

масс-спектров. Конформационные особенности хлорин-димера IX будут исследованы методом ПМР и опубликованы отдельно.

Как известно [4, 8], электронные спектры *транс*-этилен-биспорфиринов имеют ряд характеристических особенностей. В частности, *транс*-этилен-биспорфирины при протонировании образуют форму с интенсивной полосой поглощения в области 500...508 нм, превышающей интенсивность полосы Соре, а также широкую интенсивную полосу в области 750 нм; для Cu- и Zn-комплексов *транс*-этилен-биспорфиринов характерно расщепление полосы Соре на две компоненты. Похожие спектральные изменения обнаружены нами в электронных спектрах производных ряда хлорина IX, XI, XII.

Димер IX. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$  (относительная интенсивность): 412 (5,0), 465 (2,97), 502пл (1,11), 543 (0,54), 620 (0,54), 656 (1,0), 670пл нм (0,97); в хлороформе + CF<sub>3</sub>COOH: 389 (2,52), 497 (3,78), 700 (1,0), 748пл нм (0,83).

Комплекс XI. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$  (относительная интенсивность): 406 (4,63), 419 (4,80), 469 (1,83), 538 (0,43), 577 (0,49), 629 нм (1,0).

Комплекс XII. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$  (относительная интенсивность): 400пл (3,98), 414 (4,31), 468 (2,35), 530 (0,57), 567 (0,59), 628 нм (1,0).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1430.
2. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1692.
3. Пономарев Г. В., Шульга А. М. // ХГС. — 1986. — № 2. — С. 278.
4. Шульга А. М., Пономарев Г. В. // ХГС. — 1988. — № 3. — С. 339.
5. Ponomarev G. V., Borovkov V. V., Sugiura K., Sakata Y., Shul'ga A. M. // Tetrah. Lett. — 1993. — Vol. 34. — P. 2153.
6. Borovkov V. V., Ponomarev G. V., Ishida A., Kaneda T., Sakata Y. // Chem. Lett. — 1993. — P. 1409.
7. Smith K. M., Bisset G. M. F., Bushell M. J. // Bioorg. Chem. — 1980. — Vol. 9. — P. 1.
8. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1339.

Г. В. Пономарев

Институт биофизики Министерства  
здравоохранения России,  
Москва 123182

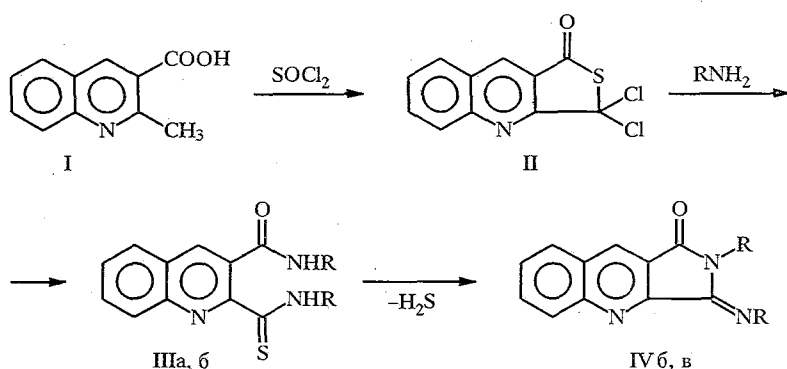
Поступило в редакцию 27.12.93

ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1693.

#### АМИНОЛИЗ ПРОДУКТА ОКИСЛЕНИЯ 2-МЕТИЛХИНОЛИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ТИОНИЛХЛОРИДОМ

Известно, что тионилхлорид окисляет метильные группы, атомы водорода которых проявляют С—Н кислотность [1]. Для продукта окисления 4-арил-2-метилхинолин-3-карбоновой кислоты тионилхлоридом доказана структура 3,3-дихлор-1,3-дигидро-тиено[3,4-*b*]хинолин-1-она [2]. Мы провели окисление хинолина I тионилхлоридом и изучили взаимодействие аналогичного продукта окисления II с первичными аминами.

Оказалось, что строение продуктов этой реакции зависит от природы радикала R в первичном амине. В случае стерически требовательного циклогексильного радикала реакция останавливается на стадии образования стабильного диамида IIIa. При проведении реакции с изобутиламином вначале также образуется диамид IIIб, который может быть выделен. Однако



IIIa R = *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; б R = *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; IVб R = *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; в R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

в хлороформе диамид IIIб медленно циклизуется в 2-изобутил-3-изобутил-имино-2,3-дигидро-1H-пирроло[3,4-*b*]хинолин-1-он IVб. По данным спектроскопии ЯМР, за 30 сут при комнатной температуре превращение IIIб → IVб осуществляется примерно на 50%. В реакции соединения II с этиламино циклизация промежуточного диамида протекает очень быстро и единственным продуктом этой реакции оказывается пирролохинолин IVв.

**Тиенохинолин II.** Смесь 20 ммоль кислоты I и 15 мл тионилхлорида кипятят до исчезновения осадка, затем еще 2 ч. Избыток тионилхлорида удаляют в вакууме, остаток промывают изооктаном. Выход 57%.

**Взаимодействие тиенохинолина II с аминами.** Смесь 3 ммоль первичного амина и 3 ммоль триэтиламина добавляют к нагретой до 50 °С суспензии 1 ммоль тиенохинолина II в 10 мл диоксана, через 2 ч реакционную смесь разбавляют водой, осадок отделяют и перекристаллизовывают из ксилола IIIа,б или октана IVв.

**Диамид IIIа.** При температуре выше 180 °С разлагается с выделением сероводорода. Спектр ПМР (ДМСО-*D*<sub>6</sub>): 1,0...2,2 (20H); 3,72 (1H, м); 4,37 (1H, м); 7,6...8,3 (6H, AgH, NH); 10,30 м. д. (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*D*<sub>6</sub>): 24,5; 25,1; 30,4; 32,1; 48,2; 53,6; 126,2; 127,1; 127,7; 128,5; 129,3; 130,3; 135,7; 145,8; 157,0; 165,6 (C=O); 194,5 м. д. (C=S). Выход 47%.

**Диамид IIIб.** *T*<sub>пл</sub> 201,5...202 °С (разл.). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 0,94 (6H, д); 1,08 (6H, д); 1,86 (1H, м); 2,22 (1H, м); 3,11 (2H, т); 3,67 (2H, т); 7,4...7,9 (5H); 6,85 (1H, т, NH); 9,65 м. д. (1H, т, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 20,2; 20,4; 27,3; 28,0; 47,6; 53,3; 126,4; 127,4; 127,5; 128,8; 129,0; 130,9; 136,3; 145,8; 154,7; 167,5 (C=O); 195,4 м. д. (C=S). Выход 83%.

**Пирролохинолин IVв.** *T*<sub>пл</sub> 134...134,3 °С. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 1,23 (3H, т); 1,36 (3H, т); 3,84 (2H, к); 4,53 (2H, к); 7,55 (1H, т); 7,71 (1H, т); 7,81 (1H, д); 8,08 (1H, д); 8,38 м. д. (1H, с). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 13,3; 16,6; 33,3; 44,5; 123,7; 127,0; 128,0; 129,1; 130,5; 130,8; 131,1; 149,7; 150,0; 147,1 (C=N); 164,6 м. д. (C=O). Выход 54%.

Данные элементного анализа соединений II, IIIа,б, IVв соответствуют вычисленным.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oka K. // *Synthesis*. — 1981. — N 9. — P. 661.
2. Walser A., Flynn T. // *J. Heterocyclic Chem.* — 1978. — Vol. 15. — P. 687.

В. П. Семенов, П. С. Лобанов, В. А. Гиндин,  
А. А. Потехин

Санкт-Петербургский университет,  
Санкт-Петербург 198904

Поступило в редакцию 15.11.93