

В. И. Баталов¹, Д. Г. Ким^{1*}, П. А. Слепухин²

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ
8-(2-МЕТИЛПРОП-2-ЕНИЛСУЛЬФАНИЛ)ХИНОЛИНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ

Взаимодействием 8-(2-метилпроп-2-енилсульфанил)хинолина с бромом, иодом и хлоридом ртути(II) получены дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиниевые системы. Структуры синтезированных соединений подтверждены методом РСА и спектроскопией ЯМР ¹H и ¹³C.

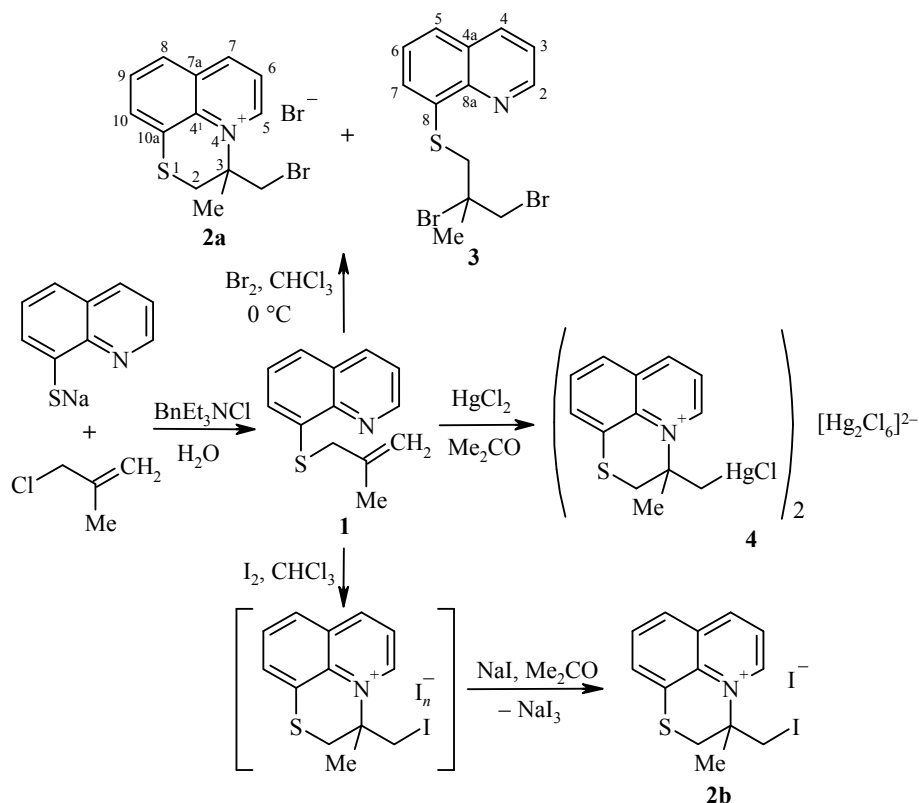
Ключевые слова: 8-(2-метилпроп-2-енилсульфанил)хинолин, 2-метил-3-хлорпропен, 8-меркаптохинолилат натрия, хлорид ртути(II), гетероциклизация, РСА.

Ранее 2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиниевые системы были получены взаимодействием 8-(2-гидроксиэтилсульфанил)хинолина с хлористым тиоилом [1], реакциями 8-меркаптохинолината натрия с 1,2-дибромэтаном [2], бромацетоном [3], дибромтиоацетоном [4] и с хлортиоацетоном [5], галогенциклизацией 8-аллилсульфанилхинолина [6], реакцией 8-хинолилсульфенилхлорида с непредельными соединениями [7]. В настоящей работе с целью получения новых представителей 2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиниевых ряда нами изучено взаимодействие 8-(2-метилпроп-2-енилсульфанил)хинолина (**1**) с различными электрофильными реагентами. Соединение **1** получено взаимодействием 8-меркаптохинолината натрия с 2-метил-3-хлорпропеном в водной среде в присутствии хлорида триэтилбензиламмония в качестве межфазного катализатора.

Нами найдено, что при взаимодействии соединения **1** с бромом образуются бромид 3-(бромметил)-3-метил-2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиния (**2a**) и 8-(2,3-дибром-2-метилпропилсульфанил)хинолин (**3**). Продукт присоединения брома **3** не переходит в циклизованную форму **2a** в различных растворителях (спирт, ацетон, бензол, дихлорметан) при комнатной температуре.

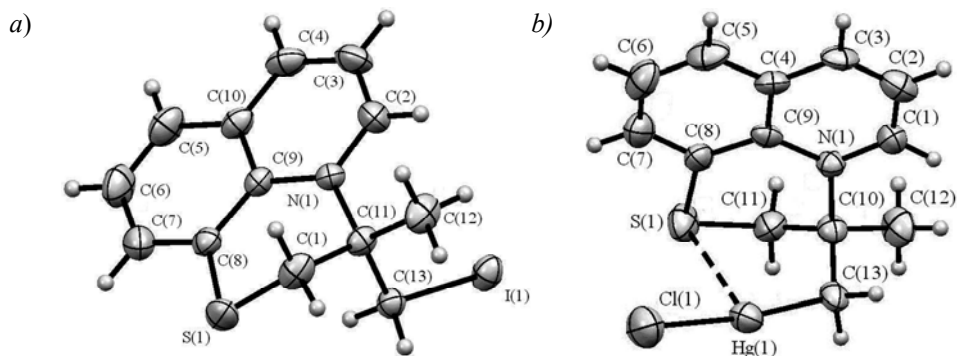
При взаимодействии соединения **1** с иодом независимо от соотношения исходных реагентов образуется смесь трииодида и пентаиодида 3-(иодметил)-3-метил-2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиния. При действии иодида натрия в ацетоне из этой смеси выделен моноиодид 3-(иодметил)-3-метил-2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиния (**2b**). Структура последнего соединения подтверждена РСА (рисунок, *a*). Несмотря на возникновение в ходе реакции асимметрического центра с возможностью образования смеси хиральных кристаллов (конгломерата нецентросимметричных кристаллов), соединение кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе моноклинной системы, то есть в виде истинного рацемата. Дигидротиазиновый фрагмент молекулы находится в конформации "софа" и характеризуется аксиальным расположением иодметильной группы. При этом вдоль связи C(11)–C(13) реализуется заторможенная (скрещённая) конформация (торсионный угол I(1)–C(13)–C(11)–N(1) 65.7°), оптимальная в плане стерического отталкивания атома иода и заместителей при атоме C(11). Связь

S(1)–C(8) (1.738(2) Å) закономерно короче связи S(1)–C(1) (1.789(3) Å). Связь C(11)–N(1) (1.515(3) Å) аномально длинная, её длина существенно превышает длину связи C–N при четвертичном атоме азота в *N*-замещённых пиридинах (1.485 Å) и более типична для связи C–N в нитросоединениях [8]. Упаковка молекул в кристалле характеризуется наличием сокращённых контактов с анионом Г (I(2)⋯I(1) 3.647(2) Å), лежащих практически на оси связи C–I: угол I(2)–I(1)–C(11) 174.9°. Наблюдаемое расстояние I⋯I на ~0.5 Å меньше удвоенного ван-дер-Ваальсова радиуса атома иода (4.14 Å [9]), что указывает на наличие между ними специфического взаимодействия.



В спектрах ЯМР ^1H солей **2a,b**, по сравнению со спектрами исходного соединения **1** и 8-(2,3-дибром-2-метилпропилсульфанил)хинолина (**3**), сигналы протонов пиридинового кольца смещены в слабое поле, что обусловлено появлением положительного заряда на атоме азота.

При взаимодействии соединения **1** с HgCl_2 нами получен продукт электрофильной гетероциклизации гексахлордимеркурат 3-метил-3-(хлормеркурометил)-2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиния (**4**), строение которого подтверждается РСА (рисунок, *b*). Аналогично соединению **2b** соединение **4** кристаллизуется в виде рацемата в центрированной centrosимметричной пространственной группе моноклинной системы. Хлормеркурометильная группа занимает в дигидротиазининовом цикле аксиальную позицию, и вдоль связи C(10)–C(13) реализуется заторможенная конформация с торсионным углом $\text{Hg}(1)\text{--C}(13)\text{--C}(10)\text{--N}(1)$ 64.6° . В катионе соединения **4** наблюдается короткий внутримолекулярный контакт между атомами ртути и серы (3.122 Å), сопровождающийся искажением линейной координации атома ртути (угол $\text{Cl}(1)\text{--Hg}(1)\text{--C}(13)$ $173.6(2)^\circ$), что указывает на возникновение между этими



Молекулярные структуры соединений (a) **2b** и (b) **4** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Анионы не показаны

атомами дополнительного координационного взаимодействия. Образование дополнительной внутри- и межмолекулярной координации атома ртути с гетероатомами, в том числе с атомами серы, известно давно и подробно описано (см. обзор [10]). Длины связей C–S (S(1)–C(8) 1.738(7) Å, S(1)–C(11) 1.770(8) Å) сопоставимы с таковыми для соединения **2b**, что указывает на отсутствие серьёзного их возмущения со стороны атома ртути. Отклонение от стандарта длины связи C–N в соединении **4** выражено ещё более ярко: N(1)–C(10) 1.537(8) Å. Анион бис(μ₂-хлоро)бис[дихлорортути(II)] в кристалле находится в частном положении в центре симметрии и имеет стандартную геометрию аниона с двумя мостиковыми атомами хлора.

Наши попытки получить продукт электрофильной гетероциклизации реакцией соединения **1** с галогеноводородными кислотами в различных растворителях (ацетон, эфир и ацетонитрил) при комнатной температуре оказались безуспешными. При этом образуются маслообразные гидрогалогениды, которые под действием водного раствора щёлочи превращаются в исходное соединение **1**.

Таким образом, 8-(2-метилпроп-2-енилсульфанил)хинолин в реакциях с электрофильными реагентами образует продукты циклизации в дигидро-[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиниевую систему. Конформация продуктов в кристалле определяется возможностью образования специфических внутри- и межмолекулярных межатомных контактов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц), спектры ЯМР ¹³C – на спектрометре Bruker Avance-500 (125 МГц), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra фирмы Shimadzu (ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на анализаторе Carlo Erba 1108. Температуры плавления определены на приборе ПТП (М). 8-Меркаптохинолинат натрия – реактив фирмы НПО "Биохимреактив".

8-(2-Метилпроп-2-енилсульфанил)хинолин (1). К раствору 1.095 г (5 ммоль) дигидрата 8-меркаптохинолината натрия в 30 мл воды добавляют при перемешивании 0.6 мл (6 ммоль) 2-метил-3-хлорпропена. Через 2 ч образовавшуюся маслянистую жидкость отделяют на делительной воронке и перекристаллизовывают из гексана. Выход 0.912 г (85%), бесцветные иглы, т. пл. 35–36 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.95 (1H, д. д., *J* = 4.2, *J* = 1.8, H-2); 8.13 (1H, д. д., *J* = 8.3, *J* = 1.8, H-4); 7.57

(1H, д. д, $J = 7.9, J = 1.5$, H-5); 7.50 (1H, д. д, $J = 7.4, J = 1.5$, H-7); 7.47–7.41 (2H, м, H-3,6); 5.05 (1H, с) и 4.93 (1H, с, =CH₂); 3.73 (2H, с, SCH₂); 1.93 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-d₆), δ, м. д.: 150.8 (C-2); 147.4 (C-8a); 142.7 (C=CH₂); 140.7 (C-8); 138.0 (C-4); 130.1 (C-4a); 128.4 (C-7); 126.5 (C-6); 125.8 (C-5); 123.6 (C-3); 115.2 (=CH₂); 39.6 (SCH₂); 22.9 (CH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 215 [M]⁺ (23), 200 [M-CH₃]⁺ (45), 182 [M-SH]⁺ (100), 174 [M-C₃H₅]⁺ (18), 168 [M-SCH₃]⁺ (52), 160 [M-C₄H₇]⁺ (19), 142 [M-C₃H₅S]⁺ (14), 129 [M-C₄H₆S]⁺ (54). Найдено, %: C 72.55; H 6.10; N 6.49. C₁₃H₁₃NS. Вычислено, %: C 72.52; H 6.09; N 6.51.

Бромирование 8-(2-метилпроп-2-енилсульфанил)хинолина (1). К раствору 0.215 г (1 ммоль) соединения **1** в 15 мл хлороформа при 0 °С и интенсивном перемешивании по каплям добавляют раствор 0.1 мл (2 ммоль) брома в 10 мл хлороформа. Через 24 ч осадок отфильтровывают и обрабатывают 10 мл ацетона. Выделяют 0.143 г (38 %) бромида 3-(бромметил)-3-метил-2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиния (**2a**). Фильтрат упаривают при комнатной температуре, остаток промывают гексаном, сушат под вакуумом, получают 0.151 г (40%) жидкого 8-(2,3-дибром-2-метилпропилсульфанил)хинолина (**3**). Соединение **2a**. Жёлтые кристаллы, т. пл. 224–226 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J , Гц): 9.75 (1H, д. д, $J = 6.2, J = 1.4$, H-5); 9.39 (1H, д. д, $J = 8.3, J = 1.3$, H-7); 8.33 (1H, д. д, $J = 8.1, J = 1.5$, H-8); 8.27–8.20 (2H, м, H-6,10); 7.98–7.93 (1H, м, H-9); 4.38 (1H, д, $J = 11.5$) и 4.20 (1H, д, $J = 11.5$, CH₂Br); 3.93 (1H, д, $J = 14.3$) и 3.79 (1H, д, $J = 14.3$, SCH₂); 2.15 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆) δ, м. д.: 149.6 (C-5); 147.8 (C-7); 133.6 (C-8); 133.2 (C-4¹); 131.3 (C-10a); 128.9 (C-6); 128.1 (C-10); 125.6 (C-7a); 121.7 (C-9); 67.5 (C-3); 39.4 (CH₂Br); 31.9 (C-2); 25.4 (CH₃). Найдено, %: C 41.70; H 3.42; N 3.65. C₁₃H₁₃Br₂NS. Вычислено, %: C 41.62; H 3.49; N 3.73. Соединение **3a**. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J , Гц): 9.02 (1H, д. д, $J = 4.5, J = 1.7$, H-2); 8.61 (1H, д. д, $J = 8.3, J = 1.5$, H-4); 7.96–7.88 (2H, м, H-5,7); 7.75 (1H, д. д, $J = 8.3, J = 4.5$, H-3); 7.66 (1H, т, $J = 7.8$, H-6); 4.24 (1H, д, $J = 10.6$) и 4.18 (1H, д, $J = 10.6$, CH₂Br); 3.82–3.71 (2H, м, SCH₂); 1.97 (3H, с, CH₃). Найдено %: C 41.58; H 3.32; N 3.62. C₁₃H₁₃Br₂NS. Вычислено, %: C 41.62; H 3.49; N 3.73.

Иодид 3-(иодметил)-3-метил-2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиния (2b). К раствору 0.215 г (1 ммоль) соединения **1** в 15 мл хлороформа при интенсивном перемешивании добавляют раствор 0.750 г (3 ммоль) иода в 25 мл хлороформа. Через 24 ч хлороформ декантируют, образовавшуюся чёрную вязкую жидкость растворяют в 15 мл ацетона и добавляют 0.150 г (1 ммоль) NaI. Через 3 ч образовавшиеся жёлтые кристаллы отфильтровывают и промывают ацетоном. Выход 0.425 г (91%), жёлтые кристаллы, т. пл. 140–142 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J , Гц): 9.72 (1H, д. д, $J = 6.2, J = 1.4$, H-5); 9.37 (1H, д. д, $J = 8.3, J = 1.3$, H-7); 8.32 (1H, д. д, $J = 8.1, J = 1.5$, H-8); 8.27–8.21 (2H, м, H-6,10); 7.98–7.93 (1H, м, H-9); 4.06 (1H, д, $J = 11.4$) и 3.96 (1H, д, $J = 11.3$, CH₂I); 3.95 (1H, д, $J = 14.3$) и 3.73 (1H, д, $J = 14.3$, SCH₂); 2.16 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ, м. д.: 149.3 (C-5); 147.4 (C-7); 133.4 (C-8); 133.0 (C-4¹); 131.2 (C-10a); 128.9 (C-6); 128.0 (C-10); 125.6 (C-7a); 121.8 (C-9); 66.9 (C-3); 32.7 (C-2); 26.7 (CH₃); 14.3 (CH₂I). Найдено, %: C 33.19; H 2.89; N 3.06. C₁₃H₁₃I₂NS. Вычислено, %: C 33.28; H 2.79; N 2.99.

Гексахлордимеркурат бис[3-метил-3-(хлормеркурометил)-2,3-дигидро[1,4]-тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиния] (4). К раствору 0.215 г (1 ммоль) соединения **1** в 15 мл ацетона добавляют раствор 0.272 г (1 ммоль) HgCl₂ в 10 мл ацетона. Через 48 ч образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают ацетоном. Выход 0.380 г (79%), жёлтые кристаллы, т. пл. 142 °С.

Рентгеноструктурный анализ соединений 2b и 4 выполнен на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Xcalibur 3, оборудованном CCD-детектором. PCA соединения **2b** проведён для обломка оранжевого кристалла размером 0.29 × 0.23 × 0.12 мм, соединения **4** – для обломка жёлтого кристалла размером 0.17 × 0.11 × 0.03 мм. Сбор и обработка данных проведены по стандартной процедуре (T 295(2) К, λ 0.71073 Å (MoK α), ω -сканирование с шагом 1°), поправка на поглощение введена аналитически по многогранной модели реальной формы кристалла [11]. Расшифровка и уточнение структур осуществлены с использованием пакета программ SHELXTL [12].

Уточнение проведено полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами по модели "наездник".

Кристаллы **2b** моноклинные, a 12.8597(8), b 9.0676(6), c 13.2057(6) Å; β 112.025(5)°; V 1427.49(14) Å³, пространственная группа $P2_1/c$; для брутто-формулы $C_{13}H_{13}I_2NSZ_4$, $d_{\text{выч}}$ 2.183 г/см³; μ 4.531 мм⁻¹; углы сканирования 2.80° < θ < 33.25°. Количество отражений: всего 10377, в том числе независимых 4790 (R_{int} 0.0190), из них 3441 с $I \geq 2\sigma(I)$. R_1 (по $I \geq 2\sigma(I)$) 0.0289, R_w (по $I \geq 2\sigma(I)$) 0.0605, $GOOF$ 1.001. $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = 0.598/-1.406$ е/см⁻³.

Кристаллы **4** моноклинные, a 27.393(3), b 7.9463(3), c 17.8844(19) Å; β 116.648(11)°; V 3479.5(5) Å³, пространственная группа $C2/c$; для брутто-формулы $C_{13}H_{13}ClHgNS^+ 1/2(Hg_2Cl_6^{2-})Z_8$, $d_{\text{выч}}$ 2.895 г/см³; μ 18.353 мм⁻¹; углы сканирования 2.69° < θ < 28.28°. Количество отражений: всего 11006, в том числе независимых 4281 (R_{int} 0.0504), из них 2219 с $I \geq 2\sigma(I)$. R_1 (по $I \geq 2\sigma(I)$) 0.0317, R_w (по $I \geq 2\sigma(I)$) 0.0633, $GOOF$ 1.002. $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = 1.152/-1.432$ е/см⁻³.

Полная кристаллографическая информация по соединениям **2b** и **4** депонирована в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 940589 и CCDC 940590 соответственно).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. Buchmann, R. Schmuck, *J. Prakt. Chem.*, **25**, 279, (1964).
2. Д. Г. Ким, Д. М. Амбур, И. А. Шенна, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **36**, № 3, 111, (1993).
3. Д. Г. Ким, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **36**, № 10, 114 (1993).
4. Л. Г. Шагун, И. А. Дорофеев, И. А. Михайлова, В. А. Шагун, М. Г. Воронков, *ХГС*, 1720 (2006). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **42**, 1478 (2006).]
5. В. А. Усов, Л. Г. Шагун, Л. М. Перковская, Т. Л. Усова, Л. Е. Протасова, Л. Г. Воронков, *ХГС*, 570 (1994). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **30**, 505 (1994).]
6. Д. Г. Ким, *ХГС*, 1133 (1997). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **33**, 987 (1997).]
7. A. V. Borisov, V. K. Osmanov, G. N. Borisova, Z. V. Matsulevich, G. K. Fukin, *Mendeleev Commun.*, **19**, 49 (2009).
8. *International Tables for Crystallography*, 2006, vol. C, chapter 9.5, p. 790 (First online edition, <http://it.iucr.org/>).
9. Ю. В. Зефиров, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **64**, 446, (1995).
10. Л. Г. Кузьмина, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, *Успехи химии*, **44**, 134 (1975).
11. R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **51**, 887 (1995).
12. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **64**, 112 (2008).

¹ Южно-уральский государственный университет,
пр. Ленина, 76, Челябинск 454080, Россия
e-mail: kim_dg48@mail.ru

Поступило 29.02.2012
После доработки 17.01.2013

² Институт органического синтеза УрО РАН
им. И. Я. Постовского,
ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20,
Екатеринбург 620041, Россия
e-mail: slepukhin@ios.uran.ru