

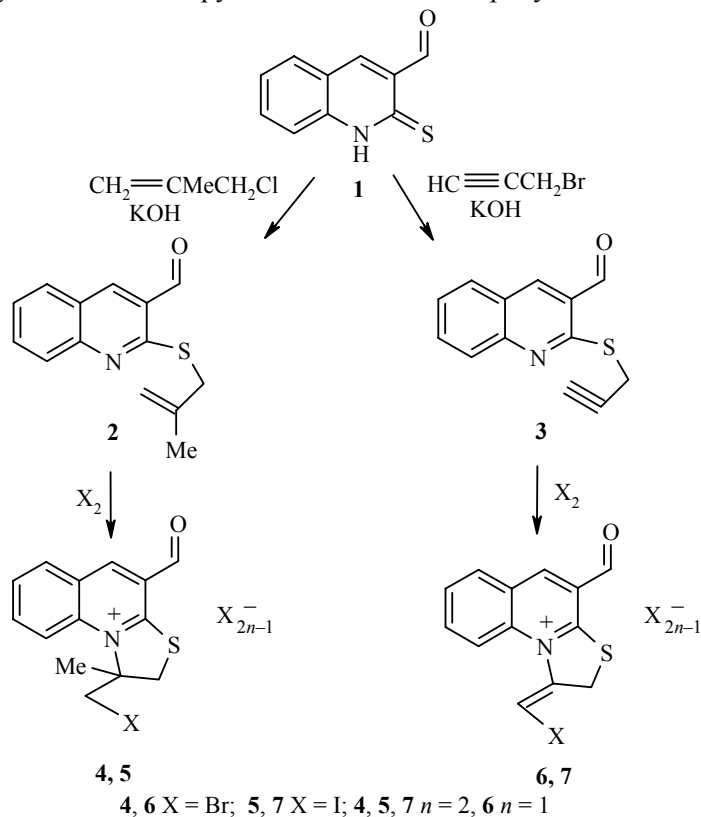
М. Ю. Онисько*, В. Г. Лендел

**ГАЛОГЕНГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ
2-МЕТАЛЛИЛ(ПРОПАРГИЛ)ТИОХИНОЛИН-3-КАРБАЛЬДЕГИДОВ**

Взаимодействие 2-металлил(пропаргил)тиохинолин-3-карбальдегидов с галоген-нами приводит к образованию галогенидов 1-галогенметил(галогенметилен)- 4-формил-1,2-дигидротиазоло[3,2-а]хинолиния.

Ключевые слова: 2-металлилтио-3-формилхинолин, 2-пропаргилтио-3-формилхинолин, галогенгетероциклизация.

В литературе описаны реакции галогенгетероциклизации ненасыщенных эфиров и тиоэфиров хинолина [1, 2], в результате которых получены гетероциклические системы с окса(тиа)золиниевыми циклами. В продолжение данных исследований мы избрали в качестве модельных соединений для галогенгетероциклизации ненасыщенные тиоэфиры – 2-металлил- и 2-пропаргилтиохинолин-3-карбальдегиды **2**, **3**, которые были получены с хорошими выходами алкилированием 3-формилхинолин-2-тиона (**1**) соответствующими алкилирующими агентами в присутствии щелочи.



В качестве электрофильных агентов для галогенгетероциклизации были использованы бром и иод. Бромирование проводили в уксусной кислоте или хлороформе, иодирование – в уксусной кислоте с двукратным избытком галогена. В результате были получены производные 3-галогенметил(галогенметилен)-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолинийгалогенидов **4–7**. Следует отметить, что при бромировании металилтиоэфира образуется трибромид **4**, а в случае пропаргилового тиоэфира, согласно данным ТСХ (в системе гексан–эфир, 2:3), образуется смесь моно- и трибромида, которую обработали ацетоном с целью получения монобромида **6**. При иодировании получены трииодиды **5, 7**.

Согласно спектральным данным, а также данным ТСХ, при галогенировании пропаргилового тиоэфира селективно образуется только один изомер, в отличие от галогенгетероциклизации аналогичного пропаргилового эфира [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) в смеси ДМСО- d_6 и CCl_4 , внутренний стандарт ТМС.

3-Формилхинолин-2-тион (**1**) синтезирован по методике, описанной в работе [3].

Получение тиоэфиров 2, 3 (общая методика). Смесь 1 ммоль хинолин-2-тиона **1**, 1.2 ммоль КОН в 3 мл воды и 30 мл 2-пропанола нагревают до полного растворения. К полученному раствору прибавляют 1.5 ммоль органилгалогенида (90% раствор металилхлорида и 80% раствор пропаргилбромида в толуоле) и нагревают 0.5–1 ч при 40–60 °С. Осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из уксусной кислоты или 2-пропанола.

2-Металилтио-3-формилхинолин (2). Выход 66%. Т. пл. 160–161 °С (из уксусной кислоты). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.95 (3H, с, CH_3); 4.12 (2H, с, SCH_2); 4.96 (1H, с, $=\text{CH}_2$); 5.19 (1H, с, $=\text{CH}_2$); 7.50 (1H, т, $J = 7.0$, H-6); 7.75 (1H, д, $J = 7.0$, H-5); 8.10 (1H, т, $J = 7.0$, H-7); 8.25 (1H, д, $J = 7.0$, H-8); 8.93 (1H, с, H-4); 10.30 (1H, с, CHO). Найдено, %: N 5.84. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NOS}$. Вычислено, %: N 5.76.

2-Пропаргилтио-3-формилхинолин (3). Выход 64%. Т. пл. 118–120 °С (из 2-пропанола). ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.99 (1H, с, $\equiv\text{CH}$); 4.10 (2H, с, CH_2); 7.62 (1H, т, $J = 7.0$, H-6); 7.9 (1H, д, $J = 7.0$, H-5); 7.95 (1H, т, $J = 7.0$, H-7); 8.15 (1H, д, $J = 7.0$, H-8); 8.98 (1H, с, H-4); 10.11 (1H, с, CHO). Найдено, %: N 6.09. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NOS}$. Вычислено, %: N 6.16.

Получение бромидов 4, 6 (общая методика). К раствору 1 ммоль металилового тиоэфира **2** или пропаргилового тиоэфира **3** в 10 мл хлороформа или уксусной кислоты прибавляют при постоянном перемешивании раствор 2 ммоль брома в 5 мл хлороформа или уксусной кислоты. Через 2 ч выпавший осадок отфильтровывают.

Трибромид 1-бромметил-1-метил-4-формил-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолиния (4). Выход 78%. Т. пл. 207–208 °С (из уксусной кислоты). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.35 (3H, с, CH_3); 3.88 (2H, д, $J = 7.0$, CH_2Br); 4.22 (1H, д, $J = 12.0$, SCH_2); 4.53 (1H, д, $J = 12.0$, SCH_2); 7.96 (1H, т, $J = 7.0$, H-7); 8.19 (1H, д, $J = 7.0$, H-6); 8.52 (1H, т, $J = 7.0$, H-8); 8.66 (1H, д, $J = 7.0$, H-9); 9.65 (1H, с, H-5); 10.20 (1H, с, CHO). Найдено, %: N 2.45. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{Br}_4\text{NOS}$. Вычислено, %: N 2.49.

Бромид 1-бромметилен-4-формил-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолиния (6). Выход 71%. Т. пл. 285–286 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.25 (1H, д, $J = 7.0$, SCH_2); 4.57, 4.69 (1H, д, $J = 14.0$, SCH_2); 7.56 (1H, т, $J = 7.0$, H-7); 7.65 (1H, д, $J = 7.0$, H-6); 7.72 (1H, т, $J = 7.0$, H-8); 8.05 (1H, д, $J = 7.0$,

H-9); 8.35 (1H, с, =CHBr); 8.93 (1H, с, H-5); 10.55 (1H, с, CHO). Найдено, %: N 3.61. C₁₃H₉Br₂NOS. Вычислено, %: N 3.47.

Получение иодидов 5, 7 (общая методика). К раствору 1 ммоль аллилового тиоэфира **2** или пропаргилового тиоэфира **3** в 10 мл уксусной кислоты прибавляют при постоянном перемешивании раствор 2 ммоль иода в 20 мл уксусной кислоты. Через 2–3 ч выпавший осадок отфильтровывают.

Трионид 1-иодметил-1-метил-4-формил-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-а]-хинолиния (5). Выход 85%. Т. пл. 125–126 °С (из уксусной кислоты). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.27 (3H, с, CH₃); 4.07 (2H, д, J = 7.0, CH₂I); 4.40, 4.85 (2H, д, J = 12.0, SCH₂); 7.97 (1H, т, J = 7.0, H-7); 8.23 (1H, д, J = 7.0, H-6); 8.55 (1H, т, J = 7.0, H-8); 8.69 (1H, д, J = 7.0, H-9); 9.71 (1H, с, H-5); 10.24 (1H, с, CHO). Найдено, %: N 1.84. C₁₄H₁₃I₄NOS. Вычислено, %: N 1.87.

Трионид 1-иодметилен-4-формил-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-а]-хинолиния (7). Выход 71%. Т. пл. 240–242 °С (из ДМФА). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 3.95 (1H, д, J = 7.0, SCH₂); 4.28, 4.50 (1H, д, J = 9.0, SCH₂); 7.25 (1H, д, J = 8.0, H-7); 7.35 (1H, д, J = 8.0, H-6); 7.65 (1H, с, H-9); 7.95 (1H, с, =CHI); 8.50 (1H, с, H-5); 10.20 (1H, с, CHO). Найдено, %: N 2.00. C₁₃H₉I₄NOS. Вычислено, %: N 1.91.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. Г. Ким, А. В. Сашин, В. А. Козловская, И. Н. Андреева, *XTC*, 1255 (1996). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **32**, 1078 (1996)].
2. М. Ю. Онисько, В. Г. Лендел, *XTC*, 1204 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1020 (2007)].
3. O. Meth-Cohn, B. Narine, B. Tarnowski, R. Hayes, A. Keyzad, S. Rhouati, A. Robinson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2509 (1981).

Ужгородский национальный университет,
Ужгород 88000, Украина
e-mail: muonysko@list.ru
e-mail: depchem@univ.uzhgorod.ua

Поступило 23.07.2008