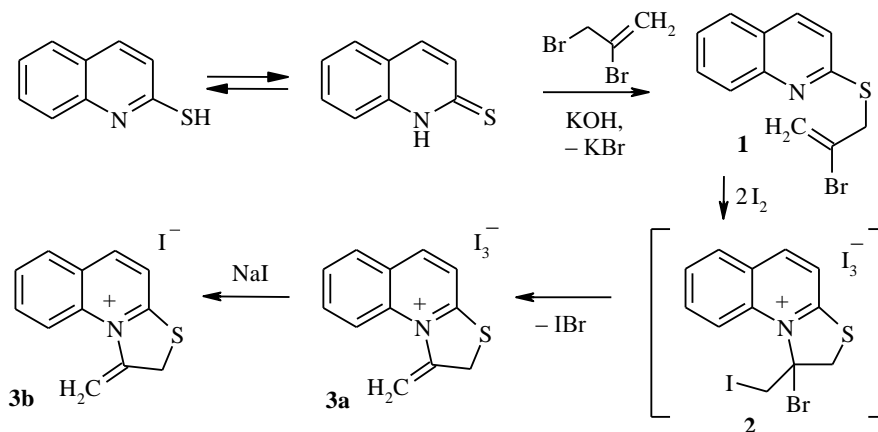


ТАНДЕМНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ИОДИРОВАНИИ 2-(2-БРОМАЛЛИЛ)ТИОХИНОЛИНА

Ключевые слова: 2-(2-бромаллил)тиохинолин, 2,3-дибром-1-пропен, иодид 1-метилен-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолиния, 2-хиолинтион.

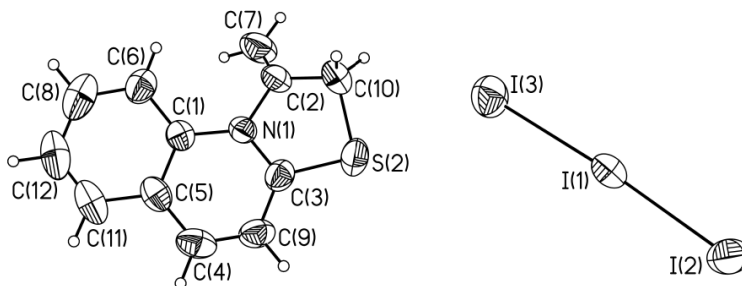
Известно, что 2-аллилтиохинолин реагирует с иодом с образованием иодидов 3-иодметил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолиния [1]. В настоящей работе нами изучено иодирование 2-(2-бромаллил)тиохинолина (**1**), полученного реакцией 2-хиолинтиона с 2,3-дибром-1-пропеном в 2-пропанол в присутствии щёлочи.



Теоретически взаимодействие иода с соединением **1**, как и с 2-аллил-тиохинолином, может привести в результате реакции иодциклизации к образованию трииодида 1-бром-1-иодметил-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолиния (**2**). Методом РСА нами установлено, что продуктом реакции является трииодид 1-метилен-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолиния (**3a**), который, по-видимому, образуется в результате отщепления бромида иода от соединения **2**. По данным РСА, соединение **3a** (рисунок) кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе симметрии. Хинолиновый цикл практически плоский, дигидротиазольный цикл находится в конформации *псевдоконверта*, при этом атом C(10) выходит из средне-квадратичной плоскости C(2)N(1)C(3)S(2) на 0.533 Å, атом C(7) – на 0.674 Å. Длина связи C(2)=C(7) 1.308(7) Å, что типично для сопряжённых двойных связей C=C.

Трииодид **3a** в результате реакции с NaI в ацетоне превращается в моно-иодид **3b**. В спектре ЯМР ¹H соединения **3b** наблюдаются сигналы протонов групп SCH₂ и =CH₂ при 4.67 и 6.18 м. д., соответственно, а сигналы протонов хинолинового кольца смещены в более слабое поле по сравнению со спектром соединения **1**.

Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры (ЭУ, 70 эВ) зарегистрированы на приборе ГХ/МС-ЭВМ фирмы Agilent Technologies, газовый хроматограф 6890N, масс-селективный детектор 5975.



Общий вид соединения **3a** по результатам РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности

РСА соединения **3a** проведён на автоматическом четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur 3 по стандартной процедуре (MoK α -излучение, гра-фитовый монохроматор, 295(2) К, $\omega/2\theta$ -сканирование). Для анализа использован обломок коричневого пластинчатого кристалла размером 0.228 ×

0.074 × 0.008 мм. Кристалл триклинный, пространственная группа *P*-1, параметры элементарной ячейки $a = 8.0011(3)$, $b = 9.8701(3)$, $c = 11.4349(3)$ Å, $\alpha = 80.619(3)^\circ$, $\beta = 70.998(4)^\circ$, $\gamma = 67.398(4)^\circ$, $V = 787.51(4)$ Å³, для брутто-формулы C₁₂H₁₀I₃NS $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 2.450$ г/см³, $\mu = 6.066$ мм⁻¹. В интервале углов $2.95 < \theta < 28.28^\circ$ собрано 4551 отражений, из них независимых 3770 ($R_{\text{int}} = 0.0124$), в том числе 2643 с $I > 2\sigma(I)$, для $\theta = 26.00^\circ$ комплектность 97.5%. Поправка на поглощение введена аналитически [2] по модели многогранного кристалла. Структура решена и уточнена с использованием пакета программ SHELX [3]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели "наездника" с зависимыми изотропными тепловыми параметрами. Окончательные параметры уточнения структуры: $R_1 = 0.0313$, $wR_2 = 0.0942$ (по отражениям с $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.0481$, $wR_2 = 0.0994$ (по всем отражениям) при факторе добротности $S = 1.003$. Пики максимума и минимума остаточной электронной плотности $\Delta\rho = 0.928$ и -1.320 е/Å³.

Кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных – депонент CCDC 793710.

2-(2-Бромаллил)гхиолин (1) получают по методу [1] в виде масла, хорошо растворимого в эфире и CHCl₃. Выход 0.245 г (88%). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 4.47 (2H, с, S-CH₂-); 5.59 (1H, с, CH₂=); 6.12 (1H, с, CH₂=); 7.44 (1H, д, $J = 8.64$, H-3); 7.53, 7.74, 7.91 (4H, м, бензольное кольцо); 8.21 (1H, д, $J = 8.64$, H-4). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 281 [M+1]⁺ (1), 200 [M-80]⁺ (100), 161 [M-119]⁺ (15) и т. д.

Триодид 1-метилен-1,2-дигидро[1,3]гиазоло[3,2-*a*]хиолиния (3a). К раствору 0.028 г (0.1 ммоль) сульфида **1** в 3 мл ледяной уксусной кислоты добавляют раствор 0.051 г (0.2 ммоль) иода в 5 мл ледяной уксусной кислоты. Выпавший осадок чёрного цвета растворяют в ацетоне и пересаждают эфиром. Выход 0.064 г (81%). Т. пл. 88 °С (с разл.).

Иодид 1-метилен-1,2-дигидро[1,3]гиазоло[3,2-*a*]хиолиния (3b). К раствору соединения **3a** в ацетоне добавляют NaI. Выпавший осадок жёлтого цвета отфильтровывают. Т. пл. 173 °С (с разл.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 4.67 (2H, с, H-2); 6.16 и 6.20 (2H, два с, =CH₂); 8.27 (1H, д, $J = 8.91$, H-4); 8.95 (1H, д, $J = 8.91$, H-5); 7.90, 8.12, 8.36, 8.56 (4H, бензольное кольцо).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. Г. Ким, ХГС, 1664 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 1355 (2008)].
2. R. S. Clark, J. S. Reid, *Acta Crystallogr.*, **A51**, 887 (1995).
3. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

Е. А. Вершинина, Д. Г. Ким,* П. А. Слепухин^а

Южно-Уральский государственный университет,
Челябинск 454080, Россия
e-mail: kim_dg48@mail.ru

Поступило 01.09.2010

^аИнститут органического синтеза
им. И. Я. Постовского УрО РАН,
Екатеринбург 620990, Россия