

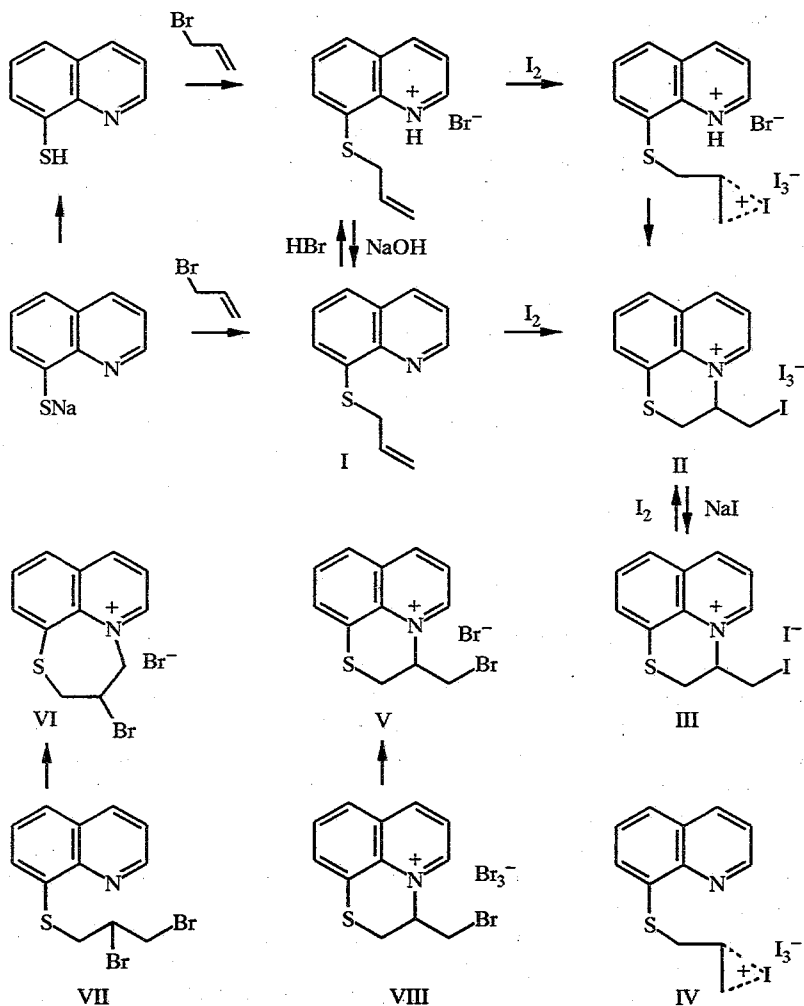
Д. Г. Ким

ГАЛОГЕНЦИКЛИЗАЦИЯ 8-АЛЛИЛТИОХИНОЛИНА

Взаимодействие 8-аллилтиохинолина с йодом протекает с образованием 1,4-тиазино[2,3,4-*i,j*]хинолиниевых систем, а с бромом — с образованием смеси 1,4-тиазино- и 1,4-тиазепино[2,3,4-*i,j*]хинолиниевых систем.

В продолжение работ [1—3] по галогенциклизации аллильных соединений хинолинового ряда нами изучено взаимодействие 8-аллилтиохинолина (I) с галогенами.

Сульфид I получен аллилированием 8-меркаптохинолината натрия бромистым аллилом в спиртах, ДМСО, ДМФА и воде. Аллилирование в воде протекает медленнее, чем в спиртах, но в присутствии поверхностно-активных веществ (сульфонол, стеарат натрия, синтанол) и гидроксида тетраалкиламмония реакция значительно ускоряется. Сульфид I образуется также при взаимодействии 8-меркаптохинолина с бромистым аллилом в отсутствие основания.



При взаимодействии сульфида I с двухкратным избытком йода в этаноле, хлороформе, диэтиловом эфире и ацетоне образуется трийодид 3-йодметил-2,3-дигидро-1,4-тиазино[2,3,4-*i,j*]хинолина (II). Соединение реагирует с йодидом натрия или сульфидом I с образованием йодида 3-йодметил-2,3-дигидро-1,4-тиазино[2,3,4-*i,j*]хинолина (III), который в свою очередь реагирует с йодом с образованием трийодида II. Трийодид II образуется также при взаимодействии сульфида I с йодом, генерированным *in situ* из йодоводородной кислоты и перекиси водорода.

В реакции сульфида I с эквимолярным количеством йода вначале образуется трийодид II, который в дальнейшем реагирует с сульфидом I с образованием йодида III. Таким образом, трийодид образуется не в реакции йодида III с йодом, а на более ранней стадии. По-видимому, йодциклизация протекает через стадию образования йодониевого катиона, противоионом которого является трийодид-анион (структура IV).

Неожиданно трийодид II был получен реакцией гидробромиды сульфида I с йодом в пропанол-2 и при взаимодействии сульфида I с йодом в присутствии бромоводородной кислоты. Это позволяет предполагать, что одной из стадий йодциклизаций является внутримолекулярное электрофильное замещение у атома азота.

Взаимодействие сульфида I с эквимолярным количеством брома в  $CCl_4$  и  $CH_2Cl_2$  приводит к образованию двух кристаллических продуктов желтого цвета. Один из них сразу выпадает из раствора в осадок после смешивания реагентов и представляет собой бромид 3-бромметил-2,3-дигидро-1,4-тиазино[2,3,4-*i,j*]хинолина (V). Второй продукт, бромид 3-бром-2,3-дигидро-4Н-1,4-тиазепино[2,3,4-*i,j*]хинолина (VI), медленно выпадает из бесцветного раствора, что позволяет предполагать, что он образуется при внутримолекулярной кватернизации 8-(2,3-дибромпропилтио)хинолина (VII). При бромировании сульфида I в хлороформе, этаноле, уксусной кислоте выпадение продуктов реакции в осадок не происходит, а при отгонке растворителя в вакууме выделяется смесь бромидов V и VI.

В результате взаимодействия сульфида I с избытком брома в  $CCl_4$  образуется смесь трибромиды 3-бромметил-2,3-дигидро-1,4-тиазино[2,3,4-*i,j*]хинолина (VIII) и бромиды VI. Трибромид VIII под действием ацетона переходит в бромид V.

В ИК спектрах сульфида I присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний двойной связи при 1630 и 915  $cm^{-1}$ , которые не наблюдаются в ИК спектрах продуктов галогенциклизации II, III, V, VI.

Спектры ПМР трийодида II и бромиды V близки, но отличаются от спектра бромиды VI, в спектре ПМР которого сигналы протонов  $N-CH_2$  находятся в более слабом поле (5,35), чем сигналы протона  $CHBr$  (4,40 м. д.), а в бромиде V сигналы протона группы  $N-CH-$  в более слабом поле (5,87), чем протоны  $CH_2Br$  (4,05 м. д.).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрофотометре Spesord IR-75 в таблетках KBr, спектры ПМР — на приборе Tesla BS-497 (100 МГц), внутренний стандарт ТМС.

8-Аллилтиохинолин (I). А. К 10...15 мл ДМСО, ДМФА или спирта (этанол, пропанол, пропанол-2) добавляют 2,19 г (0,01 моль) дигидрата 8-меркаптохинолината натрия, 0,9 мл (0,01 моль) бромистого аллила и перемешивают при 20...50 °С до обесцвечивания раствора. К раствору добавляют 150 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из гексана. Выход 80...94%.  $T_{пл}$  41 °С. Лит. [4]  $T_{пл}$  67 °С.

Б. К 25 мл воды добавляют 2,19 г (0,01 моль) дигидрата 8-меркаптохинолината натрия, 0,9 мл бромистого аллила и 50 мг поверхностно-активного вещества (сульфанол, синтанол, стеарат натрия). Смесь перемешивают в течение 1 ч. Выход 60...73%.

В. В 20 мл ацетона растворяют 2 г (0,01 моль) дигидрата 8-меркаптохинолина, 0,9 мл (0,01 моль) бромистого аллила и перемешивают 6 ч. Затем добавляют 200 мл 5% раствора NaOH, выпавший осадок отфильтровывают, сушат. Выход 88%. Спектр ПМР в  $(CD_3)_2CO$ : 3,76 (2H, д,

$J = 6,5$  Гц, SCH<sub>2</sub>); 5,14; 5,34 (2H, м,  $J_{\text{транс}} = 17,1$ ,  $J_{\text{цис}} = 9,9$  Гц, =CH<sub>2</sub>); 6,20 (1H, м, CH=); 7,38 ... 7,70 (4H, м, 3-, 5-, 6- и 7-H); 8,23 (1H, д. д,  $J_{34} = 8,2$ ,  $J_{24} = 1,7$  Гц, 4-H); 8,88 м. д. (1H, д. д,  $J_{23} = 4,2$ ,  $J_{24} = 1,7$  Гц, 2-H).

Трийодид 3-йодметил-2,3-дигидро-1,4-тиазино[2,3,4-*i,j*]хинолиния (II). А. К раствору 0,2 г (1 ммоль) 8-аллилтиохинолина (I) добавляют 0,63 г (2,5 ммоль) йода в 5 мл ацетона. Через 2 ч осаждают диэтиловым эфиром, осадок отфильтровывают и сушат. Выход 0,68 г (96%).  $T_{\text{пл}} 95^\circ\text{C}$  (разл.)

Б. К 10 мл диэтилового эфира (этанола, хлороформа) добавляют 0,63 г (2,5 ммоль) йода, 0,2 г (1 ммоль) 8-аллилтиохинолина и перемешивают. Через 2 ч отфильтровывают выпавший осадок, растворяют в ацетоне и переосаждают диэтиловым эфиром. Выход 85...93%.

В. К раствору 0,2 г сульфида I в 5 мл пропанола-2 добавляют 0,7 мл 54% йодоводородной кислоты, 0,3 мл 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и оставляют на 12 ч. Отфильтровывают выпавший осадок трийодида II. Выход 0,54 г (76%).

Г. К 0,2 г сульфида I в 3 мл ацетона добавляют 0,2 мл 40% бромоводородной кислоты, выпавшее масло растворяют в 5 мл пропанола-2, добавляют 0,63 г (2,5 ммоль) йода и перемешивают 1 ч. Выход 0,56 г. Спектр ПМР в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO: 3,70...4,20 (4H, м, SCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>D); 5,97 (1H, м, 3-H); 7,90...8,45 (4H, м, 6-, 8-, 9- и 10-H); 9,46 (1H, д. д,  $J_{76} = 8,2$ ,  $J_{75} = 1,2$  Гц, 7-H); 9,71 м. д. (1H, д. д,  $J_{56} = 5,8$ ,  $J_{57} = 1,2$  Гц, 5-H). Найдено, %: S 4,15; I 71,93. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>I<sub>4</sub>NS. Вычислено, %: S 4,52; I 71,61.

Йодид 3-йодметил-2,3-дигидро-1,4-тиазино[2,3,4-*i,j*]хинолиния (III). А. К раствору 0,2 г (1 ммоль) сульфида I в 5 мл ацетона добавляют раствор 0,63 г (2,5 ммоль) йода в 5 мл ацетона. Через 1 ч добавляют раствор 0,56 г (3 ммоль) NaI · 2H<sub>2</sub>O. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат. Выход 0,39 г (87%).  $T_{\text{пл}} 199^\circ\text{C}$  (разл.).

Б. К раствору 0,71 г (1 ммоль) трийодида II в 10 мл ацетона добавляют раствор 0,37 г (2 ммоль) NaI · 2H<sub>2</sub>O. Выпавший осадок отделяют, сушат. Выход 93%.

В. К раствору 0,71 г (1 ммоль) трийодида II в 10 мл ацетона добавляют раствор 0,2 г (1 ммоль) сульфида I в 3 мл ацетона. Через 24 ч отфильтровывают осадок йодида III. Выход 0,28 г (78%). Найдено, %: S 6,96; I 55,89. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>I<sub>2</sub>NS. Вычислено, %: S 7,05; I 55,77.

Бромиды 3-бромметил-2,3-дигидро-1,4-тиазино[2,3,4-*i,j*]хинолиния (V) и 3-бром-2,3-дигидро-4H-1,4-тиазенино[2,3,4-*i,j*]хинолиния (VI). К раствору 0,2 г (1 ммоль) 8-аллилтиохинолина I в 3 мл CCl<sub>4</sub> добавляют раствор 0,05 мл (1 ммоль) брома в 3 мл CCl<sub>4</sub>. Сразу выпадает желтый осадок, который отделяют и обрабатывают ацетоном. Получают 0,1 г (27%) бромида V.  $T_{\text{пл}} 197^\circ\text{C}$  (разл.). Спектр ПМР в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO: 3,85...4,30 (4H, м, SCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>I); 5,87 (1H, м, 3-H); 7,85...8,35 (4H, м, 6-, 8-, 9- и 10-H); 9,40 (1H, д. д,  $J_{76} = 8,4$ ,  $J_{75} = 1,4$  Гц, 7-H); 9,61 м. д. (1H, д. д,  $J_{56} = 5,5$ ,  $J_{57} = 1,4$  Гц, 5-H). Найдено, %: S 8,53; Br 44,38. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>NS. Вычислено, %: S 8,85; Br 44,25.

Из раствора при стоянии выпадает желтый хлопьевидный осадок бромида VI. Выход 0,22 г (61%).  $T_{\text{пл}} 173^\circ\text{C}$  (разл.). Спектр ПМР в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO: 3,94 (2H, м, SCH<sub>2</sub>); 4,40 (1H, м, CHBr); 5,35 (2H, м, NCH<sub>2</sub>); 7,80...8,35 (4H, м, 7-, 9-, 10- и 11-H); 9,31 (1H, д. д,  $J_{87} = 8,4$ ,  $J_{86} = 1,2$  Гц, 8-H); 9,51 м. д. (1H, д. д,  $J_{67} = 5,8$ ,  $J_{68} = 1,2$  Гц, 6-H). Найдено, %: S 8,65; Br 44,15. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>NS. Вычислено, %: S 8,88; Br 44,26.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ким Д. Г., Сагин А. В., Козловская В. А., Андреева И. Н. // ХГС. — 1996. — № 9. — С. 1252.
2. Ким Д. Г., Брисюк Н. П., Лыкасова Е. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 1991. — № 3. — С. 120.
3. Ким Д. Г., Закирова Э. Р. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 1996. — № 4—5. — С. 15.
4. Дедков Ю. М., Лозовская Л. В., Слотинцева М. Г. // ЖАХ. — 1972. — Вып. 3. — С. 512.