

Д. В. Моисеев, В. И. Гончаров^а, А. В. Аксенов

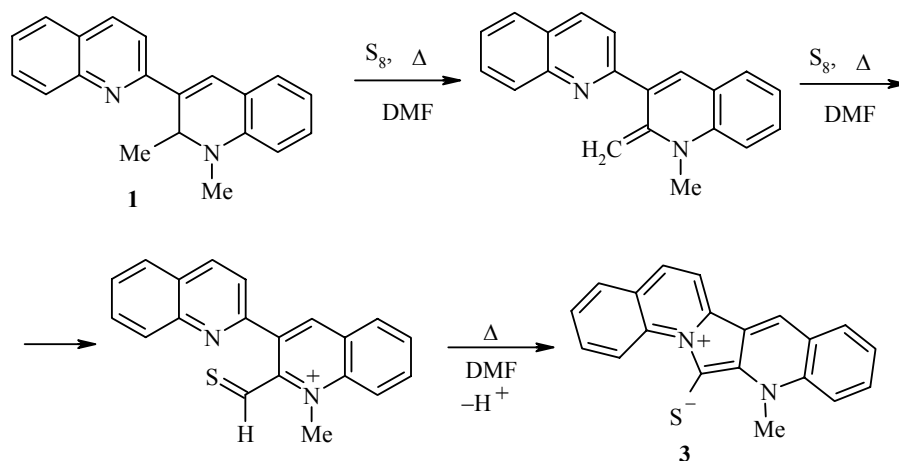
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ 2,3'-БИХИНОЛИЛА

22.* НОВЫЙ УДОБНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА
БЕНЗО[5,6]ИНДОЛИЗИНО[2,1-*b*]ХИНОЛИНИЙ-13-ТИОЛЯТОВ
И БЕНЗО[5,6]ИНДОЛИЗИНО[1,2-*c*]ХИНОЛИН-6(5Н)-ТИОНОВ

Разработан метод синтеза бензо[5,6]индолизино[2,1-*b*]хинолиний-13-тиолятов и 5,6-дигидробензо[5,6]индолизино[1,2-*c*]хинолин-6-тионов, основанный на реакции соответствующих 1',2'-диалкил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолинов и 1',4'-диалкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолинов с серой в ДМФА.

Ключевые слова: бензо[5,6]индолизино[2,1-*b*]хинолиний-13-тиоляты, бензо[5,6]индолизино[1,2-*c*]хинолин-6(5Н)-тионы, 2,3'-бихинолины, 1',2'-дигидро-2,3'-бихинолины, 1',4'-дигидро-2,3'-бихинолины, сера, циклизация.

Ранее мы изучили взаимодействие 1'-алкил- [2], 1'-алкил-2'- и 4'-арил- [1], 4'-алкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолинов [3] с серой. Было показано, что в зависимости от строения исходного дигидропроизводного в реакции с серой происходит тиолирование, дезалкилирование, а в случае 4'-метил-1',4'-метилдигидро-2,3'-бихинолина – циклизация с образованием бензо[5,6]индолизино[1,2-*c*]хинолина. В случае 1',2'-диалкил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолилов **1** и 1',4'-диалкил-1',4'-дигидро-2,3'-бихинолилов **2** можно было ожидать любого из этих направлений реакции, поэтому в данной работе мы изучили реакцию соединений **1** и **2** с серой.

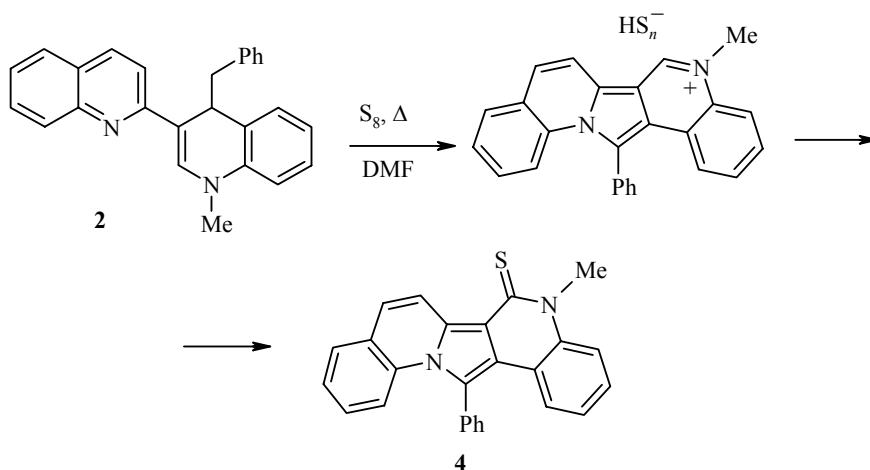


* Сообщение 21 см. [1].

Известно, что сера реагирует с енаминами с образованием соответствующих тиокарбонильных соединений (см., например [4]). Мы предположили, что взаимодействие диметилпроизводного **1** с серой приведет через соответствующий енамин и тиоформильное производное к цвиттер-иону **3**.

Действительно, в реакции соединения **1** с серой образуется 12-метилбензо[5,6]индолизино[2,1-*b*]хинолиний-13-тиолят (**3**) с выходом 73%.

Интересно, что селен не реагирует с производным **1** при кипячении в ДМФА в течение более 20 ч. На наш взгляд, это связано со стерическими факторами.



В реакции дигидробихинолина **2** с серой также можно было ожидать циклизации. Образовавшийся азиниевый катион в данных условиях может тиолироваться в 14-фенил-5-метил-5,6-дигидробензо[5,6]индолизино[1,2-*c*]хинолин-6-тион (**4**). Мы показали, что в этой реакции соединение **4** образуется с выходом 62%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записывали на приборе Bruker WP-200 (200 МГц), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры регистрировали на приборе МАТ-311А, ионизирующее напряжение 70 эВ. Контроль за протеканием реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли на пластинках Silufol UV-254, система растворителей этилацетат–петролейный эфир, 1:1.

Соединения **1** и **2** были получены методами [5, 6].

12-Метилбензо[5,6]индолизино[2,1-*b*]хинолиний-13-тиолят (3**, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$)**. Смесь 0.86 г (3 ммоль) 1',2'-диметил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолила (**1**) и 0.24 г (7.5 ммоль) элементарной серы в 5 мл ДМФА кипятят 1 ч. Реакционную смесь охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают горячим бензолом. Выход 0.7 г (74%). Т. пл. $>300^\circ\text{C}$ (из ДМФА). Спектр ЯМР ^1H (ДМФА- d_7), δ , м. д. (J , Гц): 4.09 (1H, с, CH_3); 7.34 (1H, д. д. д, $J_{1,2} = 8.1$, $J_{2,3} = 7.1$, $J_{2,4} = 3.0$, H-2); 7.72 (1H, д. д, $J_{8,9} = 8.5$, $J_{9,10} = 8.25$, H-9); 7.80 (2H, м, H-3,4); 7.90 (1H, д. д, $J_{9,10} = 8.25$, $J_{10,11} = 8.5$, H-10); 7.96 (1H, д, $J_{5,6} = 9.4$, H-6); 8.16 (1H, д, $J_{8,9} = 8.5$, H-8); 8.84 (1H, с, H-7); 9.20 (1H, д, $J_{1,2} = 8.1$, H-1); 9.78 (1H, д, $J_{5,6} = 9.4$, H-5). Масс-спектр, m/z (I , %): 314 $[\text{M}]^+$ (100). Найдено, %: С 76.54; Н 4.46; N 8.81. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 76.40; Н 4.49; N 8.91.

5-Метил-14-фенил-5,6-дигидробензо[5,6]индолизино[1,2-*c*]хинолин-6-тион (4**).**

Смесь 1.09 г (3 ммоль) 1'-метил-4'-бензил-1',2'-дигидро-2,3'-бихинолила (**2**) и 0.24 г (7.5 ммоль) элементарной серы в 5 мл ДМФА кипятят 3 ч. Реакционную смесь охлаждают, выливают в 100 мл 1% раствора КОН. Выпавший осадок отфильтровывают. Получают оранжевые кристаллы сырого вещества. Выход 0.73 г (62%). Т. пл. 161–163 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 4.48 (1H, с, CH₃); 6.98 (1H, д, д, J_{1,2} = 8.8, J_{2,3} = 7.1, H-2); 7.21 (3H, м); 7.39 (3H, м); 7.62 (3H, м); 7.71 (3H, м); 7.83 (1H, д, J_{3,4} = 8.25, H-4); 10.10 (1H, д, J_{7,8} = 9.9, H-7). Масс-спектр, m/z (I, %): 390 [M]⁺ (100). Найдено, %: С 80.08; Н 4.59; N 7.19. С₂₆H₁₈N₂S. Вычислено, %: С 79.97; Н 4.65; N 7.17.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ Российской Федерации (грант МД-51.2003.03).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. В. Моисеев, В. И. Гончаров, А. В. Аксенов, *ХГС*, 1517 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1308 (2006)].
2. Д. В. Моисеев, Н. В. Демидова, В. И. Гончаров, А. В. Аксенов, *ХГС*, 67 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 60 (2006)].
3. Д. В. Моисеев, А. В. Аксенов, *ХГС*, 707 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 654 (2001)].
4. E. V. Brown, *Synthesis*, 358 (1975).
5. А. В. Аксенов, И. В. Аксенова, Ю. И. Смушкевич, *ХГС*, 1065 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 976 (2001)].
6. А. В. Аксенов, Д. В. Моисеев, И. В. Боровлев, О. Н. Надеин, *ХГС*, 1084 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 948 (2000)].

Ставропольский государственный университет,
Ставрополь 355009, Россия
e-mail: k-biochem-org@stavsu.ru

Поступило 20.10.2005

^aСтавропольская государственная медицинская
академия,
Ставрополь 355017, Россия
e-mail: sigma@statel.stavropol.ru