

Все операции проводили в атмосфере азота. Винилиденциклогексан (I) синтезирован по методу [3]. Тетрагидрофуран встряхивали с механически диспергированным КОН (50 г/л) и перегоняли над LiAlH₄ в присутствии бензофенона в атмосфере азота. Бутиллитий (1,6 М раствор в гексане) представлен фирмой Chemetall (Германия).

2-Метилтио-4-циклогексилхинолин (V). К раствору 0,05 моль *n*-BuLi в 80 мл сухого ТГФ и 35 мл гексана, охлажденному до -85 °С, добавляли 0,07 моль винилиденциклогексана (I) и перемешивали 2 ч при -35...-30 °С. Реакционную смесь снова охлаждали до -100 °С и небольшими порциями вводили раствор 0,05 моль фенилизотиоцианата в 10 мл ТГФ, поддерживая температуру в интервале -100...-95 °С. Затем убрали охлаждение и после повышения температуры до -30 °С (25 мин) реакционную смесь, представляющую собой суспензию светло-кремового цвета, снова охладили до -75 °С и добавляли 0,07 моль метилиодида. Когда температура повысилась до 5 °С, интенсивно перемешиваемую реакционную смесь обработали 60 мл холодной воды, отделили органический слой, водный слой экстрагировали эфиром, объединенную органическую фракцию сушили поташом. После удаления растворителя на ротонном испарителе получили 12,9 г (100%) азатриена IV (светлая подвижная жидкость, n_D^{20} 1,6085). Спектр ЯМР ¹H (90 МГц, δ, м. д.): 5,70 м (1H, CH=); 2,35 с (3H, SMe), 2,20 м, 1,60 м [10H, (CH₂)₅]; 7,30...6,65 м (5H, Ph).

После нагревания азатриена IV до 200 °С и последующей перегонки получили 9,6 г (75%) хинолина V, кристаллизующегося при комнатной температуре, $T_{пл}$ 67 °С (из этанола). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ, м. д.): 7,15 с (1H, H₍₃₎); 8,00 т (2H, H_(5,8)); 7,44 т (1H, H₍₆₎); 7,63 т (1H, H₍₇₎); 3,24 с (1H, CH); 1,84...2,06 м, 1,47...1,65 [10H, (CH₂)₅]. Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, δ, м. д.): 159,50 (C₍₂₎), 116,79 (C₍₃₎), 148,37 (C₍₄₎), 124,60 (C_(4a)), 152,01 (C_(8a)), 128,78, 124,60, 122,91 (C₍₅₋₈₎), 38,56, 33,23, 26,73, 26,13 (циклогексил), 12,62 (SMe).

Найдено, %: С 74,35; Н 7,69; N 6,00; S 12,98. C₁₆H₁₉NS. Вычислено, %: С 74,71; Н 7,39; N 5,45; S 12,45.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. 8. Азотсодержащие гетероциклы / Под ред. П. Г. Сэмса. Пер. с англ. Под ред. Н. К. Кочеткова. — М.: Химия, 1985. — С. 196—255.
2. Брандсма Л., Недоля Н. А., дэ Ланг Р.-Ж., Трофимов Б. А. // Изв. АН. Сер. хим.—1996.— № 12.—С.3024.
3. Brandsma L., Verkruijse H. D. // Studies in Organic Chemistry. 8. Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes. A Laboratory Manual.— Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier, 1981. — P. 158—159.

Л. Брандсма, Н. А. Недоля, дэ Р.-Ж. Ланг,
Б. А. Трофимов

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Российской Академии
наук, Иркутск 664033

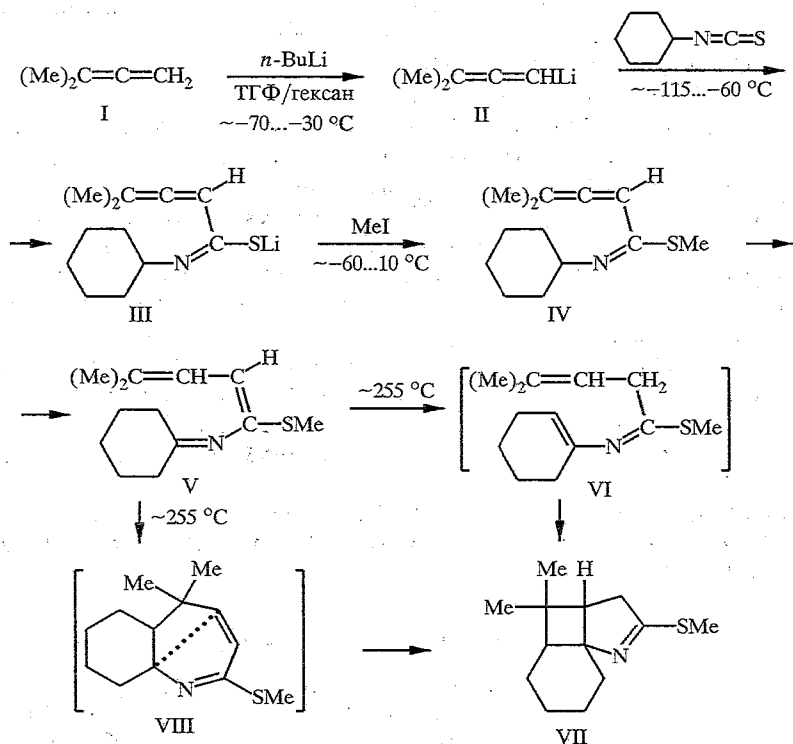
Поступило в редакцию 25.11.96

Утрехтский университет, Нидерланды
ХГС. — 1997. — № 4.—С.571.

НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ ЛИТИИРОВАННОГО 1,1-ДИМЕТИЛАЛЛЕНА С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ: ВЫХОД К ЦИКЛОБУТАНОПИРРОЛИНАМ

Реакции металлоорганических соединений с изотиоцианатами описаны как общие методы синтеза тиоамидов [1, 2], пирролов [3—5], 5,6-дигидропиридинов [3—6] и хинолинов [7, 8].

Мы нашли неожиданно простой путь пристройки циклобутанового фрагмента к пирролиновому циклу, иллюстрируемый в частности синтезом 6,6-диметил-3-метилтио-2-азатрицикло[4.1.3.0]-2-ундецена (VII) реакцией литиированного 1,1-диметилаллена (I) с циклогексализотиоцианатом. Возможный маршрут реакции:



Азатриен IV [идентифицирован по спектрам ПМР в смеси с азатриеном V в «сыром» продукте реакции] при перегонке количественно изомеризуется в азатриен V. Их структура подтверждена спектрами ЯМР. Ранее мы показали [3—5], что 1,3,4-азатриены типа IV (с этильными, изопропильными и циклогексильными заместителями при атоме азота) легко (обычно уже в условиях реакции или при обработке реакционной смеси) изомеризуются в 1,3,5-азатриены типа V. Строение соединения VII подтверждено данными элементного анализа, ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР и масс-спектрами.

ИК спектры снимали на спектрофотометрах FT-IR и Perkin-Elmer 283 в жидкой пленке. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Varian EM-390 (90 МГц, 20% раствор в CCl_4 , внутренний стандарт ТМС) и Bruker AC-300 (^1H : 300 и ^{13}C : 75 МГц, 20% раствор в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС). ГЖХ анализ осуществляли на газовом хроматографе Varian 3400 (детектор ионизационно-пламенный, капиллярная колонка 15000×0,53 мм, покрытие 1,5 мкм DB-5, газ-носитель азот). Масс-спектры записаны на спектрометре Jeol AX-505 (ускоряющее напряжение 3 кВ, ток эмиссии 100 мА, энергия ионизации 70 эВ, газ-носитель гелий).

Все операции проводили в атмосфере азота. 1,1-Диметилаллен (I) синтезирован по методу [9], циклогексилизоотиоцианат — реакцией циклогексиламина с дисульфидом углерода и уксусным ангидридом в системе триэтиламин—хлороформ. Тетрагидрофуран очищали механически диспергированным КОН (50 г/л) и перегонкой над LiAlH_4 в присутствии бензофенона в атмосфере азота. Бутиллитий (1,6 М раствор в гексане) представлен фирмой Chemetal (Германия).

Реакция литиированного 1,1-диметилаллена с циклогексилизоотиоцианатом и метилйодидом. К охлажденному до -70°C раствору $n\text{-BuLi}$ (0,05 моль) в 70 мл сухого ТГФ и 35 мл гексана добавляли 4,98 г (0,07 моль) 1,1-диметилаллена и перемешивали при $-40 \dots -30^\circ\text{C}$ 2,5 ч. Охлаждали до -115°C и вводили 7,9 г (0,06 моль) циклогексилизоотиоцианата. К реакционной смеси, температура которой быстро повышалась до -60°C , добавляли 10,9 г (0,08 моль) метилйодид, перемешивали 30 мин и при температуре 10°C обработали 60 мл холодной воды. Отделяли органический слой, водный слой экстрагировали пентаном, объединенную органическую фракцию сушили поташом. Растворитель удаляли на роторном испарителе. Получено 11,15 г (100%) продукта (светлая подвижная жидкость, n_D^{20} 1,5452), по спектру ПМР отвечающего смеси азатриенов (IV и V). Спектр ПМР (90 МГц, CCl_4 , δ , м. д.): 5,86 м [1H, CH= в (IV)]; 5,44 с [2H, =CH—CH= в

(V)]; 3,58 м (1Н, СН); 1,60 м, 1,40 м [10Н, (СН₂)₅]; 1,80 с, 1,75 с (6Н, 2 Me); 2,15 с (3Н, SMe). При перегонке азатриен IV количественно изомеризуется в азатриен V, T_{кип} 125...130 °С (0,5 мм рт. ст.), n_D²⁰ 1,5653. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ, м. д.): 5,52 д (1Н, 4-СН=); 5,44 д (1Н, 5-СН=); 1,62 с (3Н, 6-Me); 1,61 с (3Н, 6-Me); 2,07 с (3Н, SMe); 2,33 т (4Н, α-СН₂ в цикле); 1,5...1,7 м (6Н, β,γ-СН₂ в цикле). Спектр ЯМР ¹³C (δ_C, м. д.): 177,01 (С₍₁₎), 140,25 (С₍₃₎), 130,90 (С₍₆₎), 119,48 (С₍₅₎), 107,22 (С₍₄₎), 25,70 (Me, транс); 17,84 (Me, цис); 14,46 (SMe); 38,39 (С_α, транс); 31,34 (С_α, цис); 27,72, 26,78, 25,35 (С_β, цис, транс, С_γ).

После нагревания азатриена V до 255 °С и перегонки в вакууме выделяли 8,4 г (75%) соединения VII; T_{кип} 70...75 °С (0,3 мм рт. ст.), n_D²⁰ 1,5295. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3148, 1584 (ν С=N), 2931 (ν_{ас} Me), 2863, 1648, 1450, 1382, 1365, 1311, 1261, 1161, 1091, 1048, 1025, 968, 838. Спектр ПМР (90 МГц, δ, м. д.): 0,93 с (3Н, Me); 1,19 с (3Н, Me); 1,68 уш. м [8Н, (СН₂)₄]; 2,42 с (3Н, SMe); 1,68 м (1Н, СН₍₆₎); 2,20 м (1Н, СН₍₄₎); 2,64 м (2Н, СН₂). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ, м. д.): 0,83 с (3Н, Me); 0,97 с (3Н, Me); 1,2...1,70 м [8Н, (СН₂)₄]; 2,37 с (3Н, SMe); 1,71 м (1Н, СН₍₆₎); 2,17 м (1Н, СН₍₄₎); 2,54, 2,63 м (2Н, СН₂). Спектр ЯМР ¹³C (δ_C, м. д.): 169,74 (С₍₂₎), 13,55 (SMe), 76,50, 49,16, 47,74, 40,64, 33,84, 32,96, 31,74, 25,87, 25,56, 21,50, 20,98.

Найдено, %: С 69,37; Н 9,81; N 6,22; S 13,69. С₁₃H₂₁NS. Вычислено, %: С 69,96; Н 9,42; N 6,28; S 14,35.

Масс-спектр (m/z): 223 ([M]⁺), 208 ([M]⁺-Me), 176 ([M]⁺-SMe), 154 ([M]⁺-Me₂CCHCH₂), 126 {[M]⁺-Me₂CCH(CH₂)₃}, 81 {[M]⁺-Me₂CCHCH₂C(SMe)N}, 69 (81-C), 41 [81-C(CH₂)₂], 27 [81-C(CH₂)₃].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров К. А., Андреев Л. Н. // Успехи химии. — 1969. — Т. 38, вып. 1. — С. 41.
2. Brandsma L. // Studies in Organic Chemistry. 34. Preparative Acetylenic Chemistry (Second edition). — Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo: Elsevier, 1988. — P. 100, 108—110, 299.
3. Nedolya N. A., de Lang R.-J., Brandsma L., Trofimov B. A. // Abstracts of 11th International Conference on the Organic Synthesis. — Amsterdam, The Netherlands, 1996. — P. 251.
4. Brandsma L., Trofimov B. A., Nedolya N. A., Malkina A. // Abstracts of 17th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur. — Tsukuba, Japan, 1996. — P. 234.
5. Недоля Н. А., Брандсма Л., Трофимов Б. А. // ХГС. — 1996. — № 7. — С. 917.
6. Brandsma L., Trofimov B. A., Nedolya N. A., Malkina A. // Abstracts of 17th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur. — Tsukuba, Japan, 1996. — P. 233.
7. Брандсма Л., Недоля Н. А., дэ Ланг Р.-Ж., Трофимов Б. А. // ХГС. — 1997. — № 4. — С. 000
8. Брандсма Л., Недоля Н. А., дэ Ланг Р.-Ж., Трофимов Б. А. // Изв. АН. Сер. хим.—1996.— № 12.—С.3024.
9. Brandsma L., Verkruisje H. Studies in Organic Chemistry. 8. Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes. A Laboratory Manual. — Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier, 1981. — P. 190.

Л. Брандсма, Н. А. Недоля, В. Хеерма, А. С. Х. Т. М.
Ван дер Керк, Е. Т. Х. Г. Лутз, дэ Р.-Ж. Ланг,
А. В. Афонин, Б. А. Трофимов

Утрехтский университет, Нидерланды

Поступило в редакцию 25.11.96

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Российской Академии
наук, Иркутск 664033

ХГС. — 1997. — № 4.—С.572.