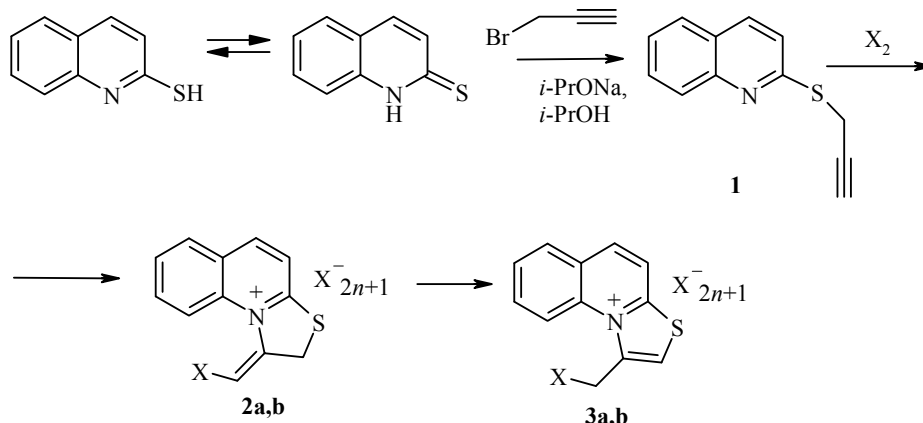


## О СИНТЕЗЕ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ХИНОЛИНИЕВЫХ СИСТЕМ

**Ключевые слова:** 1-бромметилтиазоло[3,2-*a*]хинолинийбромид, бромистый пропаргил, 1-иодметилтиазоло[3,2-*a*]хинолиниййодид, 2-меркаптохинолин, 2-про-паргилтиохинолин.

Синтезы тиазоло[3,2-*a*]хинолиниеых систем осуществлены дегидратацией  $\alpha$ -(2-хинолилтио)кетонов [1],  $\alpha$ -(хинолилтио)уксусных кислот [2] и галогенциклизацией 2-винилтиохинолина [3].

Нами установлено, что взаимодействие 2-пропаргилтиохинолина (**1**) с бромом и иодом не останавливается на стадии образования галогенидов 1-галогенметилен-1,2-дигидротиазоло[3,2-*a*]хинолиния **2a,b**, а происходит их дальнейшая изомеризация с образованием галогенидов 1-галогенметилтиазоло[3,2-*a*]хинолиния **3a,b**. Соединение **1** получено реакцией 2-меркаптохинолина с бромистым пропаргилем в присутствии изопропилата натрия в 2-пропанолe.



**2, 3 a** X = I,  $n = 0$ ; **b** X = Br,  $n = 1$

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  имеются сигналы протонов групп  $\text{CH}_2\text{I}$  (4.71) и  $\text{CH}_2\text{Br}$  (4.74 м. д.) и сигналы протона Н-2 при 8.09 и 8.04 м. д. соединений **3a** и **3b** соответственно.

В отличие от соединения **1** 2-пропаргилтио-3-формилхинолин реагирует с галогенами с образованием галогенидов 1-галогенметилен-2Н-тиазоло[3,2-*a*]хинолиния [4].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц) в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры (ЭУ, 70 эВ) сняты на приборе ГХ/МС фирмы Hewlett-Packard, газовый хроматограф HP-5890.

**2-Пропаргилтиохинолин (1).** К раствору NaOPr-*i*, полученному из 0.023 г (1 ммоль) Na в 5 мл 2-пропанола, добавляют 0.161 г (1 ммоль) 2-меркаптохинолина и нагревают до полного растворения вещества. Затем добавляют 0.180 г (1.5 ммоль) бромистого пропаргила в 2 мл 2-пропанола и кипятят в течение 3 ч. Охлаждают, выпавший осадок NaBr отфильтровывают, 2-пропанол отгоняют. Остаток обрабатывают гексаном, отфильтровывают, после отгонки гексана получают соединение **1** в виде масла жёлтого цвета. Выход 0.141 г (71%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.15 (1H, т,  $^4J = 2.6$ ,  $\text{CH}\equiv$ ); 4.19 (2H, д,  $^4J = 2.6$ , S- $\text{CH}_2$ -); 7.45 (1H, д,  $^3J = 8.65$ , Н-3); 7.54, 7.74, 7.92 (4H, три м, бензольное кольцо); 8.23 (1H, д,  $^3J = 8.65$ , Н-4). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 198 [ $\text{M}-1$ ] $^+$  (100), 167 [ $\text{M}-32$ ] $^+$  (13), 154 [ $\text{M}-45$ ] $^+$  (13) и т. д. Найдено, %: С 72.16; Н 4.52; N 7.08.  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NS}$ . Вычислено, %: С 72.33; Н 4.55; N 7.03.

**1-Иодметилтиазоло[3,2-*a*]хинолиниййодид (3a).** К раствору 0.025 г (0.13 ммоль) сульфида **1** в 3 мл ледяной  $\text{AcOH}$  добавляют раствор 0.064 г (0.25 ммоль) иода в 5 мл ледяной  $\text{AcOH}$ . Выпавший осадок чёрного цвета отфильтровывают, сушат, растворяют в 3 мл ацетона, добавляют раствор NaI в ацетоне. Выпавший осадок жёлтого цвета отфильтровывают. Выход 0.040 г (70%). Т. пл. 178 °С (с разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.71 (2H, д,  $^4J = 1.8$ ,  $\text{CH}_2\text{I}$ ); 7.88, 8.10, 8.33, 8.46 (4H, четыре м, бензольное кольцо); 8.09 (1H, т,  $^4J = 1.8$ , Н-2); 8.21 (1H, д,  $^3J = 8.8$ , Н-3); 8.93 (1H, д,  $^3J = 8.8$ , Н-4). Найдено, %: С 31.69; Н 1.90; I 56.77; N 3.01.  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{I}_2\text{NS}$ . Вычислено, %: С 31.81; Н 2.00; I 56.02; N 3.09.

**1-Бромметилгиазоло[3,2-*a*]хинолинийтрибромид (3b).** К раствору 0.030 г (0.15 ммоль) сульфида **1** в 3 мл ледяной АсОН добавляют раствор 0.016 мл (0.30 ммоль) брома в 3 мл ледяной АсОН. Выпавший осадок оранжевого цвета отфильтровывают, промывают ледяной АсОН, сушат. Выход 0.066 г (85%). Т. пл. 120 °С (с разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д. (*J*, Гц): 4.74 (2Н, д, <sup>4</sup>*J* = 2.1, СН<sub>2</sub>Br); 7.90, 8.10, 8.35, 8.52 (4Н, четыре м, бензольное кольцо); 8.04 (1Н, т, <sup>4</sup>*J* = 2.1, Н-2); 8.26 (1Н, д, <sup>3</sup>*J* = 8.8, Н-3); 8.95 (1Н, д, <sup>3</sup>*J* = 8.8, Н-4). Найдено, %: С 27.65; Н 1.73; Br 61.96; N 2.60. С<sub>12</sub>Н<sub>9</sub>Br<sub>4</sub>NS. Вычислено, %: С 27.78; Н 1.75; Br 61.60; N 2.70.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. К. Bradsher, D. F. Lohr, *J. Heterocycl. Chem.*, **3**, 71 (1967).
2. Л. Т. Горб, Н. Н. Романов, К. В. Федотов, А. И. Толмачев, *ХГС*, 481 (1981). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **17**, 343 (1981)].
3. Д. Г. Ким, *ХГС*, 1664 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 1355 (2008)].
4. М. Ю. Онисько, В. Г. Лендел, *ХГС*, 1072 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 853 (2009)].

Д. Г. Ким,\* Е. А. Вершинина

Южно-Уральский государственный университет,  
Челябинск 454080, Россия  
e-mail: kim\_dg48@mail.ru

Поступило 02.12.2009