

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабаев Е. В., Пасичниченко К. Ю., Майборода Д. А. // ХГС. — 1997. — № 3. — С. 397.
2. Boyd G. V., Wright P. H. // J. Chem. Soc. (C). — 1970. — P. 1485.
3. Petride H. // Rev. Roum. Chim. — 1991. — Vol. 36. — N 9—10. — P. 1113.
4. Завьялов С., Аронова Н., Махова Н. // Реакции и методы исследования органических соединений. — М.—Л.: Госхимиздат, 1971. — Кн. 22. — С. 9.
5. Бабаев Е. В., Зефирова Н. С. // ХГС. — 1996. — № 11/12. — С. 1564.
6. Babaev E. V., Lushnikov D. E., Zefirov N. S. // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — Vol. 115. — P. 2416.
7. Bradsher C. K., Zinn M. // J. Heterocycl. Chem. — 1964. — Vol. 1. — N 4. — P. 219.
8. Бабаев Е. В., Ефимов А. В., Майборода Д. А. // ХГС. — 1995. — № 8. — С. 1104.

Е. В. Бабаев, И. А. Орлова

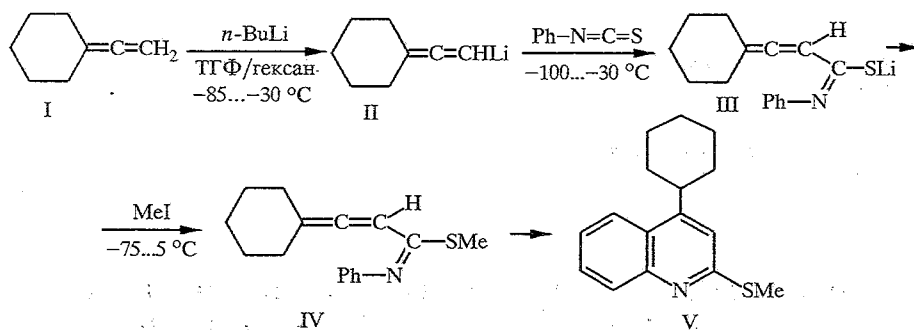
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899

Поступило в редакцию 28.02.97

ПРИМЕР СИНТЕЗА ХИНОЛИНОВ РЕАКЦИЕЙ ЛИТИИРОВАННЫХ АЛЛЕНОВ С ФЕНИЛИЗОТИОЦИАНАТОМ: 2-МЕТИЛТИО-4-ЦИКЛОГЕКСИЛХИНОЛИН

Наиболее широкое применение нашел синтез хинолинов по Скраупу и Дебнеру—Миллеру, а также их многочисленным вариантам [1]. Данных об использовании изотиоцианатов и металлоорганических соединений в синтезе хинолинов в литературе нет.

Мы впервые показали, что реакция литиированных алленов с фенилизотиоцианатом открывает принципиально новый путь к замещенным хинолинам [2]. Так, ранее не известный 2-метилтио-4-циклогексилхинолин (V) получен в одну препаративную стадию с выходом до 75% присоединением 3-литиовинилиден-1-циклогексана (II) к фенилизотиоцианату и последующим метилированием промежуточного тиолята лития (III):



1,3,4-Азатриен IV выделен с количественным выходом. Строение соединений IV и V подтверждено данными элементного анализа, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометрах Varian EM-390 (90 МГц, 20% раствор в CCl_4 , внутренний стандарт ТМС) и Bruker AC-300 (^1H : 300 МГц, ^{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).

Все операции проводили в атмосфере азота. Винилиденциклогексан (I) синтезирован по методу [3]. Тетрагидрофуран встряхивали с механически диспергированным КОН (50 г/л) и перегоняли над LiAlH_4 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 $n\text{-BuLi}$ в 80 мл сухого ТГФ и 35 мл гексана, охлажденному до -85°C , добавляли 0,07 моль винилиденциклогексана (I) и перемешивали 2 ч при $-35\ldots-30^\circ\text{C}$. Реакционную смесь снова охлаждали до -100°C и небольшими порциями вводили раствор 0,05 моль фенилизотиоцианата в 10 мл ТГФ, поддерживая температуру в интервале $-100\ldots-95^\circ\text{C}$. Затем убрали охлаждение и после повышения температуры до -30°C (25 мин) реакционную смесь, представляющую собой суспензию светло-кремового цвета, снова охладили до -75°C и добавляли 0,07 моль метилиодида. Когда температура повысилась до 5°C , 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, $(\text{CH}_2)_5$]; 7,30...6,65 м (5H, Ph).

После нагревания азатриена IV до 200°C и последующей перегонки получили 9,6 г (75%) хинолина V, кристаллизующегося при комнатной температуре, $T_{\text{пл}} 67^\circ\text{C}$ (из этанола). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м. д.): 7,15 с (1H, $\text{H}_{(3)}$); 8,00 т (2H, $\text{H}_{(5,8)}$); 7,44 т (1H, $\text{H}_{(6)}$); 7,63 т (1H, $\text{H}_{(7)}$); 3,24 с (1H, CH); 1,84...2,06 м, 1,47...1,65 [10H, $(\text{CH}_2)_5$]. Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м. д.): 159,50 ($\text{C}_{(2)}$), 116,79 ($\text{C}_{(3)}$), 148,37 ($\text{C}_{(4)}$), 124,60 ($\text{C}_{(4a)}$), 152,01 ($\text{C}_{(8a)}$), 128,78, 124,60, 122,91 ($\text{C}_{(5-8)}$), 38,56, 33,23, 26,73, 26,13 (циклогексил), 12,62 (SMe).

Найдено, %: C 74,35; H 7,69; N 6,00; S 12,98. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NS}$. Вычислено, %: C 74,71; H 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., Verkruijsse 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 ЛИТИРОВАННОГО 1,1-ДИМЕТИЛАЛЛЕНА С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ: ВЫХОД К ЦИКЛОБУТАНОПИРРОЛИНАМ

Реакции металлоорганических соединений с изотиоцианатами описаны как общие методы синтеза тиамидов [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 литированного 1,1-диметилаллена (I) с циклогексилизотиоцианатом. Возможный маршрут реакции: