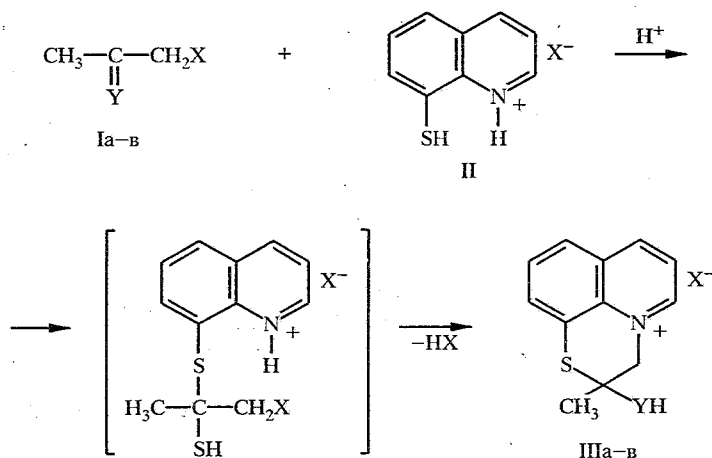


**НОВЫЙ ПРИНЦИП СИНТЕЗА СОЛЕЙ
ТЕТРАГИДРО-1,4-ТИАЗИНО[2,3,3,4-*i,j*]ХИНОЛИНИЯ. ПОЛУЧЕНИЕ
ГАЛОГЕНИДОВ 2-ГИДРОКСИ- И 2-МЕРКАПТОЗАМЕЩЕННЫХ
2-МЕТИЛТЕТРАГИДРО-1,4-ТИАЗИНО[2,3,3,4-*i,j*]ХИНОЛИНИЯ**

Известный путь синтеза солей тетрагидро-1,4-тиазино[2,3,3,4-*i,j*]хинолиния типа III связан последовательно с тремя стадиями. Это S-алкилирование 8-меркаптохинолината калия 2-хлорэтанолом, C-галогенирование S-алкильного заместителя хлористым тионилом и внутримолекулярная кватернизация хинолинового атома азота [1].

Нами разработан новый подход к синтезу солей III, основанный на реакции галогеноводородных солей меркаптохинолина II с моногалогензамещенными ацетона и тиоацетона Ia—в в этаноле или диметилформамиде при 20 °С в присутствии соответствующего галогеноводорода.



I, IIIa X = Cl, Y = O; I, IIIб X = Cl, Y = S; I, IIIв X = Br, Y = S

Реакция протекает в одну стадию, приводя к ранее не известным водорастворимым галогенидам 2-гидрокси- и 2-меркаптозамещенным 2-метилтетрагидро-1,4-тиазино[2,3,3,4-*i,j*]хинолиния IIIa—в с выходом 81...87%.

Процесс образования солей начинается с присоединения тиольной группы соединения II к карбонильной или тиокарбонильной группе ацетонов Ia—в (доказано экспериментально) и завершается внутримолекулярной циклизацией, сопровождающейся кватернизацией хинолинового атома азота с выбросом галогеноводорода.

На полярограмме соединение IIIб в диметилформамиде на фоне 0,05 моль/л Vu_4NCIO_4 наблюдаются одна анодная и две катодные одноэлектронные волны. Значения потенциалов полуволн ($E_{1/2}$) -0,20, -0,63 и -1,99 В соответственно отвечают образованию меркаптида Hg [2], обратимому восстановлению группы $C=N^+$ в ароматических гетероциклах [3] и восстановлению H^+ , генерируемого из тисла в диметилформамиде [4].

Соль IIIa ($C_{12}H_{12}ClNOS$). $T_{разл}$ 115...116 °С; спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$): 2,15 (3H, с, CH_3), 3,93 (2H, с, N^+CH_2), 7,80...8,19 (6H, м, $H_{аром}$), 11,27 м. д. (1H, с, OH).

Соль IIIб ($C_{12}H_{12}ClNS_2$). $T_{разл}$ 205...207 °С. Спектр ЯМР 1H (D_2O): 2,01 (3H, с, CH_3), 3,98 (1H, с, SH), 5,28 (2H, с, N^+CH_2), 8,19...9,16 м. д. (6H, м, $H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C : 30,32 (CH_3), 44,96 (-C-), 70,16 (CH_2), 150,44 ($C=N^+$).

Соль IIIв ($C_{12}H_{12}BrNS_2$). $T_{разл}$ 193...195 °С. Спектр ЯМР 1H (D_2O): 2,07 (3H, с, CH_3), 5,37 (2H, с, N^+CH_2), 8,04...8,19 м. д. ($H_{аром}$).

Данные элементного анализа на С, Н, Вг, Сl, N, S соответствуют вычисленным значениям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, 93-03-18400.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buchta G., Schtick R.* // *J. prakt. Chem.* — 1964. — Bd 25, N 4. — S. 279.
2. *Томилов А. П., Черных И. Н., Каргин Ю. М.* // *Электрохимия элементоорганических соединений.* — М.: Наука, 1966. — С. 265.
3. *Andriux C. P., Saveant J. M.* // *J. Electroanal. Chem.* — 1970. — Vol. 26. — P. 223.
4. *Хейфец Л. Я., Пржиалговская Н. М., Дмитриевская Л. И.* // *ЖОХ.* — 1971. — Т. 41, № 3. — С. 510.

В. А. Усов, Л. Г. Шагун, Л. М. Перковская, Т. Л. Усова, Л. Е. Протасова,
М. Г. Воронков

Иркутский институт органической химии
СО РАН, Иркутск 664033

Поступило в редакцию 12.04.94

ХГС. — 1994. — № 4. — С. 570