

Д. Г. Ким, Р. М. Арсламбеков, Ю. О. Субботина, А. В. Белик

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ S-АЛКЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 8-ХИНОЛИНТИОЛА

Осуществлены синтезы 8-винил-, стирил-, (1-пропенил)тиохинолинов, 8-хинолил-винилсульфоксида и 8-хинолилвинилсульфона; изучено их строение методами молекулярной механики и квантовой химии.

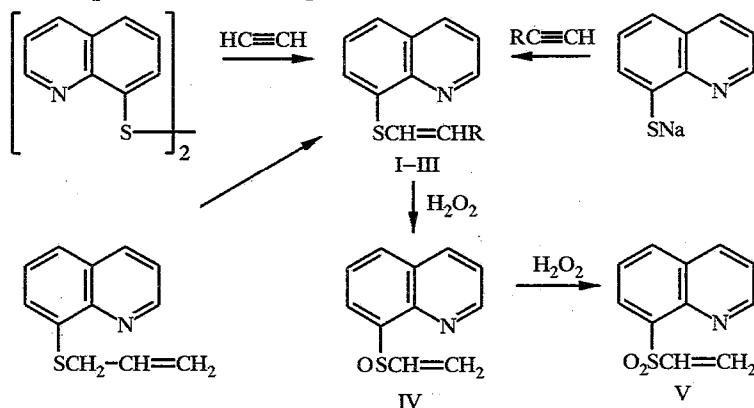
8-Винилтиохинолин (I) синтезирован винилированием 8-меркаптохинолината натрия (калия) ацетиленом в диоксане при 160...180 °С в автоклаве [1]. В настоящей работе сульфид I получен нами взаимодействием 8,8-дихинолилдисульфида с ацетиленом в присутствии КОН в диоксане при 190...200 °С. Возможность синтеза винилалкилсульфидов реакцией диалкилсульфидов с ацетиленом показана в работе [2].

8-Стирилтиохинолин (II) с высоким выходом (91%) получен нами реакцией 8-меркаптохинолината натрия с фенилацетиленом в суперосновной среде (КОН + ДМСО + H₂O) при 100 °С. При этом реакция подчиняется правилу *транс*-нуклеофильного присоединения тиолов к ацетиленам [3] и протекает исключительно с образованием *цис*-изомера. В аналогичных условиях в ДМФА и ГМФТА реакции идут с более низкими выходами, а в диоксане реакция не идет. При повышении температуры до 180 °С реакция в диоксане протекает с образованием сульфида II. В спектре ПМР сульфида II (в (CD₃)₂SO и (CD₃)₂CO) протоны виниленовой группы эквивалентны и образуют синглеты при 6,79 и 6,93 м. д. соответственно. В CCl₄ эти же протоны не эквивалентны и образуют кватер с центром при 6,79 м. д.

цис- и *транс*-Изомеры 8-(1-пропенил)тиохинолина III_{а,б} получены нами прототропной изомеризацией 8-аллилтиохинолина в ДМСО в присутствии КОН при 100 °С. По данным ПМР, образуется 60% *цис*-изомера и 40% *транс*-изомера.

В ИК спектрах сульфидов I—III имеются полосы валентных колебаний связи C—S в области 650 см⁻¹, деформационные колебания винильной группы в области 950 см⁻¹. Полосы валентных колебаний двойной связи перекрываются с валентными колебаниями хинолинового цикла, которые образуют группу полос в области 1620...1480 см⁻¹.

8-Хинолилвинилсульфоксид (IV) с примесью 8-хинолилвинилсульфона (V) образуется при окислении сульфида I эквивалентным количеством 30% пероксида водорода в ацетоне. При окислении избытком 60% H₂O₂ в ацетоне



I R = H, II R = Ph, III R = Me

или гидроперекисью ацетила в диэтиловом эфире образуется смесь сульфона V и сульфоксида IV. Сульфоксид IV в отличие от сульфона V хорошо растворяется в диэтиловом эфире, что позволяет их легко разделить.

Окисление винилсульфида I 30% пероксидом водорода в уксусной кислоте, широко используемым для окисления сульфидов, не привело к получению сульфоксида IV и сульфона V. В результате реакции образуется смесь соединений, из которой был выделен 8,8-дихинолилдисульфид.

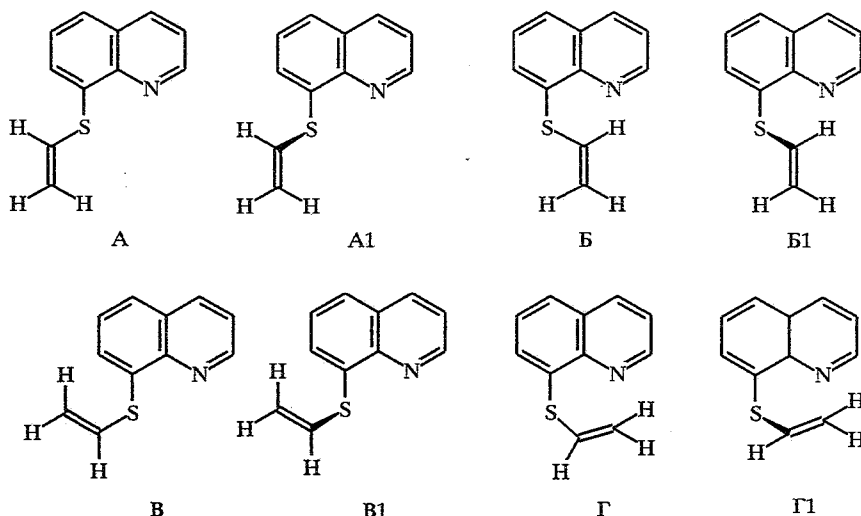
Направление реакции окисления подтверждается данными ИК и ПМР спектроскопии. В ИК спектре сульфоксида IV появляется характеристическая полоса группы SO при 1058 см^{-1} , а в спектре сульфона V — полосы группы SO₂ при 1135 и 1315 см^{-1} . В спектрах ПМР соединений IV и V присутствует сигнал протонов винильной группы, но химические сдвиги всех протонов по сравнению с исходным сульфидом I смещены в слабое поле.

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений I—V

Соединение	Брутто-формула	Найлено, % Вычислено, %			T _{пл.} , °C	Выход, %
		C	H	S		
I	C ₁₁ H ₉ NS	70,38	4,81	16,95	36	43
		70,55	4,84	17,12		
II	C ₁₇ H ₁₃ NS	77,28	5,16	12,24	120	91
		77,24	5,03	12,31		
III	C ₁₂ H ₁₁ NS	71,20	5,53	16,01	60	89
		71,60	5,93	15,93		
IV	C ₁₁ H ₉ OS	65,21	15,68	15,68	97	71
		65,00	15,77	15,77		
V	C ₁₁ H ₉ NO ₂ S	60,51	4,32	14,26	150	36
		60,25	4,14	14,62		

Винилалкилсульфиды могут существовать в *s-цис*-, *s-транс*- и *гош*-конформациях [4, 5]. Теоретически 8-винилтиохинолин может существовать в следующих конформациях: две плоские (A и B) и две неплоские *s-транс*-конформации (A1 и B1), две плоские (B и Г) и две неплоские (B1 и Г1) *s-цис*-конформации. Существование сульфида I в *гош*-конформации мало вероятно, так как атом серы находится в плоскости хинолинового кольца. Квантово-химическими методами РМЗ и молекуляр-



Энергетические характеристики сульфида I (ккал/моль)

Форма	A	A1	Б	Б1	В	В1	Г	Г1
PM3*	-2453,48	— ³	-2453,28	-2452,85	-2452,41	-2452,63	-2450,01	-2453,27
MM ⁺ * ²	0,5611	—	1,1032	—	—	2,1666	5,9529	2,6352

* Энергия связывания.

² Энергия напряжения.³ Переходит в другую конформацию при оптимизации геометрии (A1 → A, Б1 → Б, В → В1).

ной механикой (MM⁺) изучено конформационное строение соединения I (программа NucleoChem). По данным обоих методов, наиболее выгодными являются плоские *s-транс*-конформации (A и Б). Неплоские *s-цис*- (В1 и Г1) более выгодные, чем плоские *s-цис*-конформации. Энергетический барьер между конформациями невелик. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C показывают, что сульфид I находится преимущественно в форме A [6, 7].

В полифункциональных соединениях реакционная способность в значительной степени зависит от распределения электронной плотности. Методами AM1, PM3, CNDO/2 и PMX нами рассчитаны заряды в сульфиде I. В качестве критерия правильности расчетов взяты химические сдвиги ЯМР ¹³C, которые коррелируют с зарядами на атомах углерода [8].

Т а б л и ц а 3

Заряды на атомах и химические сдвиги (м. д.) ЯМР ¹³C 8-винилтиохинолина

Атом	N	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
δ ¹³ C*	—	149,02	21,48	35,95	24,88	26,34
AM1	-0,140	0,044	-0,182	-0,081	-0,118	-0,113
PM3	-0,042	-0,053	-0,148	-0,056	-0,084	-0,086
CNDO/2	-0,156	0,101	-0,024	0,027	-0,006	0,010
PMX	-0,880	0,409	-0,066	0,088	-0,083	-0,033

C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	s	αα	ββ
28,48	36,84	44,73	27,99	—	29,33	20,17
-0,139	-0,179	0,020	-0,071	0,348	-0,336	-0,197
-0,117	-0,136	-0,022	-0,072	0,214	-0,279	-0,115
-0,011	0,038	0,090	0,011	-0,056	0,036	-0,059
-0,097	0,113	0,334	0,034	0,095	0,092	-0,280

* Из работы [7].

Нами найдено, что наилучшая корреляция наблюдается для методов CNDO/2 и PMX. Коэффициент корреляции для CNDO/2 составляет 0,948, для PMX — 0,945, для AM1 — 0,555, для PM3 — 0,4256.

Таким образом, нуклеофильными центрами являются прежде всего атомы азота, серы и β-углеродный атом винильной группы, а электрофильным центром — атом углерода C(2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР соединений II, III сняты на приборе BS-497 (100 МГц), соединений I, IV, V — Tesla BS-497 (80 МГц). Внутренний стандарт ТМС. ИК спектры сняты на спектрометре Spexord IR-75 в таблетках KBr.

8-Винилтиохинолин (I). В 1 л вращающийся стальной автоклав помещают 5,4 г (0,017 моль) 8,8-дихинолилдисульфида, 2 г (0,03 моль) КОН, 5 мл воды, 50 мл диоксана и пропускают ацетилен под давлением 15 атм. Нагревают 1 ч при 190...200 °С. После охлаждения отгоняют в вакууме диоксан и воду, а остаток экстрагируют диэтиловым эфиром. Эфир отгоняют, сульфид I кристаллизуют из гексана. Выход 2,5 г (43%). $T_{пл}$ 36 °С. Спектры ПМР: 5,50 (1H, д. д, H_B; $J_{AB} = 0,6$; $J_{AX} = 16,6$; $J_{BX} = 8,8$ Гц); 5,67 (1H, д. д, H_A); 6,70 (1H, д. д, H_X); 6,98...7,40 (3H, м, 5-, 6-, 7-H); 7,3 (1H, д. д, 3-H); 7,91 (1H, д. д, 4-H); 8,79 м. д. (1H, д. д, 2-H).

8-Стирилтиохинолин (II). В колбу помещают 2,19 г (0,01 моль) дигидрата 8-меркаптохинолина натрия, 1,02 г (0,01 моль) фенилацетилена, 30 мл ДМСО и 0,56 г (0,01 моль) КОН в 5 мл воды и нагревают на водяной бане 5 ч. После охлаждения к реакционной смеси приливают 300 мл воды и отфильтровывают выпавший осадок. Выход 2,37 г (91%). $T_{пл}$ 120 °С (пропанол-2). Спектр ПМР ((CD₃)₂CO): 6,93 (2H, с, HC=CH); 7,24...7,90 (9H, м, 3-, 5-, 6-, 7-H и C₆H₅); 8,36 (1H, д. д, 4-H); 8,95 м. д. (1H, д. д, 2-H). В (CD₃)₂SO: 6,75 (2H, с, HC=CH); 7,0...7,8 (9H, м, 3-, 5-, 6-, 7-H и C₆H₅); 8,22 (1H, д. д, 4-H); 8,75 м. д. (1H, д. д, 2-H). В (CDCl₃): 6,79 (2H, к, HC=CH; $J = 10,5$ Гц); 7,2...7,9 (9H, м, 3-, 5-, 6-, 7-H и C₆H₅); 8,24 (1H, д. д, 4-H); 8,99 м. д. (1H, д. д, 2-H).

8-(1-Пропенил)тиохинолин (III). В колбу помещают раствор 0,40 г (2 ммоль) 8-аллилтиохинолина в 15 мл ДМСО, 0,11 г (2 ммоль) КОН в 2 мл H₂O и нагревают при 100 °С 2 ч. После охлаждения к реакционной смеси приливают 200 мл воды и отфильтровывают выпавший осадок. Выход 0,35 г (89%). $T_{пл}$ 120 °С (гексан). Спектр ПМР ((CD₃)₂CO): 1,91 (3H, д. д, CH₃-цис; $J = 1,4$ Гц); 1,94 (3H, д. д, CH₃-транс; $J = 0,7$ Гц); 6,21...6,53 (2H, м, CH=CH); 7,78 (4H, м, 3-, 5-, 6-, 7-H); 8,30 (1H, м, 4-H); 8,88 м. д. (1H, м, 2-H).

8-Хинолилвинилсульфоксид (IV). К раствору 0,934 г (0,005 моль) сульфида I в 20 мл ацетона добавляют 2 мл 30% H₂O₂ и оставляют на 72 ч. Затем приливают 100 мл воды и отфильтровывают выпавший осадок, сушат и перекристаллизовывают из гексана. Получают 0,71 г (71%) сульфоксида IV. $T_{пл}$ 97 °С. Спектр ПМР (CCl₄): 5,63 (1H, д. д, =CH₂); 6,13 (1H, д. д, =CH₂); 7,38 (1H, д. д, CH=); 7,3...8,6 (4H, м, 3-, 5-, 6-, 7-H); 8,07 (1H, д. д, 4-H); 8,85 м. д. (1H, д. д, 2-H).

8-Хинолилвинилсульфон (V). К раствору 1,87 г (0,01 моль) сульфида I в 10 мл диэтилового эфира при 20 °С добавляют по каплям 2,5 г (0,02 моль) гидроперокси ацетила и перемешивают 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром. Выход 0,8 г (36%). $T_{пл}$ 150 °С (пропанол-2). Спектр ПМР (CDCl₃): 5,52 (1H, д. д, =CH₂); 6,03 (1H, д. д, =CH₂); 7,62 (1H, д. д, CH=); 7,80...8,30 (4H, м, 3-, 5-, 6-, 7-H); 8,51 (1H, д. д, 4-H); 9,09 м. д. (1H, д. д, 2-H).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ким Д. Г., Скворцова Г. Г., Степанова З. В. // Тез. докл. XIII науч. сессии по химии и технологии орган. соед. серы и сернистых нефтей. — Душанбе, 1974. — С. 127.
2. Трофимов Б. А., Гусарова Н. К., Атавин А. С., Амосова С. В., Гусаров А. В., Казанцева Н. И., Калабин Г. А. // ЖОРХ. — 1973. — Т. 9. — С. 8.
3. Truce W. E., Simms J. A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78. — P. 2756.
4. Харгиттаи И. Структурная химия соединений серы. — М.: Наука, 1986. — 264 с.
5. Трофимов Б. А. Гетероатомные производные ацетилена. — М.: Наука, 1981. — 319 с.
6. Афонин А. В., Воронов В. К., Тржцинская Б. В., Андриянков М. А., Тетерина Л. В., Степанова З. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1987. — № 8. — С. 1753.
7. Афонин А. В., Ващенко А. В., Воронов В. К., Тржцинская Б. В., Абрамова Н. Д., Степанова З. В., Андриянков М. А. // ЖОРХ. — 1990. — Т. 26. — С. 411.
8. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. — М.: Мир, 1975. — 295 с.