

Д. В. Моисеев, А. В. Аксенов, Ю. И. Смушкевич

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ 2,3'-БИХИНОЛИЛА

7*. ТИОЛИРОВАНИЕ 1-АЛКИЛ-3-(2-ХИНОЛИЛ)ХИНОЛИНИЙ-ГАЛОГЕНИДОВ

Тиолирование 1-алкил-3-(2-хинолил)хинолинийгалогенидов смесью серы с КОН в ДМФА приводит к образованию 1'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил-4'-тионов, перегруппировка которых в кипящем этиленгликоле позволяет получить 4'-алкилтио-2,3'-бихинолилы.

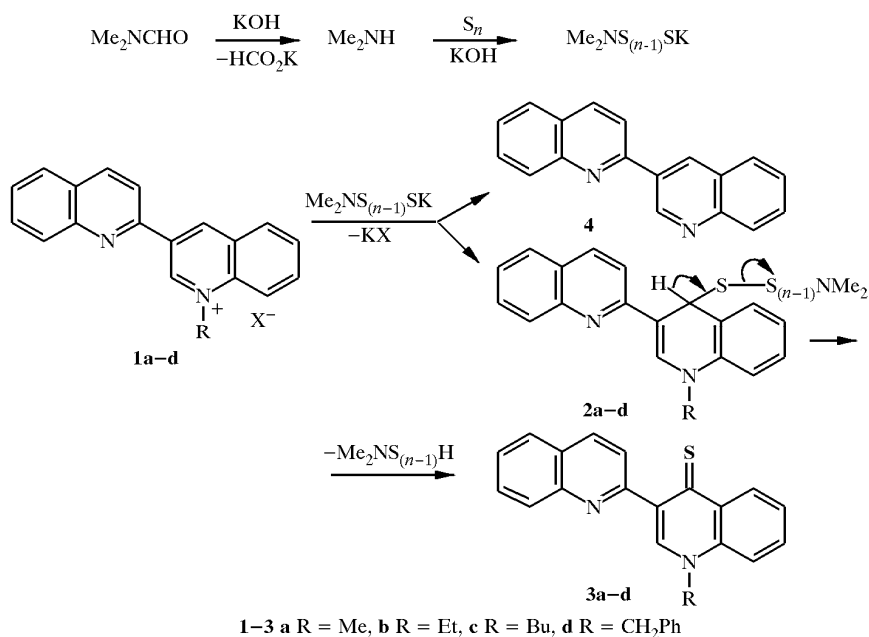
Ключевые слова: 1'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил-4'-тионы, 1'-алкил-3-(2-хинолил)хинолинийгалогениды, 2,3'-бихинолилы, нуклеофильное замещение, перегруппировка, тиолирование.

Продолжая исследование реакционной способности 1-алкил-3-(2-хинолил)хинолинийгалогенидов (**1**) [1,2], мы изучили их тиолирование. Известно [3], что элементная сера способна активироваться основаниями Льюиса с образованием относительно мягких нуклеофильных частиц, для генерирования которых мы использовали систему ДМФА — сера — гидроксид калия, где сера, вероятно, активируется образующимся в результате гидролиза ДМФА диметиламином. Учитывая, что мягкие нуклеофильные реагенты присоединяются к солям **1** по положению 4' [2], можно было ожидать образования соединений **2**, фрагментация которых приведет к тионам **3**.

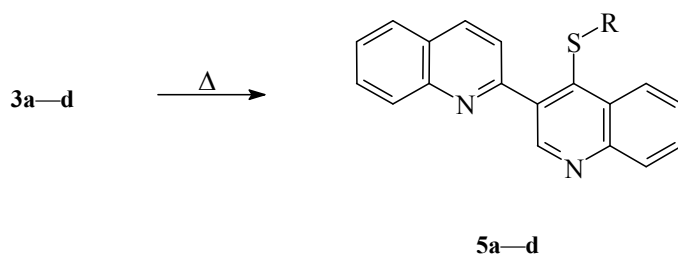
Действительно, кипячение солей **1** с реагентом, приготовленным нагреванием серы с КОН в ДМФА, приводит к образованию не известных ранее 1'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил-4'-тионов **3** с выходом 30—85%. Строение последних подтверждено данными спектроскопии ЯМР¹H (в том числе экспериментами с 4'-D-солями **1**).

Конкурирующим процессу тиолирования является образование 2,3'-бихинолила (**4**), доля которого возрастает в ряду **1c**<**1b**<**1a**<**1d**. При тиолировании соли **1d** данный процесс является основным (соотношение соединений **4** : **3d** : **5** : 1.1). Соединение **3d** выделить не удастся. Спектр ЯМР¹H (CDCl₃) смеси бихинолинов **3d** и **4** содержит сигналы, относящиеся как к соединению **4** [9.76 (1H, д, *J* = 2.28 Гц, 2'-H), 8.86 (1H, д, *J* = 2.28 Гц, 4'-H)], так и **3d** [9.22 (1H, д, *J* = 8.09 Гц, 5'-H); 8.51 (1H, д, *J* = 8.54 Гц, 3'-H); 5.48 м. д. (2H, с, CH₂)]. 1-Фенацил-2-(3-хинолил)хинолинийбромид в условиях реакции дает исключительно соединение **4**. Мы обнаружили также, что при кипячении в этиленгликоле продуктов сульфуризации **3** происходит 1,5-сдвиг алкильной группы с образованием ранее не известных 4'-алкилтио-2,3'-бихинолилов **5**. Выход после перекристаллизации 58—75%.

* Сообщение 6 см. [1].



В случае соединения **3d** в данной реакции использовалась его смесь с 2,3'-бихинолилом **4**, о которой говорилось ранее. При этом была получена смесь соединений **4** и **5d** с равным исходному содержанию бихинолила **4**, спектр ЯМР ¹H которой содержал сигналы относящиеся как к соединению **4** (см. выше), так и **5d** [5,51 (2H, с, CH₂); 8,62 (1H, д, J_{5'6'} = 8.4 Гц, 5'-H); 8.86 (1H, д, J₃₄ = 8.7 Гц, 3-H); 9.06 м. д. (1H, с, 2'-H)].



3, 5a R = Me, b R = Et, c R = Bu, d R = CH₂Ph

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H записаны на приборах Bruker WP-200 и Bruker AM-300 с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. Контроль за протеканием реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли на пластинках Silufol UV-254, в этилацетате. Очистку ДМФА проводили по методике работы [4].

1'-Алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил-4'-тионы (3a—c). (Общая методика). Смесь 1.28 г (40 ммоль) элементарной серы и 1.68 г (30 ммоль) КОН в 70 мл ДМФА кипятят 1 ч, добавляют 20 ммоль 1-алкил-3-(2-хинолил)хинолиний галогенида (**1a—c**) и кипятят еще 2.5 ч. Реакционную смесь охлаждают, выливают в 400 мл воды, содержащей 4 мг КОН. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из водного спирта.

1'-Метил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил-4'-тион (3a). Выход 1.806 г (30,0%). Т.пл. 179—180 °С. Спектр ЯМР ^1H (ДМСO-d₆): 4.11 (3H, с, CH₃); 7.59 (1H, д, $J_{78} = 7.76$ Гц, 8'-H); 7.63 (1H, д, д, $J_{56} = 8.07$, $J_{67} = 7.07$ Гц, 6'-H); 7.76 (1H, д, д, $J_{67} = 7.07$, $J_{78} = 7.76$ Гц, 7'-H); 7.89 (1H, д, д, $J_{67} = 7.14$, $J_{78} = 8.26$ Гц, 7-H); 7.92 (1H, д, д, $J_{56} = 7.96$, $J_{67} = 7.14$ Гц, 6-H); 7.98 (1H, д, $J_{56} = 7.96$ Гц, 5-H); 8.07 (1H, д, $J_{78} = 8.26$ Гц, 8-H); 8.28 (2H, с, 3-H, 4-H); 8.48 (1H, с, 2'-H); 9.05 м. д. (1H, д, $J_{56} = 8.07$ Гц, 5'-H). Найдено, %: С 75.67; Н 4.59; N 9.21. C₁₉H₁₄N₂S. Вычислено, %: С 75.50; Н 4.64; N 9.27.

1'-Этил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил-4'-тион (3b). Выход 5.340 г (84,5%). Т.пл. 115—116 °С. Спектр ЯМР ^1H (ДМСO-d₆): 1.48 (3H, т, $J = 7.28$ Гц, CH₃); 4.59 (2H, к, $J = 7.28$ Гц, CH₂); 7.60 (1H, д, $J_{78} = 7.78$ Гц, 8'-H); 7.61 (1H, д, д, $J_{56} = 8.04$, $J_{67} = 7.12$ Гц, 6'-H); 7.76 (1H, д, д, $J_{67} = 7.12$, $J_{78} = 7.78$ Гц, 7'-H); 7.87 (1H, д, д, $J_{67} = 7.14$, $J_{78} = 8.29$ Гц, 7-H); 7.97 (1H, д, д, $J_{56} = 7.71$, $J_{67} = 7.14$ Гц, 6-H); 7.99 (1H, д, $J_{56} = 7.71$ Гц, 5-H); 8.08 (1H, д, $J_{78} = 8.29$ Гц, 8-H); 8.28 (2H, с, 3-H, 4-H); 8.50 (1H, с, 2'-H); 9.08 м. д. (1H, д, $J_{56} = 8.04$ Гц, 5'-H). Найдено, %: С 76.12; Н 5.03; N 8.76; C₂₀H₁₆N₂S. Вычислено, %: С 75.95; Н 5.06; N 8.86.

1'-Бутил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил-4'-тион (3c). Выход 5.979 г (86,9%). Т. пл. 122—123 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃): 1.01 (3H, т, $J = 7.26$ Гц, CH₃); 1.50 (2H, м, CH₂CH₂CH₂CH₃); 1.98 (2H, м, CH₂CH₂CH₂CH₃); 4.33 (2H, т, $J = 7.11$ Гц, CH₂CH₂CH₂CH₃); 7.53 (1H, д, $J_{78} = 7.78$ Гц, 8'-H); 7.54 (1H, д, д, $J_{56} = 8.08$, $J_{67} = 7.12$ Гц, 6'-H); 7.60 (1H, д, д, $J_{67} = 7.12$, $J_{78} = 7.78$ Гц, 7'-H); 7.70 (1H, д, д, $J_{67} = 7.12$, $J_{78} = 8.26$ Гц, 7-H); 7.76 (1H, д, д, $J_{56} = 7.73$, $J_{67} = 7.12$ Гц, 6-H); 7.84 (1H, д, $J_{56} = 7.73$ Гц, 5-H); 8.11 (1H, д, $J_{78} = 8.26$ Гц, 8-H); 8.15 (1H, с, 2'-H); 8.18 (1H, д, $J_{34} = 8.54$ Гц, 4-H); 8.52 (1H, д, $J_{34} = 8.54$ Гц, 3-H); 9.29 м. д. (1H, д, $J_{56} = 8.08$ Гц, 5'-H). Найдено, %: С 77.24; Н 5.73; N 8.06. C₂₂H₂₀N₂S. Вычислено, %: С 76.74; Н 5.81; N 8.14.

4'-Алкилтио-2,3'-бихинолилы (5a—c). (Общая методика). Раствор 1 ммоль 1'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолил-4'-тиона **2a—c** в 5 мл этиленгликоля кипятят 16 ч. Реакционную смесь выливают в 50 мл воды, содержащей 0.5 мг КОН. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 25 мл воды, сушат, перекристаллизовывают из смеси бензола с петролевым эфиром.

4'-Метилтио-2,3'-бихинолил (5a). Выход 0.175 г (58,1%). Т. пл. 174—175 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃): 3.92 (3H, с, CH₃); 7.42 (1H, д, д, $J_{78} = 8.37$, $J_{68} = 1.01$ Гц, 8'-H); 7.44 (1H, д, т, $J_{56} = 8.47$, $J_{67} = 7.99$, $J_{68} = 1.01$ Гц, 6'-H); 7.46 (1H, д, д, $J_{56} = 8.09$, $J_{67} = 8.01$, $J_{68} = 1.11$ Гц, 6-H); 7.64 (1H, д, т, $J_{67} = 8.01$, $J_{78} = 8.42$, $J_{57} = 1.53$ Гц, 7-H); 7.67 (1H, т, д, $J_{67} = 7.99$, $J_{78} = 8.37$, $J_{57} = 1.70$ Гц, 7'-H); 7.79 (1H, д, д, $J_{56} = 8.09$, $J_{57} = 1.15$ Гц, 5-H); 8.03 (1H, д, д, $J_{78} = 8.42$, $J_{68} = 1.11$ Гц, 8-H); 8.16 (1H, д, $J_{34} = 8.69$ Гц, 4-H); 8.58 (1H, д, д, $J_{56} = 8.47$, $J_{57} = 1.70$ Гц, 5'-H); 8.79 (1H, д, $J_{34} = 8.69$ Гц, 3-H); 8.84 м. д. (1H, с, 2'-H). Найдено, %: С 75.71; Н 4.58; N 9.19. C₁₉H₁₄N₂S. Вычислено, %: С 75.50; Н 4.64; N 9.27.

4'-Этилтио-2,3'-бихинолил (5b). Выход 0.193 г (61,2%). Т. пл. 104—106 °С. Спектр ЯМР ^1H (ацетон-d₆): 1.60 (3H, т, $J = 7.26$ Гц, CH₃); 4.60 (2H, к, $J = 7.26$ Гц, CH₂); 7.48 (1H, д, т, $J_{56} = 8.11$, $J_{67} = 8.11$, $J_{68} = 1.28$ Гц, 6'-H); 7.53 (1H, д, д, $J_{56} = 8.11$, $J_{67} = 8.11$, $J_{68} = 1.28$ Гц, 6-H); 7.72 (1H, д, т, $J_{67} = 8.11$, $J_{78} = 8.11$, $J_{57} = 1.28$ Гц, 7-H); 7.79 (1H, т, д, $J_{67} = 8.11$, $J_{78} = 8.10$, $J_{57} = 1.71$ Гц, 7'-H); 7.86 (1H, д, д, $J_{78} = 8.10$, $J_{68} = 1.28$ Гц, 8'-H); 7.93 (1H, д, д, $J_{56} = 8.11$, $J_{57} = 1.28$ Гц, 5-H); 8.03 (1H, д, д, $J_{78} = 8.11$, $J_{68} = 1.28$ Гц, 8-H); 8.29 (1H, д, $J_{34} = 8.54$ Гц, 4-H); 8.54 (1H, д, д, $J_{56} = 8.11$, $J_{57} = 1.71$ Гц, 5'-H); 8.98 (1H, д, $J_{34} = 8.54$ Гц, 3-H); 9.19 м. д. (1H, с, 2'-H). Найдено, %: С 76.28; Н 5.02; N 8.83; C₂₀H₁₆N₂S. Вычислено, %: С 75.95; Н 5.06; N 8.86.

4'-Бутилтио-2,3'-бихинолил (5c). Выход 0.256 г (74,4%). Т. пл. 109—110 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃): 0.99 (3H, т, $J = 7.29$ Гц, CH₃); 1.46 (2H, м, CH₂CH₂CH₂CH₃); 1.93 (2H, м, CH₂CH₂CH₂CH₃); 4.28 (2H, т, $J = 7.24$ Гц, CH₂CH₂CH₂CH₃); 7.44 (1H, д, т, $J_{56} = 8.47$, $J_{67} = 7.99$, $J_{68} = 1.01$ Гц, 6'-H); 7.49 (1H, д, д, $J_{78} = 8.37$, $J_{68} = 1.01$ Гц, 8'-H); 7.54 (1H, д, д, $J_{56} = 8.09$, $J_{67} = 8.01$, $J_{68} = 1.11$ Гц, 6-H); 7.65 (1H, д, т, $J_{67} = 8.01$, $J_{78} = 8.42$, $J_{57} = 1.53$ Гц, 7-H); 7.67 (1H, т, д, $J_{67} = 7.99$, $J_{78} = 8.37$, $J_{57} = 1.70$ Гц, 7'-H); 7.82 (1H, д, д, $J_{56} = 8.09$, $J_{57} = 1.15$ Гц, 5-H); 8.05 (1H, д, д, $J_{78} = 8.42$, $J_{68} = 1.11$ Гц, 8-H); 8.22 (1H, д, $J_{34} = 8.75$ Гц, 4-H); 8.62 (1H, д, д, $J_{56} = 8.47$, $J_{57} = 1.70$ Гц, 5'-H); 8.85 (1H, д, $J_{34} = 8.75$ Гц, 3-H); 8.97 м. д. (1H, с, 2'-H). Найдено, %: С 77.48; Н 5.71; N 8.05. C₂₂H₂₀N₂S. Вычислено, %: С 76.74; Н 5.81; N 8.14.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-03-32036а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Аксенов, О. Н. Надеин, И. В. Боровлев, Ю. И. Смушкевич, *ХГС*, № 7, 919 (1999).
2. А. В. Аксенов, О. Н. Надеин, И. В. Боровлев, Ю. И. Смушкевич, *ХГС*, № 9, 1218 (1998).
3. Л. И. Бельский, В. М. Бжезовский, Н. Н. Власова, *Химия органических соединений серы. Общие вопросы*, Химия, Москва, 1988, 15.
4. Х. Беккер, Г. Домшке, Э. Фангхенель, *Органикум*, Т. 2, Мир, Москва, 1992, 409.

*Ставропольский государственный
университет,
Ставрополь, 355009, Россия
e-mail: nauka@stavsru*

Поступило в редакцию 05.11.98

^a*Российский химико-технологический
университет, Москва 125190
e-mail: smu@mhti.msk.ru*
