ), 137.02 ( $\text{C}^8$ ), 136.23 ( $\text{C}^4$ ), 147.41 ( $\text{C}^{8a}$ ), 149.22 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.83 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.39 т (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 8 Гц), 7.44 т (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ , J 8.4 Гц), 7.52 д (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 8 Гц), 7.66 д (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ , J 8 Гц), 8.12 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 8.8 Гц), 8.95 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 8 Гц). Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн.}}$  (%)): 143.00[M]<sup>+</sup>(100), 144 (11), 142 (43), 115 (14), 89 (6), 51 (4).

**7-Метилхинолин** [12. Su, J.A.; Org. Magn. Resonance 1977, 10, 122; Chakrabarty, M.R. J. Mol. Spect. 1969, 30, 348; (c) Osborne, A.G. Tetrahedron 1983, 39, 2831]. Выход 71% (7-метил-:5-метил- = 2:1). Т кип.  $50-51^\circ\text{C}/0.2$  мм рт. ст. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 21.77 ( $\text{CH}_3$ ), 120.18 ( $\text{C}^3$ ), 126.31 ( $\text{C}^{4a}$ ), 127.42 ( $\text{C}^5$ ), 128.38 ( $\text{C}^8$ ), 128.71 ( $\text{C}^6$ ), 135.63 ( $\text{C}^4$ ), 139.53 ( $\text{C}^7$ ), 148.67 ( $\text{C}^{8a}$ ), 150.10 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.56 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.32 т (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 8 Гц), 7.41 д (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ , J 6.8 Гц), 7.68 д (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ , J 8 Гц), 7.89 с (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 8.06 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 8 Гц), 8.88 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 8 Гц). Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн.}}$  (%)): 143.00 [M]<sup>+</sup> (100), 144 (11), 142 (45), 115 (16), 89 (7), 51 (5). **5-Метилхинолин**. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 22.34 ( $\text{CH}_3$ ), 120.10 ( $\text{C}^3$ ), 126.01 ( $\text{C}^6$ ), 127.38 ( $\text{C}^8$ ), 128.10 ( $\text{C}^{4a}$ ), 129.55 ( $\text{C}^7$ ), 132.76 ( $\text{C}^4$ ), 134.78 ( $\text{C}^5$ ), 147.64 ( $\text{C}^{8a}$ ), 149.78 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.68 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.21 т (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 8 Гц), 7.36 д (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ , J 7.6 Гц), 7.71 т (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 8 Гц), 7.92 д (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 7.99 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 8 Гц), 8.83 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 8 Гц).

**6-Метилхинолин** [13. Bhayana, B. Org. Lett. 2009, 11, 3954]. Выход 96%. Т кип.  $73-74^\circ\text{C}/$

0.5 мм рт. ст. Маслянистая желтая жидкость. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 21.42 ( $\text{CH}_3$ ), 121.01 ( $\text{C}^3$ ), 126.54 ( $\text{C}^5$ ), 128.33 ( $\text{C}^{4a}$ ), 128.98 ( $\text{C}^8$ ), 131.48 ( $\text{C}^7$ ), 135.20 ( $\text{C}^4$ ), 136.19 ( $\text{C}^6$ ), 147.07 ( $\text{C}^{8a}$ ), 149.40 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.52 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.34 т (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 7.6 Гц), 7.55 д (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 8 Гц), 7.58 с (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 7.97 д (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ , J 8 Гц), 8.05 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 8 Гц), 8.85 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 8 Гц). Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн.}}$  (%)): 143.00 [M]+ (100), 144 (11), 142 (48), 115 (14), 89 (6), 71 (4), 51 (3).

**8-Этилхинолин** [14. Lu, B. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 14070]. Выход 88%. Желтая жидкость. Т кип. 269°C. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 15.39 ( $\text{CH}_3$ ), 24.95 ( $\text{CH}_2$ ), 121.15 ( $\text{C}^3$ ), 126.16 ( $\text{C}^6$ ), 126.77 ( $\text{C}^{4a}$ ), 128.25 ( $\text{C}^5$ ), 128.71 ( $\text{C}^7$ ), 136.72 ( $\text{C}^8$ ), 143.24 ( $\text{C}^4$ ), 147.09 ( $\text{C}^{8a}$ ), 149.59 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.40 т (2H,  $\text{CH}_3$ , J 8 Гц), 3.32 к (2H,  $\text{CH}_2$ , J 7.6 Гц), 7.39 т (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 6.8 Гц), 7.48 т (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ , J 8 Гц), 7.57 д (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ , J 8 Гц), 7.66 д (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 8 Гц), 8.14 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 7.6 Гц), 8.95 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 8.8 Гц).

**8-Хлорхинолин** [15. Arjunan, V. J. Mol. Struct. 2011, 988, 91]. Выход 57%. Т кип. 93-94°C/0.5 мм рт. ст. Желтая жидкость. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 121.78 ( $\text{C}^3$ ), 126.35 ( $\text{C}^6$ ), 127.09 ( $\text{C}^5$ ), 128.79 ( $\text{C}^{4a}$ ), 133.23 ( $\text{C}^8$ ), 129.43 ( $\text{C}^7$ ), 136.41 ( $\text{C}^4$ ), 144.20 ( $\text{C}^{8a}$ ), 150.79 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.44 т (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ , J 8 Гц), 7.45 т (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 8 Гц), 7.73 д (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ , J 8 Гц), 7.81 д (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 8.4 Гц), 8.13 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 8 Гц), 9.02 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 7.6 Гц). Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн.}}$  (%)): 163.00 [M]+ (100), 165 (33), 164 (12), 128 (26), 127 (12), 101 (10), 75 (9).

**7-Хлорхинолин** [16. Joseph-Nathan, P. Magnetic Resonance in Chemistry 1990, 28, 299; Hirner, J.J. Tetrahedron Lett. 2009, 50, 4989]. Выход 66% (7-хлор-:5-хлор- = 2:1). Т кип. 70-71°C/0.2 мм рт. ст. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 121.65 ( $\text{C}^3$ ), 126.64 ( $\text{C}^{4a}$ ), 127.34 ( $\text{C}^6$ ), 128.13 ( $\text{C}^8$ ), 129.09 ( $\text{C}^5$ ), 135.49 ( $\text{C}^7$ ), 136.13 ( $\text{C}^4$ ), 148.56 ( $\text{C}^{8a}$ ), 151.08 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.23-7.30 м (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ), 7.35-7.55 м (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 7.69 д (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ , J 8 Гц), 8.00 с (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 8.13 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 8 Гц), 8.99 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 8 Гц).

**5-Хлорхинолин.** Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 122.05 ( $\text{C}^3$ ), 127.88 ( $\text{C}^{4a}$ ), 126.63 ( $\text{C}^8$ ), 127.29 ( $\text{C}^6$ ), 129.01 ( $\text{C}^7$ ), 135.49 ( $\text{C}^5$ ), 136.13 ( $\text{C}^4$ ), 149.07 ( $\text{C}^{8a}$ ), 151.14 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.23-7.30 м (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ), 7.35-7.55 м (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 7.76 д (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 8 Гц), 8.03 д (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ , J 7.6 Гц), 8.10 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 8 Гц), 9.01 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 8 Гц).

**6-Хлорхинолин** [17. Gaywood, A.P. New J. Chem. 2010, 34, 236]. Выход 86%. Светло-желтая жидкость. Т кип. 126-127°C/10 мм рт. ст. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 121.79 ( $\text{C}^3$ ), 126.29 ( $\text{C}^5$ ), 128.77 ( $\text{C}^{4a}$ ), 130.21 ( $\text{C}^7$ ), 131.06 ( $\text{C}^8$ ), 132.15 ( $\text{C}^6$ ), 135.03 ( $\text{C}^4$ ), 146.42 ( $\text{C}^{8a}$ ), 150.53 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.40 т (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 7.6 Гц), 7.63 д (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 8 Гц), 7.78 с (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 8.03 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 8 Гц), 8.05 д (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ , J 8.4 Гц), 8.90 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 8 Гц). Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн.}}$  (%)): 163.00 [M]+ (100), 165 (31), 164 (13), 136 (8), 101 (9), 75 (8), 68 (5).

**6-Метоксихинолин** [18. Monrad, R.N.; Madsen, R. Org. Biomol. Chem. 2011, 9, 610]. Выход

69%. Светло-желтая жидкость. Т кип. 91-92°C/0.4 мм рт. ст. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 55.40 ( $\text{OCH}_3$ ), 105.09 ( $\text{C}^5$ ), 121.26 ( $\text{C}^3$ ), 122.23 ( $\text{C}^7$ ), 129.25 ( $\text{C}^{4a}$ ), 130.73 ( $\text{C}^8$ ), 134.73 ( $\text{C}^4$ ), 144.43 ( $\text{C}^{8a}$ ), 147.83 ( $\text{C}^2$ ), 157.63 ( $\text{C}^6$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.87 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.99 с (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 7.29 д (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 7.6 Гц), 7.33 т (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 7.6 Гц), 7.95 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 8 Гц), 7.98 д (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ , J 8.4 Гц), 8.75 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 7.6 Гц). Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн.}}$  (%)): 159.00  $[\text{M}]^+$  (100), 160 (12), 144 (11), 129 (14), 116 (67), 89 (17), 63 (9).

**8-Гидроксихинолин** [19. Fomichev, A.A. Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii 1977, 9, 1235]. Выход 79%. Белый кристаллический порошок. Т пл. 72-76°C. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 110.60 ( $\text{C}^7$ ), 118.03 ( $\text{C}^5$ ), 121.59 ( $\text{C}^3$ ), 127.65 ( $\text{C}^6$ ), 128.63 ( $\text{C}^{4a}$ ), 136.18 ( $\text{C}^4$ ), 138.29 ( $\text{C}^{8a}$ ), 148.09 ( $\text{C}^2$ ), 152.51 ( $\text{C}^8$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.19 д (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 8 Гц), 7.33 д (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ , J 8.8 Гц), 7.43 т (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 8 Гц), 7.46 т (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ , J 7.2 Гц), 8.15 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 8 Гц), 8.30 уш. с (1H, OH), 8.79 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 7.6 Гц). Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн.}}$  (%)): 145.00  $[\text{M}]^+$  (100), 146 (10), 117 (51), 90 (18), 89 (17), 63 (11), 59 (9).

**2-Метилхинолин** [20. Khusnutdinov, R.I.; Bayguzina, A.R.; Aminov, R.I.; Dzhemilev, U.M. Russ. J. Org. Chem. 2012, 48, 679]. Выход 95% (2-метил-:4-метил-:1:2). Маслянистая желтая жидкость. Т кип. 80-81°C/2 мм рт. ст. (Т кип. 248°C, 105-107°C/10 мм рт. ст. [268]). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 25.12 ( $\text{CH}_3$ ), 121.74 ( $\text{C}^3$ ), 125.45 ( $\text{C}^6$ ), 126.32 ( $\text{C}^{4a}$ ), 127.37 ( $\text{C}^5$ ), 128.80 ( $\text{C}^8$ ), 129.19 ( $\text{C}^7$ ), 135.84 ( $\text{C}^4$ ), 147.76 ( $\text{C}^{8a}$ ), 158.67 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.78 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.22 д (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 8 Гц), 7.68 т (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 8 Гц), 7.46 т (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ , J 6.4 Гц), 7.73 д (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ , J 9.2 Гц), 7.91 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 9.2 Гц), 7.91 д (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ , J 9.2 Гц). Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн.}}$  (%)): 143.18  $[\text{M}]^+$  (100), 128 (20), 115 (22), 101 (5), 89 (4), 75 (5), 51 (4).

**4-Метилхинолин** [21. De, Kavita J. Org. Chem. 2009, 74, 6260]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 18.40 ( $\text{CH}_3$ ), 121.87 ( $\text{C}^3$ ), 123.85 ( $\text{C}^5$ ), 126.33 ( $\text{C}^6$ ), 127.99 ( $\text{C}^{4a}$ ), 128.95 ( $\text{C}^7$ ), 129.76 ( $\text{C}^8$ ), 144.50 ( $\text{C}^4$ ), 147.76 ( $\text{C}^{8a}$ ), 150.01 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.68 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.18 д (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 8 Гц), 7.53 т (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ , J 7.6 Гц), 7.68 т (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 7.6 Гц), 7.95 д (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ , J 9.2 Гц), 8.09 д (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ , J 8.4 Гц), 8.73 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 8.4 Гц). Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн.}}$  (%)): 143.18  $[\text{M}]^+$  (100), 128 (34), 115 (19), 101 (8), 89 (5), 75 (4), 51 (4).

**2,8-Диметилхинолин** [22. Sridharan, V. Tetrahedron 2006, 63, 673]. Выход 80% (2,8-диметил-:4,8-диметил-:1:2). Маслянистая желтая жидкость. Т кип. 65-66°C/0.3 мм рт. ст. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 21.56 ( $\text{CH}_3$ ), 25.67 ( $\text{CH}_3$ ), 121.63 ( $\text{C}^3$ ), 125.29 ( $\text{C}^5$ ), 126.98 ( $\text{C}^6$ ), 127.33 ( $\text{C}^{4a}$ ), 128.26 ( $\text{C}^7$ ), 136.50 ( $\text{C}^8$ ), 137.49 ( $\text{C}^4$ ), 144.67 ( $\text{C}^{8a}$ ), 157.85 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.65 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.87 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.98 д (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ , J 8 Гц), 7.24 д (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 8.4 Гц), 7.38 т (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ , J 8 Гц), 7.65 д (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 8 Гц), 7.89 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 7.6 Гц). Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн.}}$  (%)): 157.00  $[\text{M}]^+$  (100), 156 (31), 143 (10), 115 (8), 71 (4), 65 (2), 52 (2).

**4,8-Диметилхинолин.** Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 18.91 ( $\text{CH}_3$ ), 18.94 ( $\text{CH}_3$ ), 121.79 ( $\text{C}^3$ ), 125.55 ( $\text{C}^6$ ), 126.07 ( $\text{C}^5$ ), 129.42 ( $\text{C}^7$ ), 136.26 ( $\text{C}^8$ ), 139.45 ( $\text{C}^{4a}$ ), 148.84 ( $\text{C}^4$ ), 147.00 ( $\text{C}^{8a}$ ), 148.94 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.) 2.79 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.89 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.15-7.30 м (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ), 7.47 т (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ , J 7.2 Гц), 7.50-7.65 м (1H,  $\text{C}^7$ ) 7.86 д (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ , J 8.4 Гц), 8.84 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 7.6 Гц). Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн.}}$  (%)): 157.00 [ $\text{M}$ ] $^+$  (100), 156 (31), 143 (10), 115 (8), 71 (4), 65 (2), 52 (2).

**2,7-Диметилхинолин** [23. Matsubara, Y. Angew. Chem., Int. Ed. 2011, 50, 7670]. Выход 78% (2,7-диметил-:2,5-диметил-:4,7-диметил- = 2:1:3). Маслянистая желтая жидкость, Т кип. 53-54°C/0.25 мм рт. ст. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 21.78 ( $\text{CH}_3$ ), 25.29 ( $\text{CH}_3$ ), 121.00 ( $\text{C}^3$ ), 124.48 ( $\text{C}^5$ ), 127.03 ( $\text{C}^{4a}$ ), 127.78 ( $\text{C}^8$ ), 127.81 ( $\text{C}^7$ ), 135.65 ( $\text{C}^6$ ), 139.40 ( $\text{C}^4$ ), 148.26 ( $\text{C}^{8a}$ ), 158.71 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.) 2.40 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.64 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.00 д (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ , J 8 Гц), 7.03 д (1H,  $\text{C}^6\text{H}$ , J 8 Гц), 7.47 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 7.6 Гц), 7.78 д (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 8.4 Гц), 7.79 с (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ ). Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн.}}$  (%)): 157.00 [ $\text{M}$ ] $^+$  (100), 156 (28), 142 (11), 115 (11), 89 (4), 65 (4), 51 (4).

**4,7-Диметилхинолин** [21. De, Kavita J. Org. Chem. 2009, 74, 6260]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 18.61 ( $\text{CH}_3$ ), 21.72 ( $\text{CH}_3$ ), 121.13 ( $\text{C}^3$ ), 123.56 ( $\text{C}^6$ ), 126.34 ( $\text{C}^5$ ), 128.56 ( $\text{C}^{4a}$ ), 128.82 ( $\text{C}^8$ ), 139.3 ( $\text{C}^7$ ), 144.15 ( $\text{C}^4$ ), 148.10 ( $\text{C}^{8a}$ ), 150.04 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.) 2.54 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.64 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.14 д (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 7.2 Гц), 7.38 д (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ , J 6.8 Гц), 7.85-7.95 м (1H,  $\text{C}^{5,6}\text{H}$ ), 8.71 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 8 Гц).

**2,6-Диметилхинолин** [24. Sridharan, V. Tetrahedron 2006, 63, 673]. Выход 93% (2,6-диметил-:4,6-диметил = 1:1). Т кип. 75-76°C/0.4 мм рт.ст. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 21.36 ( $\text{CH}_3$ ), 25.13 ( $\text{CH}_3$ ), 121.78 ( $\text{C}^3$ ), 126.37 ( $\text{C}^5$ ), 126.42 ( $\text{C}^{4a}$ ), 128.35 ( $\text{C}^8$ ), 131.50 ( $\text{C}^7$ ), 135.19 ( $\text{C}^6$ ), 135.41 ( $\text{C}^4$ ), 146.76 ( $\text{C}^{8a}$ ), 157.84 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.54 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.72 с ( $\text{CH}_3$ ), 7.21 д (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 8 Гц), 7.59 д (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 8.4 Гц), 7.73 с (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 7.95 д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ , J 7.2 Гц), 7.93 д (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ , J 8.4 Гц). Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн.}}$  (%)): 157.00 [ $\text{M}$ ] $^+$  (100), 156 (32), 142 (8), 115 (8), 89 (3), 77 (3), 65 (3).

**4,6-Диметилхинолин** [21. De, Kavita J. Org. Chem. 2009, 74, 6260]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 18.61 ( $\text{CH}_3$ ), 21.80 ( $\text{CH}_3$ ), 121.81 ( $\text{C}^3$ ), 122.75 ( $\text{C}^5$ ), 128.20 ( $\text{C}^{4a}$ ), 129.60 ( $\text{C}^8$ ), 131.34 ( $\text{C}^7$ ), 136.02 ( $\text{C}^4$ ), 143.53 ( $\text{C}^6$ ), 146.46 ( $\text{C}^{8a}$ ), 149.21 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.59 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.69 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.16 д (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ , J 8 Гц), 7.52 д (1H,  $\text{C}^7\text{H}$ , J 8.4 Гц), 7.72 с (1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 7.99 д (1H,  $\text{C}^8\text{H}$ , J 8.4 Гц), 8.69 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 7.6 Гц). Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн.}}$  (%)): 158.00 [ $\text{M}$ ] $^+$  (100).

**2-Метил-8-этилхинолин.** Выход 87% (2-метил-8-этил-:4-метил-8-этил = 1:2). Маслянистая желтая жидкость Т кип. 73-74°C/0.2 мм рт. ст. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 15.15 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 24.34 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 25.68 ( $\text{CH}_3$ ), 121.82 ( $\text{C}^3$ ), 125.43 ( $\text{C}^5$ ), 126.07 ( $\text{C}^6$ ), 126.24

(C<sup>4a</sup>), 128.34 (C<sup>7</sup>), 136.15 (C<sup>8</sup>), 142.38 (C<sup>4</sup>), 146.47 (C<sup>8a</sup>), 157.65 (C<sup>2</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 1.30-1.60 м (3H, CH<sub>3</sub>), 2.78 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3.30-3.50 м (2H, CH<sub>2</sub>), 7.43 т (1H, C<sup>6</sup>H, J 7.2 Гц), 7.56 д (1H, C<sup>7</sup>H, J 6.8 Гц), 7.55-7.68 м (1H, C<sup>5</sup>H), 7.99 с (1H, C<sup>4</sup>H). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub> (%)): 170.10 [M]<sup>+</sup> (100), 171 (83), 143 (63), 128 (16), 115 (36), 63 (40), 51 (50).

**4-Метил-8-этилхинолин.** Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 15.22 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 25.00 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.97 (CH<sub>3</sub>), 121.79 (C<sup>3</sup>), 125.39 (C<sup>5</sup>), 126.03 (C<sup>6</sup>), 126.43 (C<sup>4a</sup>), 127.67 (C<sup>7</sup>), 136.22 (C<sup>8</sup>), 143.40 (C<sup>4</sup>), 144.36 (C<sup>8a</sup>), 148.91 (C<sup>2</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 1.30-1.60 м (3H, CH<sub>3</sub>), 2.68 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3.30-3.50 м (2H, CH<sub>2</sub>), 7.51 т (1H, C<sup>6</sup>H, J 7.6 Гц), 7.60 д (1H, C<sup>7</sup>H, J 7.6 Гц), 7.86 д (1H, C<sup>5</sup>H, J 8.4 Гц), 7.99 с (1H, C<sup>4</sup>H). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub> (%)): 170.10 [M]<sup>+</sup> (100), 171 (83), 143 (63), 128 (16), 115 (36), 63 (40), 51 (50).

**2-Метил-8-хлорхинолин.** Выход 94% (2-метил-8-хлор-:4-метил-8-хлор-:=1:3). Т кип. 87-89°C/0.2 мм рт. ст. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 25.19 (CH<sub>3</sub>), 122.84 (C<sup>3</sup>), 125.45 (C<sup>6</sup>), 126.32 (C<sup>4a</sup>), 127.37 (C<sup>5</sup>), 128.80 (C<sup>7</sup>), 130.13 (C<sup>8</sup>), 137.89 (C<sup>4</sup>), 148.56 (C<sup>8a</sup>), 161.87 (C<sup>2</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2.84 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7.38-7.50 м (1H, C<sup>3,6</sup>H), 7.82 д (1H, C<sup>7</sup>H, J 7.6 Гц), 8.00 д (1H, C<sup>4</sup>H, J 8.4 Гц), 8.03 д (1H, C<sup>5</sup>H, J 8 Гц). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub> (%)): 177. 1 [M]<sup>+</sup>.

**4-Метил-8-хлорхинолин.** Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 18.98 (CH<sub>3</sub>), 121.68 (C<sup>3</sup>), 125.41 (C<sup>6</sup>), 126.41 (C<sup>4a</sup>), 127.71 (C<sup>7</sup>), 127.65 (C<sup>5</sup>), 142.30 (C<sup>8</sup>), 143.28 (C<sup>4</sup>), 144.53 (C<sup>8a</sup>), 148.84 (C<sup>2</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2.68 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7.20-7.40 м (1H, C<sup>3</sup>H), 7.45-7.60 м (1H, C<sup>6</sup>H), 7.58 д (1H, C<sup>7</sup>H, J 7.6 Гц), 7.84 д (1H, C<sup>5</sup>H, J 8.4 Гц), 8.80 м (1H, C<sup>2</sup>H). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub> (%)): 177. 1 [M]<sup>+</sup>, 142 (14), 115 (15), 76 (7).

**2-Метил-7-хлорхинолин.** Выход 79% (2-метил-7-хлор-:2-метил-5-хлор-:4-метил-7-хлор-:=2:1:3). Маслянистая желтая жидкость, Т кип. 70-71°C/0.2 мм рт. ст. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 25.38 (CH<sub>3</sub>), 122.17 (C<sup>3</sup>), 124.89 (C<sup>6</sup>), 126.69 (C<sup>4a</sup>), 124.86 (C<sup>5</sup>), 127.85 (C<sup>8</sup>), 135.11 (C<sup>7</sup>), 135.84 (C<sup>4</sup>), 148.36 (C<sup>8a</sup>), 159.99 (C<sup>2</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2.63 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7.12 д (1H, C<sup>3</sup>H, J 7.6 Гц), 7.25 д (1H, C<sup>6</sup>H, J 7.6 Гц), 7.48 д (1H, C<sup>5</sup>H, J 9.2 Гц), 7.84 д (1H, C<sup>4</sup>H, J 8.4 Гц), 7.93 с (1H, C<sup>8</sup>H). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub> (%)): 177 [M]<sup>+</sup> (100), 179 (32), 178 (12), 142 (16), 115 (15), 76 (6).

**2-Метил-5-хлорхинолин** Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 25.38 (CH<sub>3</sub>), 122.82 (C<sup>3</sup>), 124.96 (C<sup>6</sup>), 126.63 (C<sup>8</sup>), 126.69 (C<sup>4a</sup>), 130.08 (C<sup>7</sup>), 132.85 (C<sup>4</sup>), 134.88 (C<sup>5</sup>), 148.14 (C<sup>8a</sup>), 159.80 (C<sup>2</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2.66 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7.11 д (1H, C<sup>3</sup>H, J 7.6 Гц), 7.24 д (1H, C<sup>6</sup>H, J 7.6 Гц), 7.45 т (1H, C<sup>7</sup>H, J 8.4 Гц), 7.84 д (1H, C<sup>4</sup>H, J 8 Гц), 8.20 д (1H, C<sup>8</sup>H, J 7.6 Гц).

**4-Метил-7-хлорхинолин.** Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 18.55 (CH<sub>3</sub>), 122.04 (C<sup>3</sup>), 125.23 (C<sup>6</sup>), 127.82 (C<sup>4a</sup>), 130.25 (C<sup>5</sup>), 127.16 (C<sup>8</sup>), 134.90 (C<sup>7</sup>), 144.40 (C<sup>4</sup>), 150.19 (C<sup>8a</sup>), 151.14

(C<sup>2</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2.75 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7.10-7.20 м (1H, C<sup>3</sup>H), 7.30-7.55 м (1H, C<sup>6</sup>H), 7.70-8.00 м (1H, C<sup>5</sup>H), 8.07 с (1H, C<sup>8</sup>H), 8.60-8.78 м (1H, C<sup>2</sup>H). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub> (%)): 177 [M]<sup>+</sup> (100), 179 (34), 178 (10), 143 (12), 115 (19), 76 (9).

5 **2-Метил-6-хлорхинолин** [25. Ramesh, C. Tetrahedron Lett. 2010, 51, 5234]. Выход 82% (2-Метил-6-хлор-:4-Метил-6-хлор- =1:2). Маслянистая желтая жидкость, Т кип. 70-71°C/0.2 мм рт. ст. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 25.30 (CH<sub>3</sub>), 122.89 (C<sup>3</sup>), 135.21 (C<sup>6</sup>), 128.99 (C<sup>4a</sup>), 126.41 (C<sup>5</sup>), 122.89 (C<sup>8</sup>), 130.16 (C<sup>7</sup>), 135.21 (C<sup>4</sup>), 145.55 (C<sup>8a</sup>), 159.01 (C<sup>2</sup>). Спектр ЯМР  
10 <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2.69 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7.28 д (1H, C<sup>3</sup>H, J 7.6 Гц), 7.60 д (1H, C<sup>7</sup>H, J 7.6 Гц), 7.73 с (1H, C<sup>5</sup>H), 7.91 д (1H, C<sup>8</sup>H, J 8.4 Гц) 8.03 д (1H, C<sup>4</sup>H, J 7.6 Гц). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub> (%)): 177 [M]<sup>+</sup> (100), 179 (47), 142 (48), 116 (27), 99 (24), 51 (23).

15 **4-Метил-6-хлорхинолин**. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 18.57 (CH<sub>3</sub>), 122.85 (C<sup>3</sup>), 135.10 (C<sup>6</sup>), 127.05 (C<sup>4a</sup>), 126.11 (C<sup>5</sup>), 122.85 (C<sup>8</sup>), 130.26 (C<sup>7</sup>), 143.93 (C<sup>4</sup>), 145.86 (C<sup>8a</sup>), 150.07 (C<sup>2</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2.69 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7.25 д (1H, C<sup>3</sup>H, J 7.6 Гц), 7.72 д  
20 (1H, C<sup>7</sup>H, J 7.6 Гц), 7.72 с (1H, C<sup>5</sup>H), 8.10 д (1H, C<sup>8</sup>H, J 8.4 Гц), 8.76 д (1H, C<sup>2</sup>H, J 8 Гц). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub> (%)): 177 [M]<sup>+</sup> (100), 179 (42), 142 (51), 116 (27), 99 (14), 51 (27).

**2-Метил-6-метоксихинолин** [26. Choi, H. Y. J. Org. Chem. 2005, 70, 1222]. Выход 89% (2-метил-6-метокси-:4-метил-6-метокси- =1:1). Маслянистая желтая жидкость, Т кип. 95-  
25 96°C/0.4 мм рт. ст. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 24.85 (CH<sub>3</sub>), 55.42 (OCH<sub>3</sub>), 121.71 (C<sup>3</sup>), 122.01 (C<sup>6</sup>), 127.32 (C<sup>4a</sup>), 129.89 (C<sup>7</sup>), 134.78 (C<sup>4</sup>), 143.67 (C<sup>5</sup>), 155.49 (C<sup>8a</sup>), 157.45 (C<sup>2</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2.69 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3.76 с (3H, -OCH<sub>3</sub>), 6.89 д (1H, C<sup>3</sup>H, J 8 Гц), 7.48 д (1H, C<sup>7</sup>H, J 7.6 Гц), 7.63 с (1H, C<sup>5</sup>H), 7.71 д (1H, C<sup>4</sup>H, J 8.4 Гц), 7.91 д (1H,  
30 C<sup>8</sup>H, J 9.2 Гц). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub> (%)): 173 [M]<sup>+</sup> (100), 158 (38), 130 (80), 103 (23), 77 (23).

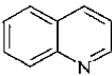
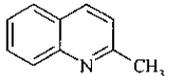
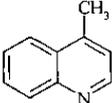
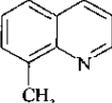
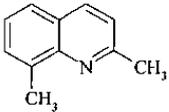
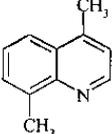
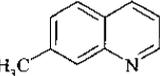
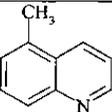
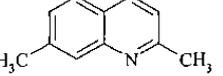
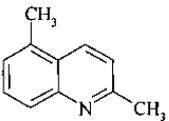
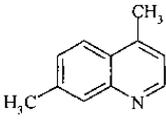
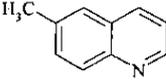
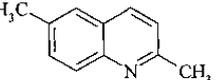
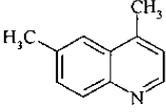
**4-Метил-6-метоксихинолин** Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 18.80 (CH<sub>3</sub>), 55.53 (OCH<sub>3</sub>), 101.9 (C<sup>5</sup>), 121.47 (C<sup>7</sup>), 122.15 (C<sup>3</sup>), 129.25 (C<sup>4a</sup>), 131.46 (C<sup>4</sup>), 142.73 (C<sup>8</sup>), 144.01 (C<sup>8a</sup>), 147.67  
35 (C<sup>2</sup>), 157.60 (C<sup>6</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2.63 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3.94 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 7.15-7.18 м (2H, C<sup>3,5</sup>H), 7.35 д (1H, C<sup>7</sup>H, J 7.6 Гц), 8.00 д (1H, C<sup>8</sup>H, J 8.4 Гц), 8.61 д (1H, C<sup>2</sup>H, J 8.8 Гц).

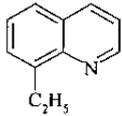
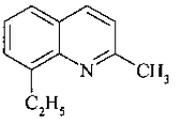
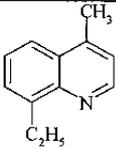
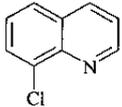
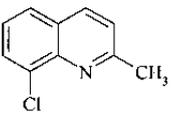
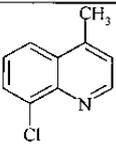
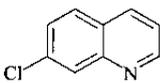
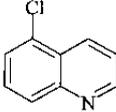
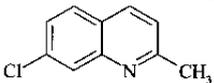
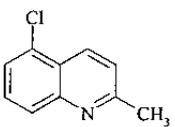
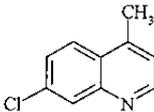
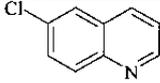
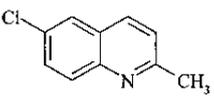
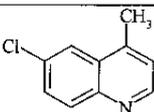
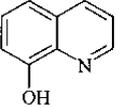
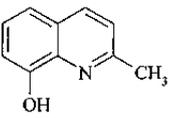
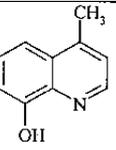
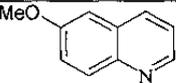
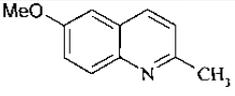
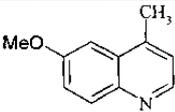
**8-Гидрокси-2-метилхинолин** [27. Chen, M.-Y. J. Chin. Chem. Soc. 2004, 51, 735]. Выход  
40 90% (8-гидрокси-2-метил-:8-гидрокси-4-метил- =1:1). Т кип. 64-65°C/0.2 мм рт. ст. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д.): 24.82 (CH<sub>3</sub>), 110.32 (C<sup>7</sup>), 117.37 (C<sup>5</sup>), 122.57 (C<sup>3</sup>), 126.59 (C<sup>6</sup>), 127.98 (C<sup>4a</sup>), 136.04 (C<sup>4</sup>), 138.65 (C<sup>8a</sup>), 151.80 (C<sup>8</sup>), 156.77 (C<sup>2</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.):  
45 2.72 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7.14 д (1H, C<sup>7</sup>H, J 7.6 Гц), 7.27 д (1H, C<sup>5</sup>H, J 4.4 Гц), 7.29 д (1H, C<sup>3</sup>H, J 8.4 Гц), 7.38 т (1H, C<sup>6</sup>H, J 7.6 Гц), 8.02 д (1H, C<sup>4</sup>H, J 8 Гц). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub> (%)): 159 [M]<sup>+</sup> (100), 160 (12), 131 (53), 130 (24), 89 (4), 77 (7).

8-Гидрокси-4-метилхинолин. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 18.72 ( $\text{CH}_3$ ), 109.68 ( $\text{C}^7$ ), 114.87 ( $\text{C}^5$ ), 122.46 ( $\text{C}^3$ ), 127.2 ( $\text{C}^{4a}$ ), 128.41 ( $\text{C}^6$ ), 138.04 ( $\text{C}^4$ ), 145.00 ( $\text{C}^{8a}$ ), 147.30 ( $\text{C}^8$ ), 152.57 ( $\text{C}^2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.68 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.12-7.28 м (2H,  $\text{C}^{3,5}\text{H}$ ), 7.43-7.45 м (2H,  $\text{C}^{6,7}\text{H}$ ), 8.61 д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ , J 8.4 Гц). Масс-спектр, m/z ( $I_{\text{отн}}$  (%)): 159 [ $\text{M}$ ] $^+$  (100), 160 (12), 131 (77).

Таблица 1

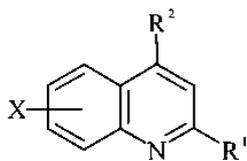
Синтез замещенных хинолинов по реакции анилинов  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  с  $[\text{RC}_3\text{H}_5(\text{OH})_2]$  под действием  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (условия:  $150^\circ\text{C}$ , 8 ч,  $\text{CCl}_4$ )

№ п/п	$\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$\text{RC}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$	2-алкилхинолин	4-алкилхинолин	Выход, %
1	H	H			96
		$\text{CH}_3$			95
2	o- $\text{CH}_3$	H			92
		$\text{CH}_3$			80
3	m- $\text{CH}_3$	H			71
		$\text{CH}_3$	 		78
4	p- $\text{CH}_3$	H			96
		$\text{CH}_3$			93

5	5	<i>o</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H		88
			CH <sub>3</sub>	 	87
10	6	<i>o</i> -Cl	H		57
			CH <sub>3</sub>	 	94
15	7	<i>m</i> -Cl	H	 	66
			CH <sub>3</sub>	  	79
20	8	<i>p</i> -Cl	H		86
			CH <sub>3</sub>	 	82
25	9	<i>o</i> -OH	H		83
			CH <sub>3</sub>	 	90
30	10	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	H		69
			CH <sub>3</sub>	 	89
35					
40					
45					

## Формула изобретения

Способ получения замещенных хинолинов формулы



57-96%

R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = HR<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = HR<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

10 X = H, *o*-CH<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *n*-CH<sub>3</sub>, *o*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *o*-Cl, *m*-Cl, *n*-Cl, *n*-OMe, *o*-OH

15 взаимодействием анилинов с 1,3-диолами под действием катализаторов, отличающийся тем, что замещенные анилины формулы XС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, где X - указанное выше, подвергают взаимодействию с 1,3-диолами (1,3-пропандиолом или 1,3-бутандиолом) и ССl<sub>4</sub> в присутствии катализатора, выбранного из ряда FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Fe(асас)<sub>3</sub>, Fe(OAc)<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, при мольном соотношении

20 [катализатор]:[анилин]:[CCl<sub>4</sub>]:[диол]=1:100:200:400, при 150°С в течение 8 ч, полученную реакцию массу нейтрализуют, органический слой экстрагируют CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, отфильтровывают и отгоняют растворитель.

25

30

35

40

45