

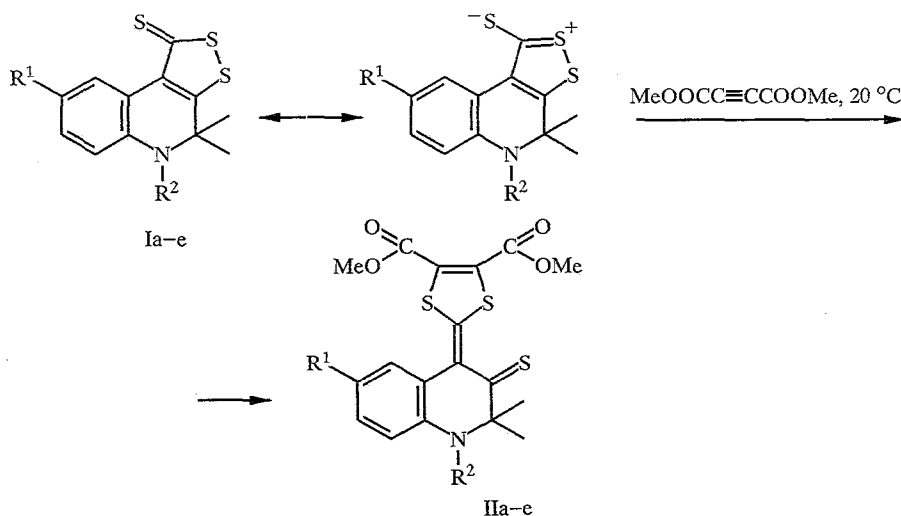
Х. С. Шихалиев, С. М. Медведева, Г. И. Ермолова, Г. В. Шаталов

4,4-ДИМЕТИЛ-4,5-ДИГИДРО-1,2-ДИТИОЛО[3,4-с]ХИНОЛИН-1-ТИОНЫ
В РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ ДИПОЛЯРОФИЛОВ

Изучено поведение 4,4-диметил-4,5-дигидро-1,2-дителиоло[3,4-с]хинолин-1-тионов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения ацетиленовых диполярофилов. Установлено, что скорость циклоприсоединения снижается по мере уменьшения электронодефицитности тройной связи. Показано, что продуктами реакции являются замещенные 4-(1',3'-дителилиден-2')-1,2-дигидрохинолин-3-тионы. В случае диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты обнаружено, что при его двукратном избытке образуются аддукты состава 1 : 2 — замещенные 1',3'-дителил-2'-спиро-1-(5,6-дигидротиино[2,3-с]хинолины).

Простые 1,2-дителил-3-тионы могут выступать в роли 1,3-диполей в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения, однако авторы работ [1—3] приводят противоречивые сведения как о структуре образующихся продуктов, так и о региоселективности процесса.

Нами изучена реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения ацетиленовых диполярофилов к 4,4-диметил-4,5-дигидро-1,2-дителиоло[3,4-с]хинолин-1-тионам (Ia—e). Методом тонкослойной хроматографии установлено, что диметиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты присоединяется ко всем дителиолотионам Ia—e уже на холоду при простом перемешивании реагентов в бензоле, толуоле или хлороформе. При этом время исчерпывающего циклоприсоединения составляет 20...30 ч и мало зависит от природы заместителя в ароматическом кольце (R^1) и у атома азота (R^2) гидрохинолинового остатка.



I, II a $R^1=R^2=H$; б $R^1=Me, R^2=H$; в $R^1=OMe, R^2=H$; г $R^1=H, R^2=Me$;
д $R^1=H, R^2=COMe$; е $R^1=H, R^2=COPh$

Спектры ПМР замещенных 4-(1',3'-дитиолилиден-2')-1,2-дигидрохинолин-3-тионов II, III

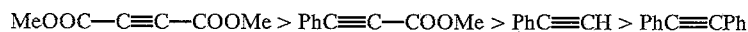
Соединение	Химический сдвиг, δ , м. д.				
	α -М-Ме ₂ (6H, с/два с)	R ¹	R ²	4'(5')-R ³ * ²	Н _{аром} , м
Па	1,45	—*	5,62 (1H, с)	3,85 (6H, с)	6,85...7,75 (4H)
Пб	1,47	2,32 (3H, с)	5,67 (1H, с)	3,89 (6H, с)	6,73...7,25 (3H)
Пв	1,46	3,72 (3H, с)	5,65 (1H, с)	3,90 (6H, с)	6,75...7,47 (3H)
Пг	1,35	—*	2,72 (3H, с)	3,88 (6H, с)	6,78...7,81 (4H)
Пд	1,45	—*	2,05 (3H, с)	3,90 (6H, с)	6,80...8,05 (4H)
Пе	1,70	—*	7,07...7,40 (5H, м)	3,90 (6H, с)	6,80...8,00 (4H)
Ша	1,44; 1,52	—*	2,70; 2,75 (два с)	—*	6,72...7,90 (10H)
Шб	1,48; 1,57	—*	5,45; 5,49 (1H, два с)	3,75; 3,79 (3H, два с, COOMe)	6,70...7,85 (9H)
Шв	1,32; 1,50	—*	5,60; 5,68 (1H, два с)	1,33; 1,39 (3H, два т, OCH ₂ CH ₃) 4,07; 4,17 (2H, два м, OCH ₂)	6,65...7,21 (9H)
Шг	1,35; 1,54	2,31; 2,39 (3H, два с)	5,62; 5,80 (1H, два с)	1,31; 1,36 (3H, два т, OCH ₂ CH ₃) 4,03; 4,12 (2H, два м, OCH ₂ CH ₃)	6,70...7,05 (8H)
Шд	1,33; 1,52	2,72; (3H, с)	—*	—*	6,58...7,23 (14H)

* Сигнал входит в мультиплетный сигнал протонов Н_{аром}.

*² Для соединений Па—е 4'-R³ = 5'-R³ = COOMe.

Исходя из распределения зарядов в 1,3-дипольном фрагменте дитиолтионов Ia—e продуктам их взаимодействия с диметилловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты мы приписали структуру 4',5'-диметоксикарбонил-1',3'-дитиолилиден-2'-2,2-диметил-1,2-дигидрохинолин-3-тионов (Па—e), что подтверждается их спектральными характеристиками (табл. 1).

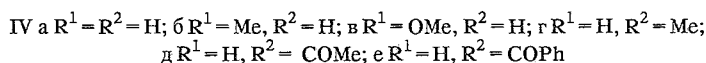
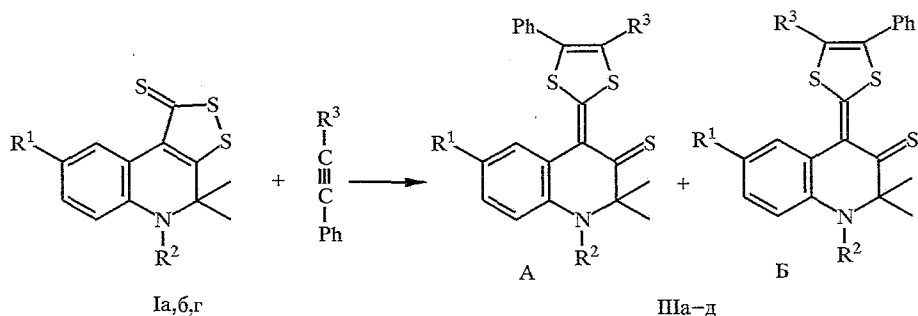
Для исчерпывающего циклоприсоединения дитиолтионов Ia—e к алкиловым эфирам ацетилендикарбоновой и фенилпропиоловой кислот достаточно 20...30 ч кипячения в бензоле, а для фенил- и дифенилацетилена необходимо длительное кипячение в толуоле (более 100 ч). Это, очевидно, обусловлено снижением электродефицитности ацетиленовой связи при смене сложноэфирной группы на фенильную в ряду:



Продукты циклоприсоединения несимметричных ацетиленовых диполярофилов к дитиолтионам I представляют собой смеси двух изомеров (А и Б). Такой вывод сделан нами на основе того, что все аддукты этого типа плавятся в широком интервале температур (до 5 °С), а в их спектрах ПМР имеется двойной набор сигналов всех протонов, соотношение интенсивностей которых составляет 4 : 1...3 : 1 (табл. 1). Таким образом, продуктам взаимодействия симметричных ацетиленов с дитиолтионами I можно приписать структуры 4'(5')-R-5'(4')-фенил-1',3'-дитиолилиден-2'-2,2-ди-

метил-1,2-дигидрохинолин-3-тионов (IIIa—г). В соответствии с распределением зарядов в диполярофилах основным, очевидно, является изомер А, а минорным — Б.

При изучении циклоприсоединения диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты к дитиолтионам Ia—e нами обнаружено, что при избытке диполярофила и нагревании на тонкослойной хроматограмме помимо красно-вишневого пятна целевого продукта циклоприсоединения наблюдается еще одно пятно светло-желтого цвета. Появление этого пятна мы связали с возможностью образования аддуктов диснового синтеза состава 1 : 2,



Т а б л и ц а 2

Спектры ПМР замещенных 1',3'-дитиол-2'-спиро-1-(5,6-дигидроотиино[2,3-с]хинолинов) IV

Соединение	Химический сдвиг, δ , м. д.				
	гем-Ме ₂ , 6H, с	R ¹	R ²	COOMe, м (12H)	H _{аром}
IVa	1,46	—*	5,63 (1H, с)	3,67...3,82	6,76...7,65 (4H, м)
IVб	1,48	2,34 (3H, с)	5,66 (1H, с)	3,69...3,86	6,68...7,29 (3H, м)
IVв	1,49	3,69 (3H, с)	5,33 (1H, с)	3,72...3,86	6,29...6,46 (3H, м)
IVг	1,39	—*	2,64 (3H, с)	3,62...3,81	6,68...7,15 (4H, м)
IVд	1,53	—*	2,3 (3H, с)	3,69...3,81	6,67...7,18 (4H, м)
IVe	1,72	—*	6,9...7,4 (5H, м)	3,71...3,89	6,73...6,96 (4H, м)

* Сигнал входит в мультиплетный сигнал протонов H_{аром}

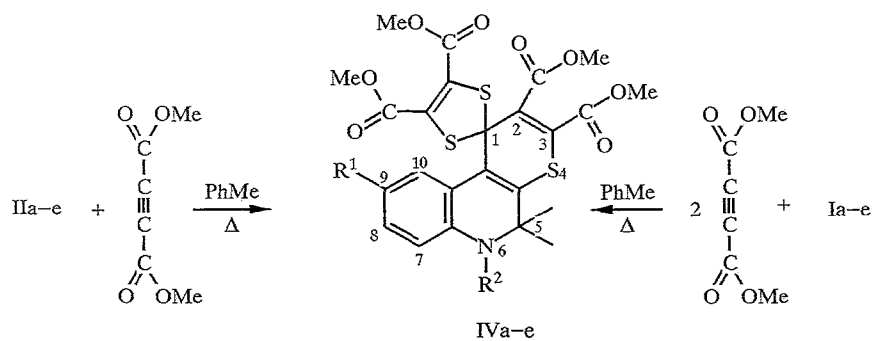
которым на основании анализа спектров ПМР (табл. 2) мы приписали структуру 4',5'-диметоксикарбонил-1',3'-дитиол-2'-спиро-1-(5,5-диметил-2,3-диметилкарбонил-5,6-дигидроотиино[2,3-с]-хинолинов) (IVa—e). Эти соединения с выходами до 85% нами синтезированы при кипячении в течение 10...15 ч эквимолярных количеств соединений IIa—e и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты в бензоле или толуоле. Они могут быть также получены непосредственно из дитиолтионов Ia—e при их нагревании с 2-кратным избытком указанного диполярофила в толуоле. При этом цвет реакционной массы меняется от оранжевого (соединения Ia—e) до вишневого (IIa—e), а затем переходит в светло-желтый (IVa—e), что позволяет осуществлять визуальный контроль за ходом реакции.

Характеристики синтезированных соединений IIa—e, IIIa—д и IVa—e приведены в табл. 3.

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найлено, % Вычислено, %					T _{пл.} °C	Выход, %
		C	H	N	S	M*		
IIa	C ₁₈ H ₁₇ NO ₄ S ₃	<u>53,21</u>	<u>4,18</u>	<u>3,60</u>	<u>23,25</u>	<u>407</u>	174...175	72
		53,05	4,20	3,44	23,60	407,53		
IIб	C ₁₉ H ₁₉ NO ₄ S ₃	<u>54,29</u>	<u>4,70</u>	<u>3,39</u>	<u>22,71</u>	<u>421</u>	132...133	79
		54,13	4,54	3,32	22,82	421,56		
IIв	C ₁₉ H ₁₉ NO ₅ S ₃	<u>52,33</u>	<u>4,19</u>	<u>3,28</u>	<u>21,75</u>	<u>437</u>	166...167	71
		52,15	4,38	3,20	21,98	437,56		
IIг	C ₁₉ H ₁₉ NO ₄ S ₃	<u>54,32</u>	<u>4,40</u>	<u>3,44</u>	<u>22,69</u>	<u>421</u>	161...162	84
		54,13	4,54	3,32	22,82	421,56		
IIд	C ₂₀ H ₁₉ NO ₅ S ₃	<u>53,55</u>	<u>4,41</u>	<u>3,29</u>	<u>21,55</u>	<u>449</u>	192...193	86
		53,43	4,26	3,12	21,40	449,57		
IIе	C ₂₅ H ₂₁ NO ₅ S ₃	<u>58,71</u>	<u>4,29</u>	<u>2,79</u>	<u>19,03</u>	<u>516</u>	194...195	72
		58,69	4,14	2,74	18,80	516,64		
IIIa	C ₂₀ H ₁₉ NS ₃	<u>65,18</u>	<u>5,33</u>	<u>3,90</u>	<u>26,17</u>	<u>369</u>	89...91	25
		65,00	5,18	3,79	26,00	369,57		
IIIб	C ₂₁ H ₁₉ NO ₂ S ₃	<u>60,40</u>	<u>4,52</u>	<u>3,24</u>	<u>23,25</u>	<u>415</u>	134...136	68
		60,69	4,61	3,37	23,14	415,60		
IIIв	C ₂₂ H ₂₁ NO ₂ S ₃	<u>61,70</u>	<u>4,80</u>	<u>3,44</u>	<u>23,61</u>	<u>429</u>	179...182	72
		61,51	4,93	3,26	22,39	429,63		
IIIг	C ₂₃ H ₂₃ NO ₂ S ₃	<u>62,43</u>	<u>5,41</u>	<u>3,29</u>	<u>21,30</u>	<u>443</u>	160...164	65
		62,27	5,22	3,16	21,68	443,66		
IIIд	C ₂₆ H ₂₃ NS ₃	<u>70,21</u>	<u>5,07</u>	<u>3,40</u>	<u>21,33</u>	<u>445</u>	197...198	38
		70,07	5,20	3,14	21,58	445,67		
IVa	C ₂₄ H ₂₃ NO ₈ S ₃	<u>52,69</u>	<u>4,40</u>	<u>2,71</u>	<u>17,75</u>	<u>549</u>	179...180	72
		52,45	4,22	2,55	17,50	549,65		
IVб	C ₂₅ H ₂₅ NO ₈ S ₃	<u>53,41</u>	<u>4,61</u>	<u>2,19</u>	<u>16,95</u>	<u>563</u>	176...177	68
		53,27	4,47	2,47	17,06	563,68		
IVв	C ₂₅ H ₂₅ NO ₉ S ₃	<u>51,71</u>	<u>4,49</u>	<u>2,58</u>	<u>16,83</u>	<u>579</u>	137...138	68
		51,80	4,35	2,42	16,60	579,68		
IVг	C ₂₅ H ₂₅ NO ₈ S ₃	<u>53,11</u>	<u>4,70</u>	<u>2,59</u>	<u>17,31</u>	<u>563</u>	164...165	81
		53,27	4,47	2,47	17,06	563,68		
IVд	C ₂₆ H ₂₅ NO ₉ S ₃	<u>52,93</u>	<u>4,41</u>	<u>2,14</u>	<u>16,13</u>	<u>591</u>	158...159	67
		52,78	4,26	2,37	16,26	591,69		
IVе	C ₃₁ H ₂₇ NO ₉ S ₃	<u>56,77</u>	<u>4,33</u>	<u>2,39</u>	<u>14,49</u>	<u>653</u>	176...177	73
		56,95	4,16	2,14	14,71	653,76		

* M определен масс-спектрометрически.



IV a R¹ = R² = H; б R¹ = Me, R² = H; в R¹ = OMe, R² = H; г R¹ = H, R² = Me;
 д R¹ = H, R² = COMe; е R¹ = H, R² = CPh

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент — хлороформ. Спектры ПМР сняты на приборе Bruker AC-300 (300 МГц) в ДМСО- D_6 относительно ТМС, масс-спектры — на приборе LKB 9000, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

Исходные дитиолтионы Ia—e получены как описано ранее [4, 5].

4-(4',5'-Диметоксикарбонил-1',3'-дитиолилиден-2')-1,2-дигидро-2,2-диметилхинолин-3-тионы (IIa—e). К раствору 10 моль дитиолтиона Ia—e в хлороформе приливают 10 моль диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре 20...30 ч, растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток кристаллизуют из этанола.

4-[4'(5')-R-5'(4')-Фенил-1',3'-дитиолилиден-2']-2,2-диметил-1,2-дигидрохинолин-3-тионы (IIIa—г). Эквимолярные количества дитиолтиона Ia—e и R^3 -замещенного фенилацетилена кипятят в бензоле 20...30 ч (при $R^3 = COOMe, COOEt$) или в толуоле 100...120 ч (при $R^3 = H, Ph$). Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток кристаллизуют из этанола.

4',5'-Диметилоксикарбонил-1',3'-дитиол-2'-спиро-1-(5,6-дигидро-5,5-диметил-2,3-диметоксикарбонилтиино[2,3-с]хинолины) (IVa—e). А. Эквимолярные количества соединения IIa—e и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты кипятят в бензоле 10...15 ч до обесцвечивания раствора. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток кристаллизуют из этанола.

Б. Аналогично кипятят и подвергают дальнейшей обработке 10 моль дитиолтиона Ia—e и 20 моль диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buchshriber J., Mckinon D., Ahmed M. // Can. J. Chem. — 1970. — Vol. 48. — P. 1991.
2. Easton D., Leaver I. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1965. — N 22. — P. 585.
3. Davy H., Vialle I. // Bull. Soc. chim. France. — 1975. — N 5—6. — P. 1435.
4. Brown J. P. // J. Chem. Soc. (C). — 1968. — N 9. — P. 1074.
5. Шихалиев Х. С., Шмырева Ж. В., Залукаев Л. П. // ЖОХ. — 1988. — Т. 24. — С. 232.

Воронежский государственный университет,
Воронеж 394693, Россия

Поступило в редакцию 07.04.98