

53. Пат. № 29139 А Україна, МКІ С 07 F 15/06, А 01 N 55/02. Тетрадиметилсульфоксидгексаметилентетрамінібідхлорид металу для підвищення врожайності зернових, овочевих, баштанних та технічних культур / В.В.Суховерхов, С.П.Пономаренко, С.О.Приплавко, Г.О.Ковтун. - № 98010202; Заявл. 15.01.1998; Опубл. 16.10.2000.
54. В.В.Суховерхов, Е.В.Швидко, Г.Ф.Пустарнакова, Г.О.Ковтун. Влияние пространственного строения α -аминопероксильных радикалов на их реакционную стойкость с бис-[(1,1-диоксотіолан-3-іл)-аміноацетатом] міді // Доп. НАН України. - 2000. - № 11. - С. 196-199.
55. Суховерхов В.В., С.О.Приплавко, Сенченко Г.Г. та ін. Вивчення рістрегулюючої дії металокомплексних сполук на основі уротропіну на ріст та розвиток зернових культур // Фізіологічно активні речовини. - Харків: УкрФА. - 2000. - № 1(29). - С. 76-78.
56. Суховерхов В.В., Москаленко О.В., Ковтун Г.О. та ін. Підвищення радіаційної стійкості пластичних мастил бис(сульфолен-2-іл-4-дитіофосфатами) металів // Катализ и нефтехимия. - 2000. - № 4. - С. 78,79.
57. Суховерхов В.В., Москаленко О.В., Ковтун Г.О., Сенченко Г.Г. Антиокиснювальна ефективність бис(сульфолен-2-іл-4-дитіофосфатів) металів у базовому мастилі // Катализ и нефтехимия. - 2000. - №4. - С. 80,81.
58. О.В.Швидко, С.А.Циганков, Г.О.Ковтун. Трибологічні властивості бис[(1,1-диоксотіолан-3-іл)-аміноацетатів] металів // Катализ и нефтехимия. - 2000. - № 5-6. - С. 28-30.
59. В.В.Суховерхов, Г.О.Ковтун, О.В.Швидко, С.А.Циганков. Протизношувальні властивості бис[(1,1-диоксотіолан-3-іл)-аміноацетатів] металів // Доповіді НАН України. - 2000. - № 12. - С. 25-27.
60. Ковтун Г.А., Суховерхов В.В. Катализ обрыва цепей окисления алифатических аминов дендримерным комплексом кобальта // Катализ и нефтехимия. - 2001. - № 7. - С. 21-23.
61. Суховерхов В.В., Ковтун Г.О., Приплавко С.О., Пустарнакова Г.Ф., Сенченко Г.Г. Катализ обрыва ланцюгів окиснення диметилсульфоксиду комплексами металів на основі гексаметилентетраміну // Укр. хім. журнал. - Т. 67. - № 8. - 2001. - С. 97-99.
62. Ковтун Г.О., Суховерхов В.В., Сенченко Г.Г. Дендримерні комплекси кобальту в катализі обриву ланцюгів окиснення // Доповіді НАН України. - 2001. - № 11. - С. 124-128.
63. Суховерхов В.В., Сенченко Г.Г., Приплавко С.О., Ковтун Г.О., Пономаренко С.П. Дослідження рістрегулюючої дії металокомплексних сполук на основі уротропіну на баштанних культурах // Збірник наукових праць Уманського державного аграрного університету. - Умань. - 2003. - С. 61-65.
64. Ковтун Г.А., Циганков С.А., Москаленко О.В., Суховерхов В.В. Катализ обрыва цепей окисления органических соединений кластерами кобальта та $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ // Доповіді НАН України. - 2004. - №3. - С. 134-136.
65. Суховерхов В.В., Сенченко Г.Г., Приплавко С.О., Ковтун Г.О., Пономаренко С.П. Дослідження стимулювальної дії на сільськогосподарські культури металокомплексів на основі уротропіну та ДМСО // Біополімери і клітина. - Київ. - 2006. - Т.22, №1 - С. 68-74.
66. В.В.Суховерхов, Г.Г.Сенченко, С.О.Приплавко, Г.О.Ковтун, С.П.Пономаренко. Дослідження рістрегулюючої дії на овочеві культури металокомплексних сполук на основі уротропіну та ДМСО // Науковий вісник Ужгородського університету Серія Біологія. - Ужгород. - 2006. - Вип. 18. - С 86-89.
67. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. - М.: Наука, 1964. - 376 с.
68. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. - М.: Химия, 1984. - 232 с.
69. Сенченко Г.Г., Автореф. дис. ... канд. хім. наук, Київ, 1993. - 18 с.
70. Безменов А.Я., Безменова Т. Э., Матяш Л.П. и др., А.с. 232281 СССР, Опубл. 11.12.68. Бюл. №1, 1969.
71. Безменова Т.Э., Колотило М.В., Рыбакова М.В. и др., А.с. 430101 СССР, Опубл. 30.05.74. Бюл. №20.
72. Charton M. // J. Amer. Chem. Soc. - 1975. - V.97(6). - P. 1552.
73. Шостакова С.И., Кукаленко С.С., Андреева Н.И. и др., А.с. 782350 СССР, Опубл. 15.07.83, Бюл. №26.
74. Кукаленко С.С., Удовенко В.А., Шостакова С.И. и др., А.с. 1089948 СССР, Опубл. 30.07.86, Бюл. №28.
75. Гордон Ф., Форд Р. Спутник химика. - М.: Мир, 1976. - 541с.
76. Заславский Ю.С., Заславский А.Н. Механизм действия противоизносных присадок к маслам. - М.: Химия, 1978. - 224с.
77. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. - М.: Химия, 1985. - 312 с.

Поступило до редакції 29.06.2007 р.

В.Д. Дяченко, А.А. Юрченко, О.Ю. Рамазанова
Луганський національний педагогічний університет ім. Тараса Шевченка

НОВИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ 4-АРИЛ(ГЕТЕРИЛ)-3-ЦІАНО-5,6,7,8-ТЕТРАГІДРОХІНОЛІН-2(1H)-ТІОНІВ ТА 4-ГЕТЕРИЛ-3-ЦІАНО-6,7-ДИГІДРО-5H-[1]ПІРИНДИН-2(1H)-ТІОНІВ

Похідні хінолінхалькогенонів привертають увагу дослідників у зв'язку з можливістю створення на їх основі речовин з антиСНІДовою [1], протипухлинною [2], кардіотонічною [3], антитиреоїдною [4] та антиалергічною активністю [5].

Основні методи синтезу сполук вищезгаданого класу наступні: трикомпонентна конденсація ароматичних альдегідів, ціанооцтового естеру та циклогексанону під дією амоній ацетату [6], рециклізація 4-аміно-6-феніл-5-ціано-2-циклогексена [7], конденсація енаміну циклогексанону з гетерилметиленціанохалькогенамідами [8] та крос-рециклізація 4-арил-2,6-діаміно-3,5-диціано-4H-халькогенотранів з енаміном циклогексанону [9].

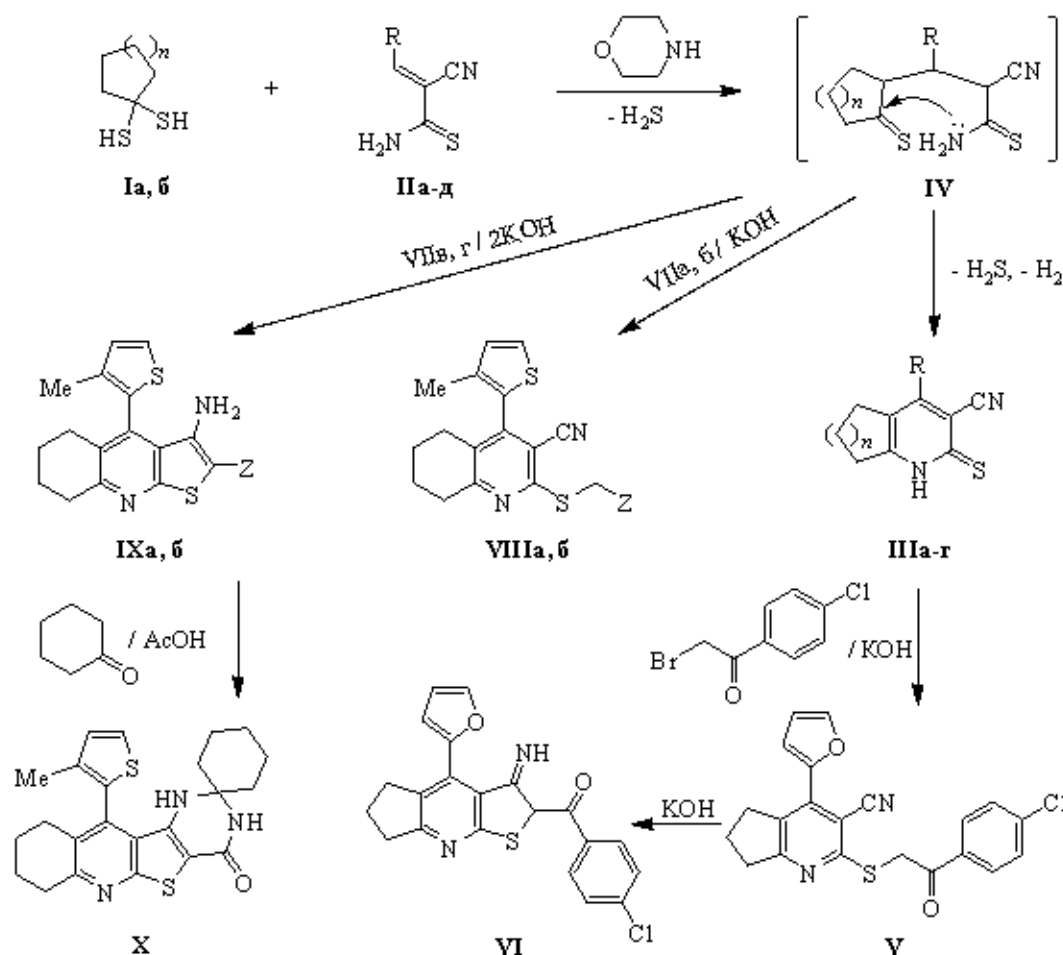
Продовжуючи дослідження в даному напрямку [10], нами розроблено новий метод синтезу частково гідрованих хінолін- та пириндин-2(1H)-тіонів. Він полягає у конденсації *gem*-циклопентан(циклогексан)-дитіолів (Ia, б) з арил(гетерил)метиленціаноціацетамідами (IIa-д), яка каталізується морфоліном. Перебіг реакції відбувається в абсолютному етанолі при 20⁰С і приводить до одержання заміщених частково гідрованих хінолін- та пириндин-2(1H)-тіонів (IIIa-г). Ймовірно, що в ході даної реакції відбувається елімінування сірководню та утворення тіоциклоалканонів, які в умовах реакції приєднуються за Міхаелем до активованих алкенів (IIa-д). Відповідні адукти (IV) внутрішньомолекулярно гетероциклізуються з виділенням сірководню та водню до сполук (IIIa-г).

При алкілюванні 4-(фур-2-ил)-3-ціано-6,7-дигідро-5H-[1]пириндин-2(1H)-тіону (IIIa) *n*-хлорфенацилбромідом в розчині етанолу у присутності КОН одержано очікуваний тіоестер (V), який в лужному середовищі циклізується в гетероциклічну систему (VI), що підтверджує будову вихідної речовини (IIIa) та проміжного органічного сульфідру (V) [11-14].

Сполуки типу (V, VI) можна синтезувати одnoreакторно без виділення відповідних тіонів (III). Так, при взаємодії *gem*-циклогександитіолу (Iб) з β -(3-метилтієн-2-іл)метиленціаноціацетамідом (IIд), морфоліном та алкілюючими реагентами (VIIa-г) в етанолі в лужному середовищі утворюються відповідні продукти (VIIIa, б; IXa, б). Будова тієнохіноліну (IXa) легко підтверджується його конденсацією з циклогексаноном в оцтовій кислоті при кип'ятінні, що приводить до утворення спірозаміщеної гетероциклічної системи (X), ізоструктурної відомій в літературі [15].

Зазначимо, що в заміщеному тієнопіридині (VI) не відбувається ароматизації тієфенового ядра, як це спостерігалось в сполуках (IXa, б). Можливо, це пов'язано з більш енергетично вигідною в даному випадку іміноформою та подальшим утворенням водневого зв'язку. Не можна виключати з причин такого явища малу розчинність продукту (VI), і як наслідок зміщення рівноваги за принципом Ле-Шательє в бік імінного, а не амінного проторопного таутомеру типу (IX). Знайдені результати потребують додаткових досліджень, про що буде повідомлено найближчим часом.

Разом з хімічними перетвореннями будову сполук (IIIa-д) підтверджено елементним та спектральним аналізами (експериментальна частина, табл. 1, 2). Так, ІЧ-спектри сполук (IIIa-г), (V), (VIIIa, б) містять характеристичні смуги поглинання валентних коливань супряженої ціанідної групи в області 2208-2220 см⁻¹. Характерним для спектрів ЯМР ¹H усіх синтезованих речовин є наявність сигналів протонів метиленових груп, ароматичних замісників та групи SCH₂ у відповідних областях δ . Мас-спектри одержаних гетероциклічних систем містять сигнали молекулярних йонів, чисельне значення яких відповідає «азотному правилу» [16].



I, n=1 (а), n=2 (б). II, R=2-фурил (а), R=3-індоліл (б), R=2,5-(MeO)₂C₆H₃ (в), R=3-MeO-4-OH-C₆H₃ (г), R=3-метилтієн-2-іл (д). III, R=2-фурил, n=1 (а); R=3-індоліл, n=1 (б); R=2,5-(MeO)₂C₆H₃, n=2 (в); R=3-MeO-4-OH-C₆H₃ (г). VII, Hlg=Br, Z=3-кумариноіл (а), Hlg=Cl, Z=тіазол-2-ілкарбамоіл (б); Hlg=Cl, Z=CONH₂ (в); Hlg=Cl, Z=CN (г). VIII, Z=3-кумариноіл (а), Z=тіазол-2-ілкарбамоіл (б). IX, Z=CONH₂ (а), Z=CN (б).

Таблиця 1

Виходи, температури топлення та дані елементного аналізу синтезованих сполук

| Сполука | Вихід, % | T _{топл.} , °C | Знайдено, % | | | Брутто-формула | Обчислено, % | | |
|---------|----------|-------------------------|-------------|------|-------|--|--------------|------|-------|
| | | | C | H | N | | C | H | N |
| IIIa | 76 | 230 розкл.* | 64.24 | 3.99 | 11.38 | C ₁₃ H ₁₀ N ₂ OS | 64.44 | 4.16 | 11.56 |
| IIIб | 59 | 287-289 розкл. | 69.91 | 4.37 | 14.28 | C ₁₇ H ₁₃ N ₃ S | 70.08 | 4.50 | 14.42 |
| IIIв | 72 | 261-263 | 66.02 | 5.40 | 8.39 | C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ S | 66.23 | 5.56 | 8.58 |
| IIIг | 80 | 198-200 | 65.22 | 5.02 | 8.88 | C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂ S | 65.36 | 5.16 | 8.97 |
| V | 64 | 161-163 | 63.70 | 3.77 | 6.95 | C ₂₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₂ S | 63.87 | 3.83 | 7.09 |
| VI | 64 | 129-131 | 63.65 | 3.71 | 6.89 | C ₂₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₂ S | 63.87 | 3.83 | 7.09 |
| VIIIa | 74 | 192-194 | 65.94 | 4.11 | 5.80 | C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₃ S ₂ | 66.08 | 4.27 | 5.93 |
| VIIIб | 81 | 218-220 | 56.20 | 4.11 | 12.85 | C ₂₀ H ₁₈ N ₄ OS ₃ | 56.31 | 4.25 | 13.13 |
| IXa | 65 | 236 розкл. | 59.31 | 5.11 | 12.05 | C ₁₇ H ₁₇ N ₃ OS ₂ | 59.45 | 4.99 | 12.23 |
| IXб | 69 | 213-215** | 62.58 | 4.58 | 12.77 | C ₁₇ H ₁₅ N ₃ S ₂ | 62.74 | 4.65 | 12.91 |
| X | 66 | 271-273 | 65.04 | 5.83 | 10.07 | C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS ₂ | 65.22 | 5.95 | 9.92 |

*Лит. [17]: 235-236°С розкл. **При 180°С сублимує.

Таблиця 2

Спектральні характеристики синтезованих сполук

| Сполука | ІЧ-спектр, ν, см ⁻¹ | Спектр ЯМР ¹ H, δ, м.ч., КССВ, ³ J, Гц |
|---------|--------------------------------|--|
| IIIa | 2218 (C≡N) | 2.04 т (2H, C ⁶ H ₂ , J=7.27); 2.93 м (4H, C ⁵ H ₂ і C ⁷ H ₂); 6.67 д (1H, C ³ H фурану, J=2.95); 7.49 м (1H, C ⁴ H фурану); 8.08 д (1H, C ⁵ H фурану, J=1.22); 14.21 ш.с (1H, NH) |

| | | |
|--------------|---|---|
| IIIб | 2212 (C≡N), 3162 (NH) | 2.01 т (2H, C ⁶ H ₂ , J=7.6); 2.62 м (2H, C ⁵ H ₂); 2.96 т (2H, C ⁷ H ₂ , J=7.8); 7.12 т (1H, C ³ H індоли, J=7.6); 7.21 т (1H, C ⁶ H індоли, J=7.6); 7.39 д (1H, C ⁷ H індоли, J=8.0); 7.5 д (1H, C ⁴ H індоли, J=8.4); 11.92 ш.с (1H, NH індоли); 14.13 ш.с (1H, NH піриндину) |
| IIIв | 2215 (C≡N) | 1.62 м (2H, CH ₂); 1.76 м (2H, CH ₂); 2.09 м (2H, CH ₂); 2.79 м (2H, CH ₂); 3.75 с (6H, 2MeO); 6.62 д (1H, H _{аром.} , J=2.38); 6.94 д (1H, H _{аром.} , J=2.38); 7.09 с (1H, H _{аром.}); 13.89 ш.с (1H, NH) |
| IIIг | 2220 (C≡N), 3587 (OH) | 1.61 м (2H, CH ₂); 1.75 м (2H, CH ₂); 2.24 м (2H, CH ₂); 2.78 м (2H, CH ₂); 3.83 с (3H, Me); 6.64 д (1H, H _{аром.} , J=3.24); 6.76 с (1H, H _{аром.}); 6.88 д (1H, H _{аром.} , J=3.24); 9.15 ш.с (1H, OH); 14.14 ш.с (1H, NH) |
| V | 1686 (C=O), 2212 (C≡N) | 2.01 м (2H, C ⁶ H ₂); 2.69 т (2H, C ⁵ H ₂ , J=7.26); 3.01 т (2H, C ⁷ H ₂ , J=7.62); 4.56 с (2H, SCH ₂); 6.81 д (1H, C ³ H фурану, J=2.91); 7.29 д.д. (1H, C ⁴ H фурану, J=2.38); 7.63 д (2H, H _{аром.} , J=8.53); 8.07 м (3H, C ⁵ H фурану і H _{аром.}) |
| VI | 1696 (C=O), 3370 (NH) | 1.95 м (2H, C ⁶ H ₂); 2.12 м (2H, C ⁵ H ₂); 3.11 м (2H, CH ₂); 4.52 с (1H, C ² H); 6.57 д (1H, C ³ H фурану, J=2.88); 7.00 м (1H, C ⁴ H фурану); 7.48 ш.с (1H, NH); 7.57 д та 8.11 д (по 2H, C ₆ H ₄ , J=8.54); 7.59 д (1H, C ⁵ H фурану, J=1.22) |
| VIIIa | 1712 (C=O), 2214 (C≡N) | 1.74 м [4H, (CH ₂) ₂]; 2.05 с (3H, Me); 2.26 м (2H, CH ₂); 2.68 м (2H, CH ₂); 4.71 с (2H, SCH ₂); 7.01 д (1H, H _{аром.} , J=5.02); 7.38 м (2H, H _{аром.}); 7.53 д (1H, H _{аром.} , J=4.78); 7.73 м (1H, H _{аром.}); 7.92 д (1H, H _{аром.} , J=7.34); 8.71 с (1H, C ⁴ H кумарину) |
| VIIIб | 1674 (CONH), 2215 (C≡N) | 1.52-1.93 м [4H, (CH ₂) ₂]; 2.08 с (3H, Me); 2.34 м (2H, CH ₂); 2.54 м (2H, CH ₂); 4.21 с (2H, SCH ₂); 7.01 д (2H, H _{аром.} , J=1.28); 7.40 д (1H, H _{аром.} , J=3.13); 7.56 д (1H, H _{аром.} , J=3.13); 12.28 ш.с (1H, NH) |
| IXa | 1648 (δNH ₂), 1672 (CONH), 3140, 3295, 3410 (NH ₂) | 1.78-1.84 м [4H, (CH ₂) ₂]; 1.99 с (3H, Me); 2.15-2.33 м (2H, CH ₂); 2.54 т (2H, CH ₂ , J=6.3); 5.79 ш.с (2H, NH ₂); 6.95 ш.с (2H, CONH ₂); 7.06 д (1H, C ⁴ H тiazолу, J=5.02); 7.62 д (1H, C ⁵ H тiazолу, J=5.02) |
| IXб | 1647(δNH ₂), 2208 (C≡N), 3164, 3316, 3399 (NH ₂) | 1.74-1.88 м [4H, (CH ₂) ₂]; 1.96 с (3H, Me); 2.23-2.65 м (2H, CH ₂); 2.98 т (2H, CH ₂ , J=6.08); 5.35 ш.с (2H, NH ₂); 7.11 д (1H, C ⁴ H тioфену, J=4.76); 7.66 д (1H, C ⁵ H тioфену, J=4.76) |
| X | 1668 (CONH) | 0.56-1.14 м [4H, (CH ₂) ₂]; 1.35-1.59 м [6H, (CH ₂) ₃]; 1.77 м [4H, (CH ₂) ₂]; 1.92 м (2H, CH ₂); 2.04 с (3H, Me) 2.55-2.71 м (2H, CH ₂); 3.05 т (2H, CH ₂ , J=6.11); 7.06 д (1H, C ⁴ H тiazолу, J=4.77); 7.49 д (1H, C ⁵ H тiazолу, J=4.77); 7.61 ш.с (1H, NH); 7.88 ш.с (1H, NH) |

Експериментальна частина

Температури топлення синтезованих сполук визначені на блоці Кофлера. ІЧ-спектри зареєстровані на приладі «ИКС-40» у вазеліновому маслі. Спектри ЯМР ¹H розчинів сполук у ДМСО-d₆ одержані на спектрометрі «Varian Mercury-400» з робочою частотою 400.397 МГц, внутрішній стандарт ТМС. Мас-спектри записані на спектрометрах «Kratos MS-890» (70eV) з використанням прямого вводу речовини в йонне джерело (сполуки **IIIв**, **VIIIa**, **б**, **IXa**) та «Chrommas GC/MS-Hewlett-Packard 5890/5972», колонка HP-5MS (70eV) в розчині CH₂Cl₂ (сполуки **IIIa**, **б**, **V**, **VI**). Контроль за перебігом реакції та індивідуальністю одержаних сполук здійснювали методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254, елюент – суміш ацетон-гексан, 3:5, проявники – пари йоду та УФ-опромінення. Константи, дані елементного аналізу та спектральні характеристики синтезованих сполук наведені в табл. 1 та 2. Всі сполуки перекристалізовані з льодяної оцтової кислоти.

4-(Фур-2-ил)-3-ціано-6,7-дигідро-5H-[1]піридин-2(1H)-тіон (IIIa). До суміші 1.34 г (10 ммоль) *гем*-циклопентандитіолу (Ia) та 1.78 (10 ммоль) 2-фурфурилденціанотіоацетаміду (IIa) в 15 мл абсолютного етанолу при 20°C додають 0.87 мл (10 ммоль) морфоліну, перемішують 25 хв. і залишають. Через добу осад, що утворився відфільтровують, промивають етанолом та гексаном. Мас-спектр, m/Z , ($I_{\text{відн.}}$, %): 242 (23) $[M]^+$, 241 (100) $[M-1]^+$, 198 (9) $[M-CS]^+$.

4-(Індол-3-іл)-3-ціано-6,7-дигідро-5H-[1]піридин-2(1H)-тіон (IIIб) одержують аналогічно сполучі (IIIa), використовуючи відповідні вихідні речовини (Ia) та (Iб). Мас-спектр, m/Z , ($I_{\text{відн.}}$, %): 292 (100) $[M+1]^+$, 260 (8), 138 (12) 98 (17).

4-(2,5-Диметоксифеніл)-3-ціано-5,6,7,8-тетрагідрокінолін-2(1H)-тіон (IIIв) одержують аналогічно сполучі (IIIa), використовуючи відповідні вихідні речовини (Iб) та (IIв). Мас-спектр, m/Z , ($I_{\text{відн.}}$, %): 326 (98) $[M]^+$, 311 (50) $[M-Me]^+$, 295 (100) $[M-MeO]^+$, 283 (32), 269 (28), 251 (19), 191 (14), 106 (24), 91 (17), 77 (33), 57 (28), 45 (20).

4-(4-Гідрокси-3-метоксифеніл)-3-ціано-5,6,7,8-тетрагідрокінолін-2(1H)-тіон (IIIг) одержують аналогічно сполучі (IIIa), використовуючи відповідні вихідні речовини (Iб) та (IIг).

4-(Фур-2-ил)-2-(4-хлорбензоїлметилтіо)-3-ціано-5H-[1]піридин (V). До суспензії 2.42 г (10 ммоль) тіону (IIIa) в 15 мл етанолу при перемішуванні додають 5.6 мл (10 ммоль) 10% водного розчину KOH, перемішують 5 хв. і додають 2.33 г (10 ммоль) *n*-хлорфенацилброміду, перемішують 6 год. Осад відфільтровують, промивають водою, етанолом та гексаном. Мас-спектр, m/Z , ($I_{\text{відн.}}$, %): 396 (48) $[M+2]^+$, 394 (100) $[M]^+$, 256 (8), 179 (4), 138 (6), 99 (11).

2-(4-Хлорбензоїл)-3-іміно-4-(фур-2-ил)-2,5,6,7-тетрагідро-5H-[1]тієно[2,3-*b*]-піридин (VI). До суспензії 3.94 г (10 ммоль) тіоетеру (V) в 25 мл етанолу додають 5.6 мл (10 ммоль) 10% водного розчину KOH, перемішують 5 год. і залишають. Через добу до реакційної суміші додають 10 мл води і відфільтровують осад, що утворився. Далі його промивають водою, етанолом та гексаном. Мас-спектр, m/Z , ($I_{\text{відн.}}$, %): 396 (38) $[M+2]^+$, 394 (100) $[M]^+$, 302 (4), 270 (5), 239 (11), 138 (5), 98 (16).

2-(3-Кумариноїлметилтіо)-4-(3-метилтієн-2-іл)-3-ціано-5,6,7,8-тетрагідрокінолін (VIIa). До суміші 1.5 г (10 ммоль) *гем*-циклогександитіолу (Iб) та 2.1 г (10 ммоль) 2-(3-метилтієніл)метилденціанотіоацетаміду (IIд) в 15 мл абсолютного етанолу при 20°C додають 0.87 мл (10 ммоль) морфоліну, перемішують 25 хв. і залишають. Через добу до реакційної суміші при перемішуванні додають 5.6 мл (10 ммоль) 10% водного розчину KOH та 2.7 г (10 ммоль) бромацетилкумарину (VIIa), перемішують 6 год., додають 10 мл води і відфільтровують осад, промивають водою, етанолом та гексаном. Мас-спектр, m/Z , ($I_{\text{відн.}}$, %): 472 (13) $[M]^+$, 457 (69) $[M-Me]^+$, 429 (17), 299 (100) $[M\text{-кумариноїл}]^+$, 284 (22), 173 (75) $[кумариноїл]^+$, 89 (27), 77 (13).

4-(3-Метилтієн-2-іл)-2-[(2-тіазоліл)карбамоїлметилтіо]-3-ціано-5,6,7,8-тетрагідрокінолін (VIIIб) одержують аналогічно сполучі (VIIa) при відповідному використанні 1.44 г (10 ммоль) алкілюючого реагенту (VIIб). Мас-спектр, m/Z , ($I_{\text{відн.}}$, %): 426 (8) $[M]^+$, 411 (6) $[M-Me]^+$, 327 (82), 311 (12), 299 (48), 285 (100), 271 (9), 256 (7), 127 (66), 100 (17), 77 (10), 55 (19), 45 (21).

3-Аміно-2-карбамоїл-4-(2-метилтієн-2-іл)-5,6,7,8-тетрагідрокінолін (IXa) одержують аналогічно сполучі (VIIa) при відповідному використанні 0.9 г (10 ммоль) α -хлорацетаміду (VIIв) та 11.2 мл (20 ммоль) 10% водного розчину KOH.

3-Аміно-4-(2-метилтієн-2-іл)-2-ціано-5,6,7,8-тетрагідрокінолін (IXб) одержують аналогічно сполучі (VIIa) при відповідному використанні 0.63 (10 ммоль) хлорацетонітрилу (VIIг). Мас-спектр, m/Z , ($I_{\text{відн.}}$, %): 327 (12) $[M+2]^+$, 326 (24) $[M+1]^+$, 325 (100) $[M]^+$, 324 (8) $[M-1]^+$, 310 (24) $[M-Me]^+$, 292 (10), 162 (9), 97 (6), 45 (8).

11-(3-Метилтієн-2-іл)-4-оксо-2-спіроциклогексан-1,2,3,4,7,8,9,10-октагідропіримідо[4',5':4,5]тієно[2,3-*b*]хінолін (X). Суміш 3.43 г (10 ммоль) сполуки (IXa) та 1.03 мл (10 ммоль) циклогексанону в 25 мл льодяної оцтової кислоти кип'ячать 2 год. Після охолодження реакційної суміші до кімнатної температури осад відфільтровують, промивають оцтовою кислотою та етером.

РЕЗЮМЕ

Конденсацією *гем*-циклопепан(циклогексан)дитіолів з арил(гетерил)метилденціанотіоацетамідами одержані 4-арил(гетерил)-3-ціано-5,6,7,8-тетрагідрокінолін-2(1H)-тіони та 4-гетерил-3-ціано-6,7-дигідро-5H-[1]піридин-2(1H)-тіони, які використані в синтезі заміщених частково гідрованих 2-алкілтіохінолінів, 2-алкілтіопіридинів, тієно[2,3-*b*]хінолінів, тієно[2,3-*b*]піридинів та 11-(3-метилтієн-2-іл)-4-оксо-2-спіроциклогексан-1,2,3,4,7,8,9,10-октагідро-піримідо[4',5':4,5]тієно[2,3-*b*]хіноліну.

РЕЗЮМЕ

Конденсацией *gem*-циклопентан(циклогексан)дитиолов с арил(гетерил)метиленицианоацетамидами получены 4-арил(гетерил)-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-2(1*H*)-тионы и 4-гетерил-3-циано-6,7-дигидро-5*H*-[1]пириндин-2(1*H*)-тионы, использованные в синтезе замещенных частично гидрированных 2-алкилтиохинолинов, 2-алкилтиопириндинов, тиено[2,3-*b*]хинолинов, тиено[2,3-*b*]пириндинов и 11-(3-метилтиен-2-ил)-4-оксо-2-спироциклогексан-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидропиримидо[4',5':4,5]тиено[2,3-*b*]хинолина.

SUMMARY

4-Aryl(hetaryl)-3-cyano-5,6,7,8-tetrahydroquinoline-2(1*H*)-thiones and 3-cyano-4-hetaryl-6,7-dihydro-5*H*-[1]pyridine-2(1*H*)-thiones were prepared by the condensation of *gem*-cyclopentane(cyclohexane)dithiols with aryl(hetaryl)methylenecyanothioacetamides. The resulting compounds were used in the synthesis of substituted partially hydrogenated 2-alkylthioquinolines, 2-alkylthiopyridines, thieno[2,3-*b*]quinolines, thieno[2,3-*b*]pyridines and 11-(3-methylthien-2-yl)-4-oxo-2-spirocyclohexane-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro[4',5':4,5]-thieno[2,3-*b*]quinoline.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пат. 579,968 (1994). ЕР // С.А. - 1994. - V. 121. - №21. - 255665e.
2. Заявка 2781218 (2000). Франция // РЖХим. - 2000. - 16-19О.80П.
3. Заявка 3406392 (1986). ФРГ // РЖХим. - 1986. - 13О94П.
4. Украинец Н. В., Таран С. Г., Горохова О. В., Марусенко Н. А., Туров А. В. 4-Оксихинолоны-2. 32. Синтез и антипиреоидная активность тиоаналогов 1*H*-2-оксо-3-(бензимидазол-2-ил)-4-гидроксихинолина // Химия гетероц. соед. . - 1997. - №5. - С. 692-696.
5. Пат. 4652564 (1987). США // РЖХим. - 1988. - 1О125П.
6. Abdel-Latif F. F., Shaker R. M. Ternary condensation of aldehydes with activated nitriles and cycloalkanones // J. Chem. Res. Synop. - 1995. - №4. - P. 146,147.
7. Шаранин Ю. А., Литвинов В. П., Шестопалов А. М., Нестеров В. Н., Стручков Ю. Т., Шкловер В. Е., Промоненков В. К., Мортиков В. Ю. Структура 4-амино-6-фенил-5-циано-2-циклогексанспиро-1,3-дитиа-4-циклогексена и его рециклизация в 5,6-тетраметил-4-фенил-3-циано-2(1*H*)-пиридинтион // - 1985. - Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1985. - №8. - С. 1768-1774.
8. Дяченко В. Д., Литвинов В. П. Одностадийный синтез 2-алкилтио(селено)-4-гетарил-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохинолинов // Химия гетероц. соед. . - 1997. - №10. - С. 1384-1390.
9. Дяченко В. Д. Кросс-рециклизация замещенных 4*H*-халькогенопиранов // Тез. докл. Междунар. конф. «Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений. Азотсодержащие гетероциклы». Т. 2. - М. - 2006. - С. 112.
10. Дяченко В. Д. Алифатические альдегиды в многокомпонентном синтезе 4-алкилзамещенных частично гидрированных хинолинов, конденсированных 4*H*-пиранов и 2-амино-5-метил-4-этилизифталонитрила // Журн. орган. химии. - 2006. - Т. 42. - Вып. 4. - С. 585-593.
11. Литвинов В. П., Промоненков В. К., Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М. 3-Циано-2(1*H*)-пиридинтионы и -селеноны // Итоги науки и техники. Органическая химия. Т. 17. - М.: ВИНТИ. - 1989. - С. 72-157.
12. Litvinov V. P., Rodinovskaya L. A., Shararin Yu. A., Shestopalov A. M., Senning A. Advances in the chemistry of 3-cyanopyridin-2(1*H*)-ones, -thiones, and -selenones // Sulfur Report. - 1992. - V. 13. - № 1. - P. 1-155.
13. Дяченко В. Д. Автореф. дис. ... докт. хим наук. М., 1998. - 48с.
14. Дяченко В. Д. Синтез и алкилирование 4-[4-гидрокси(метокси)фенил]-3-циано-6,7-дигидро-5*H*-[1]пириндин-2(1*H*)-тионов // Укр. хим. журнал. - 2006. - Т. 72, № 2. - С. 116-120.
15. Bakhite E. A. Convenient heterocyclization reactions with 2-functionalized 3-amino-4-aryl-5,6,7,8-tetrahydrothieno[2,3-*b*]quinolines: synthesis of new thienoquinolines, pyridothienoquinolines, pyranothienoquinolines and pyrimidothienoquinolines // J. Chem. Res. Synop. - 2000. - N.11. - P. 500-510.
16. Заикин В. Г., Варламов А. В., Микая А. И., Простаков Н. С. Основы масс-спектрометрии органических соединений. М.: МАИК «Наука»/Интерпериодика, 2001. - 286 с.
17. Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Шестопалов А. М., Новый синтез замещенных пириндин-2(1*H*)-тионов и гетероциклических соединений на их основе // Журн. орг. химии. - 1982. - Т. 18. - Вып. 9. - С. 2003-2005.

Поступило до редакції 17.05.2007 р.