

С. М. Медведева, Х. С. Шихалиев, Г. И. Ермолова,
А. С. Соловьев, Г. В. Шаталов

**1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ
ЭТИЛПРОПИОЛАТА К 4,5-ДИГИДРО-4,4-ДИМЕТИЛ-1,2-
ДИТИОЛО[5,4-*c*]ХИНОЛИН-1-ТИОНАМ**

Взаимодействие этилпропиолата с 4,5-дигидро-4,4-диметил-2,3-дитиоло[3,4-*c*]хинолин-1-тионами в зависимости от условий приводит к 1,3-дитиол-2-илиденам, 1,6,6а(λ^4)-тритапенталенам или тиино[2,3-*c*]хинолинам.

Ключевые слова: 1,3-дитиол-2-илиден, 2,3-дитиоло[3,4-*c*]хинолин-1-тион, тиино[2,3-*c*]хинолин, 1,6,6а(λ^4)-тритапентален, 1,3-диполярное циклоприсоединение.

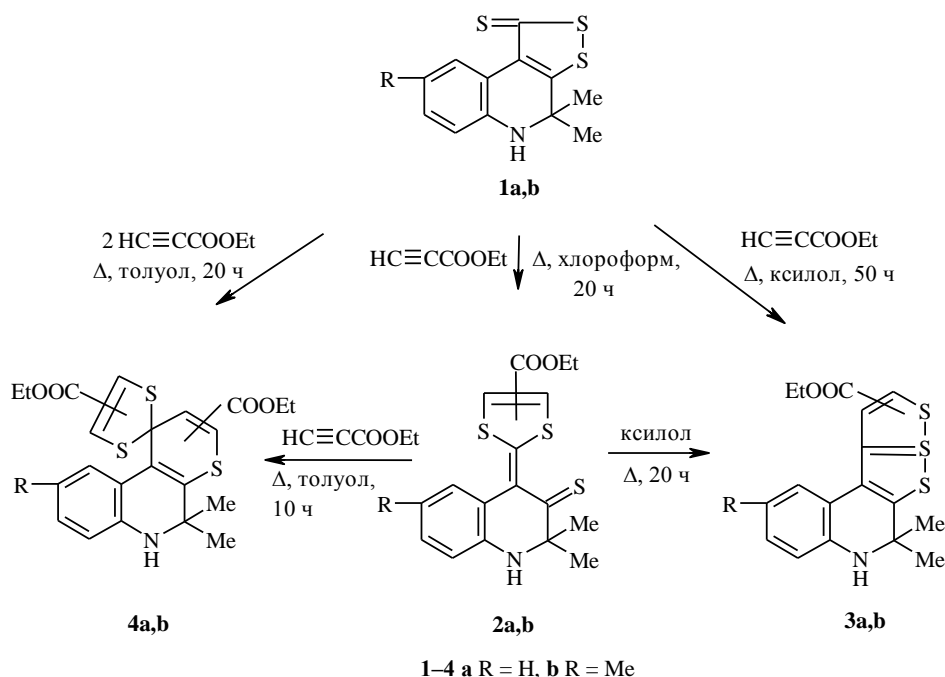
В продолжение изучения реакции гетероциклизации в ряду конденсированных 1,2-дитиол-3-тиондигидрохинолинов [1] нами осуществлено взаимодействие 4,5-дигидро-4,4-диметил-2,3-дитиоло[3,4-*c*]хинолин-1-тионов **1a,b** с этилпропиолатом.

Известно, что простые 1,2-дитиол-3-тионы могут реагировать с дипольфилами как с раскрытием 1,2-дитиолового цикла по схеме реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, так и с разрывом тиокетонной связи по схеме [2+2]-циклоприсоединения с последующей рециклизацией [2–4]. При этом направление, характер циклоприсоединения, вид и число образующихся продуктов зависят от условий реакции.

Нами установлено, что циклоприсоединение этилпропиолата к соединениям **1a,b** в зависимости от применяемых условий (растворитель, температура) может достаточно селективно протекать по любому из указанных направлений. Так, при кипячении эквимольных количеств реагентов в хлороформе взаимодействие протекает как обычное 1,3-диполярное циклоприсоединение с раскрытием 1,2-дитиолового цикла и образованием 4-(4-карбэтокси-1,3-дитиол-2-илиден)-2,2-диметил-6-*R*-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-3-тионов **2a,b**, структура которых подтверждается данными ЯМР ^1H и масс-спектрологии.

В спектре ЯМР ^1H соединения **2a** (табл. 1), наряду с сигналами хинолинового цикла, появляются сигналы этоксигруппы в виде триплета при 1.48 и квинтета при 4.46 м. д., а также сигнал одного квазиароматического протона 1,3-дитиольного цикла при 8.02 и 8.34 м. д. Расщепление последнего на два синглета, очевидно, обусловлено существованием соединений **2a,b** в виде *E*-, *Z*-изомеров (табл. 2).

Высокотемпературное взаимодействие этилпропиолата с тионами **1a,b** в кипящем ксилоле проходит с разрывом тиокетонной связи и последующей рециклизацией с образованием 5-R-2(3)-карбэтокси-9,9-диметил-8,9-дигидрохино[3,4-*b*]-1,6,6a(λ^4)-триапенталенов **3a,b**.



Т а б л и ц а 1

Спектры ЯМР ^1H соединений 2-4

Со- едине- ние	Химический сдвиг, δ , м. д.						
	CMe_2 , (с, 6H)	ArMe , (с, 3H)	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$		NH (с, 1H)	H аром., м (\sum H)	C=CH, с
			CH_3 , т	CH_2			
2a	1.49	–	1.48 (3H)	4.46 (м, 2H)	5.98	6.3–7.6 (4H)	8.02; 8.34, (1H)
2b	1.46	2.32	1.39 (3H)	4.36 (м, 2H)	5.49	6.31–7.58 (3H)	7.98; 8.39, (1H)
3a	1.51	–	1.36 (3H)	4.35 (м, 2H)	6.02	6.82–7.64 (4H)	9.01 (1H)
3b	1.48	2.34	1.38 (3H)	4.32 (м, 2H)	5.86	6.84–7.49 (3H)	9.08 (1H)
4a	1.41	–	0.85; 1.32 (2 \times 3H)	3.95, к; 4.18, к (2 \times 2H)	6.01	6.6–7.1 (4H)	7.48; 7.88 (2H)
4b	1.48	2.21	0.89; 1.29 (2 \times 3H)	3.93, к; 4.21, к (2 \times 2H)	5.69	6.5–7.0 (3H)	7.35; 7.77 (2H)

Характеристики соединений 2–4

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	Выход, %
		C	H	N	S		
2a	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂ S ₃	<u>56.32</u>	<u>4.71</u>	<u>3.89</u>	<u>27.69</u>	126–127	65
		56.20	4.68	3.86	26.45		
2b	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂ S ₃	<u>57.15</u>	<u>4.97</u>	<u>3.68</u>	<u>26.03</u>	131–132	67
		57.29	5.04	3.71	25.46		
3a	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂ S ₃	<u>56.28</u>	<u>4.64</u>	<u>3.79</u>	<u>26.52</u>	181–182	53
		56.20	4.68	3.86	26.45		
3b	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂ S ₃	<u>57.24</u>	<u>5.03</u>	<u>3.79</u>	<u>25.38</u>	149–150	48
		57.27	5.07	3.71	25.48		
4a	C ₂₂ H ₂₃ NO ₄ S ₃	<u>57.34</u>	<u>4.90</u>	<u>3.01</u>	<u>20.89</u>	122–123	71
		57.27	4.99	3.04	20.82		
4b	C ₂₃ H ₂₅ NO ₄ S ₃	<u>58.26</u>	<u>5.27</u>	<u>2.89</u>	<u>20.26</u>	151–152	78
		58.11	5.26	2.95	20.21		

Наличие 1,6,6a(λ^4)-тритапенталеновой структуры в продуктах **3a,b** однозначно доказывается данными ЯМР ¹H и масс-спектроскопии. В спектрах ЯМР ¹H соединений **3a,b** в отличие от тионов **2a,b** сигнал квазиароматического протона тритапенталенового цикла смещен в область слабого поля 9.0–9.2 м. д., что характерно для предложенной структуры. Масс-спектры соединений **3a,b** также имеют характерную фрагментацию, отличную от масс-спектров аддуктов **2a,b** [5]. Если в последних имеются ионы, образованные за счет отрыва молекулы диполярофила, то в первых они отсутствуют.

Кипячение в толуоле дигидродитиолохинолинтионов **1a,b** с этилпропиолатом приводит к смеси продуктов **2** и **3**, из которой их удается выделить в чистом виде лишь с незначительным выходом методом колонной хроматографии.

Дополнительными исследованиями показано, что пенталены **3a,b** могут быть получены при кипячении тионов **2a,b** в ксилоле. Очевидно, что такая перегруппировка возможна при катализе различными серосодержащими соединениями (элементной серой, исходным 1,2-дителиол-3-тионом и др.) и проходит по ранее описанному механизму через стадию радикального присоединения серы по поляризованной метиленовой связи [6].

Установлено, что соединения **2a,b**, имеющие свободный α,β -непредельный тиокетонный фрагмент, в отличие от соединений **3a,b**, участвуют в реакции диенового синтеза. При их кипячении в толуоле с эквимолярным количеством этилпропиолата образуются 2,2-диметил-4'(5'),9(10)-дикарбэтокси-1',3'-дителиоло-2'-спиро-8-[2,3-дигидро-8H-тиино[2,3-с]хинолины] **4a,b**, которые были получены также непосредственно из 1,2-дителиол-3-тионов **1a,b** при кипячении последних с двукратным избытком этилпропиолата. Структура аддуктов **4a,b** подтверждается их спектрами ЯМР ¹H, где, в отличие от спектров ЯМР ¹H соединений **2a,b**, имеются два набора сигналов двух карбэтоксигрупп и два синглета квазиароматических протонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент хлороформ. Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе Bruker AC-300 (300 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС, масс-спектры – на приборе LKB 9000, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

4-(4-Карбэтоксн-1,3-дитиол-2-илиден)-2,2-диметил-6-R-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-3-тионы (2a,b). К раствору 0.01 моль соединения **1** в 30 мл хлороформа добавляют 0.01 моль этилпропиолата и смесь кипятят 20 ч, затем растворитель отгоняют, остаток кристаллизуют из изопропанола.

5-R-2(3)-Карбэтоксн-9,9-диметил-8,9-дигидрохино[3,4-b]-1,6,6a(λ^4)-тритапенталены (3a,b). А. К раствору 0.01 моль соединения **1** в 30 мл ксилола добавляют 0.01 моль этилпропиолата и смесь кипятят 50 ч, после чего растворитель отгоняют, остаток кристаллизуют из изопропанола.

Б. Кипятят 0.005 моль соединения **2** в 30 мл ксилола 20 ч, затем растворитель отгоняют, остаток кристаллизуют из изопропанола.

2,2-Диметил-4'(5'),9(10)-дикарбэтоксн-1',3'-дитиоло-2'-спиро-8-[2,3-дигидро-8H-тиино-[2,3-с]хинолины] (4a,b). А. К раствору 0.01 моль соединения **1** в толуоле добавляют 0.01 моль этилпропиолата и смесь кипятят 10 ч, затем растворитель отгоняют, остаток кристаллизуют из изопропанола.

Б. Кипятят смесь 0.01 моль соединения **1** и 0.02 моль этилпропиолата в толуоле 20 ч, растворитель отгоняют, осадок кристаллизуют из изопропанола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Х. С. Шихалиев, С. М. Медведева, Г. И. Ермолова, Г. В. Шаталов, *XTC*, 656 (1999).
2. A. Lehot, J. Vialle, *Bull. Soc. chim. France*, 1173 (1964).
3. Т. П. Васильева, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, *Успехи химии*, **45**, 1269 (1976).
4. H. Behringer, D. Bender, J. Falkenberg, R. Wiedemann, *Chem. Ber.*, **101**, 1428 (1968).
5. В. Н. Дрозд, Ю. М. Удачин, Г. С. Богомолова, В. В. Сергейчук, *ЖОрХ*, **16**, 883 (1980).
6. H. Davy, J. Vialle, *C. R. Acad. Sci.*, **275**, 623 (1972).

Воронежский государственный университет,
Воронеж 394693, Россия
e-mail: shikh@online.ru

Поступило в редакцию 17.12.99
После переработки 19.09.2000

