

растворителя упаривали. Полученный продукт подкисляли разбавленной уксусной кислотой, фильтровали, промывали водой, кристаллизовали из метанола или смеси метанол/этилацетат, сушили. Выход 70—73 %.

Ацилгидразоны VI и VIII. К 0.001 моль альдегида I a, b в 5—8 мл *n*-бутанола или изопропанола добавляли 0.001 моль гидразида кислоты V и VII соответственно и кипятили с обратным холодильником в течение 4—5 ч. Реакционную смесь охлаждали, фильтровали, кристаллизовали из изопропанола или смеси изопропанол/диметилформамид. Выход 68—82 %.

3-Хлор-1-(4-хлорфенил)изохинолин-4-карбальдегид гидразона IX. К раствору 5 ммоль альдегида I a в изопропаноле добавляли 5 ммоль гидразингидрата и кипятили в течение 2—4 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ. Реакционную смесь охлаждали. Осадок отфильтровывали, сушили и кристаллизовали из изопропанола. Выход 88 %.

3-Хлор-1-(4-хлорфенил)изохинолин-4-карбальдегид оксима X. К раствору 5 ммоль альдегида I a в диметилформамиде добавляли 5 ммоль гидроксилламин гидрохлорида и нагревали на водяной бане в течение 2—4 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ. Реакционную смесь охлаждали. Осадок отфильтровывали, сушили. Выход 86 %.

РЕЗЮМЕ. Вивчено взаємодію 1-арил-3-хлороізохінолін-4-карбальдегіду з С- та N-нуклеофілами (гетарил-ацетонітрами, динітрилом малонової кислоти, етиловим естером ціаноцтової кислоти, гідразином, гідроксилламіном, гідрозидами карбонових кислот) та показано, що реакції проходять по карбонільній групі. В умовах реакції циклоконденсації синтезовано 4-оксотет-

рагідропіримідини. За допомогою ЯМР ¹H спектроскопії вивчено ізомерний склад ацилгидразонів, синтезованих з 1-арил-3-хлороізохінолін-4-карбальдегідів та гідрозидів карбонових кислот. Показано, що на ізомерний склад отриманих ацилгидразонів переважно впливає структура вихідного альдегіду.

SUMMARY. Interaction of 1-aryl-3-chloroisoquinoline-4-carbaldehydes with C- and N-nucleophiles (hetaryl-acetonitriles, malononitrile, ethyl cyanoacetate, hydrazine, hydroxylamine and hydrazides of carboxylic acids) was studied. This reactions lead to the products by the formyl group. Also, it is obtained 4-oxotetrahydropyrimidines by the cyclocondensation reaction. It has been studied isomeric ratio of acylhydrazones by means of NMR ¹H spectroscopy. It is proved, that this ratio is mainly influenced by the structure of starting aldehyde.

1. Хилія О.В., Воловченко Т.А., Туров А.В., Воловченко Ю.М. // Укр. хім. журн. -2003. -№ 7. -С. 55—60.
2. Хилія О.В., Воловченко Т.А., Туров А.В., Воловченко Ю.М. // Хімія гетероцикл. соединений. -2004. -№ 8. -С. 1226—1232.
3. Хилія О.В., Воловченко Т.А., Воловченко Ю.М. // Там же. -2006. -№ 10. -С. 1520—1533.
4. Bartmann W., Konz E., Ruger W. // Synthesis. -1988. -P. 680.
5. Bartmann W., Konz E., Ruger W. // Heterocycles. -1989. -29, № 4. -P. 707—718.
6. Воловченко Т.А., Тарасов А.В., Воловченко Ю.М. // Укр. хім. журн. -2006. -72, № 8. -С. 108—110.
7. Воловченко Т.А., Тарасов А.В., Воловченко Ю.М. // Там же. -2007. -73, № 5. -С. 45—49.
8. Elgemeie G.H., Fathy N.M. // J. Chem. Eng. Data. -1988. -33. -P. 218—219.
9. Воловченко Т.А., Туров О.О., Воловченко Ю.М. // Доп. НАН України. -2004. -№ 7. -С. 136—141.
10. Туров О.В., Воловченко Т.А., Туров О.О., Воловченко Ю.М. // Журн. орган. та фармац. хімії. -2006. -4, вип. 2. -С. 30—36.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 24.03.2008

УДК 547.831.88

В.Д. Дяченко

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В СИНТЕЗЕ 4-АРИЛ-3-ЦИАНО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИН-2-(1H)-ТИОНОВ

Конденсацией 1-морфолино-1-циклогексена с цианотиоацетамидом и ароматическими альдегидами получены 4-арил-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-2(1H)-тионы, использованные в синтезе 2-алкилтио-4-арил-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохинолинов.

© В.Д. Дяченко, 2008

Среди производных 4-арил-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2-(1*H*)-тионов обнаружены вещества с фунгицидной [1] и бактерицидной [1—3] активностью. Методы синтеза этого класса органических соединений основаны на рециклизации 4-амино-6-арил-5-циано-2-циклогексанспиро-4-циклогексена [4—6], конденсации циклогексано-на с арилметиленицианоацетамидами [7, 8] и взаимодействии 2-арилметиленициклогексанонов с цианоацетамидом [9].

В развитие исследований халькогензамещенных азотсодержащих гетероциклов методом трехкомпонентной конденсации [10—12] нами изучено взаимодействие цианоацетамида I с ароматическими альдегидами II а–в и 1-морфолино-1-циклогексеном III. Установлено, что данная конденсация протекает в абсолютном этаноле при 20

°С в присутствии морфолина с образованием 4-арил-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2-(1*H*)-тионов IV а–в. Путь реакции включает, по-видимому, возникновение интермедиата IV как результат реакции Кневенегеля. Затем происходит алкилирование алкена IV енамином циклогексано-на III по Сторку [13, 14], что приводит к соответствующему аддукту V. Последний вследствие неустойчивости в условиях реакции подвергается внутримолекулярному переаминированию, приводящему к образованию гетероциклической системы VI, которая окисляется, вероятно, кислородом воздуха до 4-арил-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2-(1*H*)-тионов IV а–в.

Строение соединений IV а–в подтверждено спектральными характеристиками (см. экспериментальную часть) и алкилированием их алкил-

Т а б л и ц а 1

Выход, температуры плавления и данные элементного анализа синтезированных соединений VIII а–ц

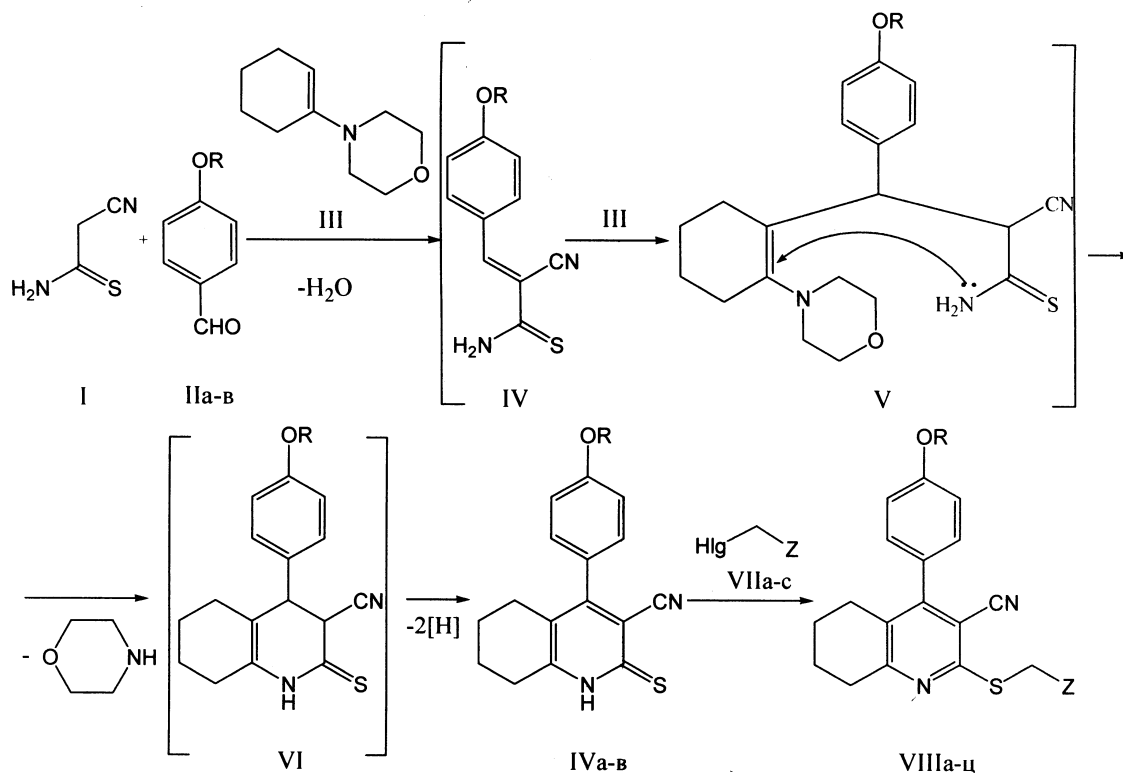
Соединение	Выход, %	$T_{пл}$, °С (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
VIII а	69	158–160 (AcOH)	73.70	5.31	5.22	$C_{32}H_{28}N_2O_3S$	73.82	5.42	5.38
б	77	149–151 (AcOH)	76.76	6.14	4.98	$C_{35}H_{34}N_2O_2S$	76.89	6.27	5.12
в	80	188–190 (AcOH)	77.41	6.19	4.78	$C_{37}H_{36}N_2O_2S$	77.59	6.34	4.89
г	65	176–178 (BuOH)	75.19	6.14	6.65	$C_{26}H_{26}N_2OS$	75.33	6.32	6.76
д	74	179–182 (BuOH)	71.09	4.94	5.19	$C_{31}H_{26}N_2O_4S$	71.25	5.02	5.36
е	90	180–182 (BuOH)	69.80	5.28	9.61	$C_{25}H_{23}N_3O_2S$	69.91	5.40	9.78
ж	75	154–156 (AcOH)	74.39	5.66	7.14	$C_{24}H_{22}N_2OS$	74.58	5.74	7.25
з	70	143–145 (<i>i</i> -PrOH)	66.50	5.91	6.97	$C_{22}H_{24}N_2O_3S$	66.64	6.10	7.07
и	67	146–147 (EtOH)	72.73	5.49	6.48	$C_{26}H_{24}N_2O_2S$	72.87	5.65	6.54
й	81	160–162 (AcOH)	70.33	5.47	9.31	$C_{26}H_{25}N_3O_2S$	70.40	5.68	9.47
к	78	143–144 (EtOH)	74.41	5.66	7.08	$C_{24}H_{22}N_2OS$	74.58	5.74	7.25
л	79	206–208 (EtOH)	64.88	4.39	6.72	$C_{22}H_{18}N_2O_2S_2$	65.00	4.46	6.89
м	80	191–193 (MeOH)	64.29	5.01	7.76	$C_{19}H_{18}N_2O_3S$	64.39	5.12	7.90
н	77	203–205 (PrOH)	65.83	5.72	7.19	$C_{21}H_{22}N_2O_3S$	65.95	5.80	7.32
о	81	156–157 (EtOH)	65.02	5.33	7.48	$C_{20}H_{20}N_2O_3S$	65.20	5.47	7.60
п	84	183–185 (<i>i</i> -PrOH)	65.84	5.69	7.09	$C_{21}H_{22}N_2O_3S$	65.95	5.80	7.32
р	72	219–221 (AcOH)	66.17	4.28	6.32	$C_{24}H_{19}ClN_2O_2S$	66.28	4.40	6.44
с	70	191–193 (AcOH)	74.02	5.23	7.44	$C_{23}H_{20}N_2OS$	74.16	5.41	7.52
т	69	158–160 (AcOH)	69.68	4.99	6.37	$C_{25}H_{22}N_2O_3S$	69.75	5.15	6.51
у	85	233–235 (BuOH)	75.49	4.93	5.70	$C_{30}H_{24}N_2O_2S$	75.61	5.08	5.88
ф	73	224–225 (BuOH)	63.64	4.89	12.12	$C_{18}H_{17}N_3O_2S$	63.70	5.05	12.38
х	82	214–216 (AcOH)	71.87	4.90	6.84	$C_{24}H_{20}N_2O_2S$	71.98	5.03	6.99
ц	76	210–212 (AcOH)	68.70	5.32	9.35	$C_{17}H_{16}N_2OS$	68.89	5.44	9.45

галогенидами VII, которое привело к образованию соответствующих тиоэфиров VIII а-ц (табл. 1,2; схема).

Характерным для ИК-спектров соединений VIII является наличие полос поглощения валентных колебаний сопряженной цианогруппы в области $2217\text{--}2226\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H тиоэфиров VIII помимо сигналов протонов ароматических заместителей в соответствующих областях δ (табл. 2) наблюдаются сигналы протонов тетраметиленового фрагмента частично гидрированного хинолинового ядра при $\delta 1.56\text{--}2.99$ м.д., а также сигнал протонов группы SCH_2 в виде синглета

при $\delta 2.57\text{--}4.85$ м.д., что характерно для такого класса соединений [15].

Температуры плавления синтезированных соединений определяли на блоке Кофлера. Масс-спектры регистрировали на приборах Kratos MS-890 (70 эВ) с применением прямого ввода вещества в ионный источник (соединения IV а, VIII з-к) и Chrommas GC/MS-Hewlett-Packard 9890/5972, колонка HP-5 MS (70 эВ) в растворе CH_2Cl_2 (соединение VIII ф). Спектры ЯМР ^1H растворов соединений в $\text{DMSO-}d_6$ получали на приборах Bruker WP-100SY (100 МГц) (соединения IV б,в, VIII ж,л-о), Bruker AM-300 (300.13 МГц) (соединения



II, IV а: R = Me; II, IV б: R = H; II, IV в: R = CH_2Ph ;

VII а: Hlg = Cl, Z = COOCH_2Ph ; VII б: Hlg = Br, Z = 4-Bu $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$; VII в: Hlg = Br, Z = 4-циклогексил- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$; VII г: Hlg = Br, Z = Et; VII д: Hlg = Br, Z = 3,4-(HO) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}$; VII е: Hlg = Cl, Z = CONH_2 ; VII ж: Hlg = I, Z = H; VII з: Hlg = Cl, Z = $\text{COOCH}(\text{Me})_2$; VII и: Hlg = Br, Z = 4-Me $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$; VII й: Hlg = Cl, Z = 2-Me $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO}$; VII к: Hlg = Cl, Z = Ph; VII л: Hlg = Br, Z = 2-теноил; VII м: Hlg = Cl, Z = COOMe ; VII н: Hlg = Cl, Z = COOEt ; VII о: Hlg = Cl, Z = COOPr ; VII п: Hlg = Br, Z = PhCO; VII р: Hlg = Br, Z = 4-Cl $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$; VII с: Hlg = Br, Z = 4-Ph $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$;

VIII а: R = CH_2Ph , Z = COOCH_2Ph ; VIII б: R = CH_2Ph , Z = 4-Bu $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$; VIII в: R = CH_2Ph , Z = 4-циклогексил- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$; VIII г: R = CH_2Ph , Z = Et; VIII д: R = CH_2Ph , Z = 3,4-(HO) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}$; VIII е: R = CH_2Ph , Z = CONH_2 ; VIII ж: R = CH_2Ph , Z = H; VIII з: R = Me, Z = $\text{COOCH}(\text{Me})_2$; VIII и: R = Me, Z = 4-Me $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$; VIII й: R = Me, Z = 2-Me $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO}$; VIII к: R = Me, Z = Ph; VIII л: R = H, Z = 2-теноил; VIII м: R = H, Z = COOMe ; VIII н: R = H, Z = COOPr ; VIII о: R = H, Z = COOEt ; VIII п: R = H, Z = $\text{COOCH}(\text{Me})_2$; VIII р: R = H, Z = 4-Cl $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$; VIII с: R = H, Z = Ph; VIII т: R = H, Z = COOCH_2Ph ; VIII у: R = H, Z = 4-Ph $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$; VIII ф: R = H, Z = CONH_2 ; VIII х: R = H, Z = PhCO; VIII ц: R = Z = H.

Т а б л и ц а 2

Спектральные характеристики синтезированных соединений VIII а–ц

Соединение	ИК-спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., КССВ (J , Гц)				
		SCH_2 , с	C^8H_2 , т	C^5H_2 , т	C^7H_2 , C^8H_2 , м	Другие сигналы
VIII а	2224 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1733 ($\text{C}=\text{O}$)	4.11	2.71, $J=6.47$	2.42, $J=5.54$	1.79, 1.63	7.49 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.02$); 7.38 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=6.94$); 7.31 (7H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.23 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.55$); 7.12 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.55$); 5.12 (4H, с, $2\text{CH}_2\text{O}$)
б	2221 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1699 ($\text{C}=\text{O}$)	4.72	2.62, $J=6.51$	2.39, $J=6.14$	1.73, 1.58	7.99 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.48$); 7.32–7.51 (7H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.24 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.52$); 7.11 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.52$); 5.14 (2H, с, CH_2O); 2.71 (2H, т, CH_2 , $J=7.72$); 1.55 (2H, м, CH_2); 1.38 (2H, м, CH_2); 0.94 (3H, т, Me, $J=7.18$)
в	2222 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1704 ($\text{C}=\text{O}$)	4.82	2.64, $J=6.48$	2.41, $J=6.02$	1.72, 1.61	7.99 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.84$); 7.31–7.48 (7H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.25 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.75$); 7.12 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.75$); 5.12 (2H, с, CH_2O); 1.92 (4H, м, циклогексил); 1.22–1.53 (7H, м, циклогексил)
г	2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	3.21, т, $J=7.19$	2.92, $J=6.36$	2.41, $J=5.92$	1.88, 1.62	7.51 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.76$); 7.31–7.42 (3H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.22 (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.71$); 7.11 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.71$); 5.15 (2H, с, CH_2O); 1.74 (2H, м, CH_2); 1.05 (3H, т, Me, $J=7.14$)
д	3418 (OH), 2218 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1691 ($\text{C}=\text{O}$)	4.62	2.78, $J=6.19$	2.42, $J=5.89$	1.81, 1.66	9.52 (1H, ш.с, OH); 9.04 (1H, ш.с, OH); 7.31–7.52 (6H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.25 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.77$); 7.13 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.77$); 6.82 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.09$); 5.19 (2H, с, CH_2O)
е	2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1682 (CONH_2)	3.91	2.82, $J=6.33$	2.38, $J=5.91$	1.76, 1.58	7.32–7.58 (7H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ и NH_2); 7.25 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.71$); 7.11 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.71$); 5.12 (2H, с, CH_2O)
ж	2222 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	2.62 (3H)	2.93, $J=6.18$	2.35, $J=5.86$	1.79, 1.62	7.35–7.56 (5H, м, Ph); 7.28 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.68$); 7.12 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.68$); 5.17 (2H, с, CH_2O)
з	2226 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1733 ($\text{C}=\text{O}$)	4.01	2.86, $J=6.22$	2.43, $J=5.99$	1.82, 1.67	7.26 (2H, д, $J=8.02$); 7.06 (2H, д, $J=8.02$); 4.94 (1H, м, OCH); 3.84 (3H, с, MeO); 1.23 (6H, д, 2Me, $J=5.02$)
и	2217 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1714 ($\text{C}=\text{O}$)	4.75	2.61, $J=6.13$	2.36, $J=5.87$	1.72, 1.63	7.96 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.72$); 7.37 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.72$); 7.25 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.08$); 7.06 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.08$); 3.84 (3H, с, MeO); 2.43 (3H, с, Me)
й	2228 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1678 (CONH)	4.19	2.91, $J=6.28$	2.41, $J=5.95$	1.83, 1.69	9.48 (1H, ш.с, NH); 7.41 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.19$); 7.28 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.02$); 7.18 (1H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.19$); 7.12 (1H, т, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.19$); 7.04 (3H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 3.82 (3H, с, MeO); 2.21 (3H, с, Me)

Соединение	ИК-спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., КССВ (J , Гц)				
		SCH_2 , с	C^8H_2 , т	C^5H_2 , т	C^7H_2 , C^6H_2 , т	Другие сигналы
VIII к	2227 (C=N)	4.49	2.98, $J=6.17$	2.41, $J=5.88$	1.86, 1.67	7.95 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.01$); 7.31 (2H, т, $J=7.01$); 7.42 (3H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.06 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.04$); 3.83 (3H, с, Me)
л	3402 (OH), 2222 (C=N), 1695 (C=O)	4.72	2.48, $J=6.11$	2.31, $J=5.97$	1.72, 1.56	9.83 (1H, ш.с, OH); 8.18 (1H, д, H^5 тиенил, $J=3.72$); 8.08 (1H, д, H^3 тиенил, $J=4.55$); 7.33 (1H, д.д, H^4 тиенил, $J=5.87$); 7.15 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.49$); 6.87 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.49$)
м	3417 (OH), 2220 (C=N), 1731 (C=O)	4.07	2.82, $J=6.23$	2.37, $J=6.02$	1.77, 1.62	9.82 (1H, ш.с, OH); 7.16 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.54$); 6.89 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.54$); 3.67 (3H, с, Me)
н	3402 (OH), 2219 (C=N), 1728 (C=O)	4.09	2.84, $J=6.32$	2.39, $J=5.97$	1.79, 1.63	9.82 (1H, ш.с, OH); 7.17 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.52$); 6.87 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.52$); 4.04 (2H, т, OCH_2 , $J=6.72$); 1.41 (2H, м, CH_2); 0.87 (3H, т, Me, $J=7.34$)
о	3444 (OH), 2225 (C=N), 1733 (C=O)	4.05	2.81, $J=6.28$	2.38, $J=5.93$	1.81, 1.65	9.83 (1H, ш.с, OH); 7.15 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.49$); 6.87 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.49$); 4.11 (2H, к, CH_2O , $J=4.15$); 1.20 (3H, т, Me, $J=4.15$)
п	3400 (OH), 2222 (C=N), 1735 (C=O)	3.99	2.88, $J=6.35$	2.42, $J=5.99$	1.85, 1.69	9.61 (1H, ш.с, OH); 7.11 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.55$); 6.89 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.55$); 4.98 (1H, м, OCH); 1.23 (6H, д, 2Me, $J=5.01$)
р	3417 (OH), 2217 (C=N), 1698 (C=O)	4.71	2.61, $J=6.19$	2.41, $J=5.87$	1.78, 1.62	9.62 (1H, ш.с, OH); 8.09 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.58$); 7.57 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.58$); 7.09 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.51$); 6.89 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.51$)
с	3410 (OH), 2219 (C=N)	4.49	2.99, $J=6.08$	2.42, $J=5.79$	1.89, 1.72	9.59 (1H, ш.с, OH); 7.43 (2H, д, Ph, $J=7.01$); 7.19–7.33 (3H, м, Ph); 7.07 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.62$); 6.89 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.62$)
т	3432 (OH), 2228 (C=N), 1723 (C=O)	4.09	2.72, $J=6.12$	2.41, $J=5.82$	1.79, 1.66	9.61 (1H, ш.с, OH); 7.32 (5H, с, Ph); 7.09 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.49$); 6.89 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.49$); 5.18 (2H, с, OCH_2)
у	3422 (OH), 2225 (C=N), 1694 (C=O)	4.85	2.56, $J=6.21$	2.33, $J=5.94$	1.81, 1.62	9.83 (1H, ш.с, OH); 8.17 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.95$); 7.87 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=7.95$); 7.71 (2H, д, Ph, $J=7.04$); 7.39–7.62 (3H, м, Ph); 7.15 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.56$); 6.87 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.56$)
ф	3424 (OH), 2220 (C=N), 1684 (CONH ₂)	3.92	2.88, $J=6.13$	2.37, $J=6.01$	1.79, 1.63	9.85 (1H, ш.с, OH); 9.59 (1H, ш.с, NH ₂); 7.21 (1H, ш.с, NH ₂); 7.12 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.48$); 6.88 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.48$)
х	3444 (OH), 2222 (C=N), 1695 (C=O)	4.75	2.58, $J=6.02$	2.34, $J=5.87$	1.74, 1.56	9.71 (1H, ш.с, OH); 8.05 (2H, д, Ph, $J=7.08$); 7.66 (1H, т, Ph, $J=6.94$); 7.51 (2H, т, Ph, $J=6.94$); 7.12 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.52$); 6.84 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.52$)
ц	3398 (OH), 2220 (C=N)	2.57 (3H)	2.91, $J=6.22$	2.38, $J=6.04$	1.81, 1.63	9.93 (1H, ш.с, OH); 7.12 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.55$); 6.87 (2H, д, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8.55$)

VIII а–е, п–у), Varian Mercury-400 (400.397 МГц) (соединения VIII ф–ц) и Bruker DRX-500 (500.13 МГц) (соединения IV а, VIII з–к). Чистоту полученных соединений определяли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент — смесь ацетон–гексан (3:5), проявители — пары иода и УФ-облучение. Константы, данные элементного анализа и спектральные характеристики синтезированных соединений VIII а–ц приведены в табл. 1, 2.

4-(4-Метоксифенил)-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1H)-тион (IV а). К перемешиваемой смеси 1 г (10 ммоль) цианотиоацетамида I и 1.22 мл (10 ммоль) 4-метоксибензальдегида VI а в 15 мл абсолютного этанола при 20 °С прибавляли 1 каплю морфолина и перемешивали в течение 20 мин до начала образования осадка соединения IV. Затем к перемешиваемой реакционной смеси прибавляли 1.64 мл (10 ммоль) енамина III, что привело к образованию гомогенной фазы раствора, перемешивали 3 ч и оставляли на сутки. Далее в перемешиваемую смесь прикапывали 10%-ю соляную кислоту до pH≈5 и оставляли на 48 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали этанолом и гексаном. Выход 2.4 г (82 %), желтый порошок, т.пл. 264–268 °С (AcOH), лит. [9] — 262–273 °С. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 298 $[M+2]^+$ (4), 297 $[M+1]^+$ (13), 296 $[M]^+$ (100), 295 $[M-1]^+$ (78), 281 (12), 265 (23), 149 (8), 77 (5), 60 (7), 44 (21), 36 (11).

4-(4-Гидроксифенил)-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1H)-тион (IV б) получали аналогично соединению IV а при соответствующем использовании 4-гидроксибензальдегида II б. Выход 1.9 г (66 %), желтый порошок, т.пл. 288–292 °С, разл., (AcOH). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3580 (ОН), 2224 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 13.68 (1H, ш.с., NH); 9.84 (1H, ш.с., ОН); 7.21 и 7.02 (по 2H, оба д, $N_{\text{аром}}$, $J=8.53$); 2.79 (2H, т, C^8H_2 , $J=6.46$); 2.17 (2H, т, C^5H_2 , $J=6.32$); 1.77 (2H, м, C^7H_2); 1.58 (2H, м, C^6H_2).

Найдено, %: С 67.88; Н 4.92; N 9.84. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NOS}$. Вычислено, %: С 68.06; Н 5.00; N 9.92.

4-(4-Бензилоксифенил)-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1H)-тион (IV в) получали аналогично соединению IV а при соответствующем использовании 4-бензилоксибензальдегида II в. Выход 2.8 г (75 %), желтый порошок, т.пл. 293–295 °С (DMF). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 13.79 (1H, ш.с., NH); 7.11–7.62 (9H, м, $N_{\text{аром}}$); 5.16 (2H, с, OCH_2); 2.78 (2H, т, C^8H_2 , $J=6.41$); 2.13 (2H, т, C^5H_2 , $J=5.83$); 1.42–1.84 (4H, м, 2CH_2).

Найдено, %: С 74.04; Н 5.29; N 7.43. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}$

N_2OS . Вычислено, %: С 74.16; Н 5.41; N 7.52.

4-Арил-2-Z-метилтио-3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолины (VIII а–ц). К перемешиваемому раствору 10 ммоль соединения VIII последовательно прибавляли 5.6 мл (10 ммоль) 10 %-го водного раствора KOH и 10 ммоль алкилирующего реагента VII, перемешивали 3 ч и разбавляли равным объемом воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом и гексаном.

Масс-спектр соединений:

VIII з, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 397 $[M+1]^+$ (5), 396 $[M]^+$ (16), 395 $[M-1]^+$ (20), 309 (100), 295 (11), 165 (7), 152 (14), 77 (8), 43 (68);

VIII и, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 430 $[M+2]^+$ (3), 429 $[M+1]^+$ (4), 428 $[M]^+$ (10), 309 (56), 119 (100), 91 (28), 77 (4), 65 (6), 39 (3);

VIII й, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 443 $[M]^+$ (7), 337 (92), 309 (100), 295 (32), 251 (8), 139 (36), 119 (10), 106 (24), 91 (14), 77 (11), 65 (4);

VIII к, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 387 $[M+1]^+$ (9), 386 $[M]^+$ (30), 385 $[M-1]^+$ (33), 371 (11), 353 (19), 309 (8), 121 (9), 91 $[\text{PhCH}_2]^+$ (100), 77 $[\text{Ph}]^+$ (4), 65 (17), 39 (3);

VIII ф, m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 341 $[M+2]^+$ (21), 340 $[M+1]^+$ (100), 323 $[M-\text{NH}_3]^+$ (10).

РЕЗЮМЕ. Конденсацією 1-морфоліно-1-циклогексену з ціанотиоацетамідом та ароматичними альдегідами одержані 4-арил-3-ціано-5,6,7,8-тетрагідрохіолін-2-(1H)-тіони, використані в синтезі 2-алкілтіо-4-арил-3-ціано-5,6,7,8-тетрагідрохіолінів.

SUMMARY. The condensation of 1-morpholino-1-cyclohexene with cyanothioacetamide and aromatic aldehydes leads to 4-aryl-3-cyano-5,6,7,8-tetrahydroquinoline-2-(1H)-thiones. The latter were used in the synthesis of 2-alkylthio-4-aryl-3-cyano-5,6,7,8-tetrahydroquinolines.

1. Geies A.A., Bakhite E.A., El-Kashef H.S. // Pharmazie. -1998. -53, № 10. -P. 686–690.
2. Awad M.A.I., Abdel-Rahman A.E., Bakhite E.A. // Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Elem. -1991. -57, № 3–4. -P. 293–301.
3. Awad M.A.I., Abdel-Rahman A.E., Bakhite E.A. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. -1991. -56, № 8. -P. 1749–1760.
4. Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М., Промоненков В.К. и др. // Журн. орган. химии. -1984. -20, вып. 7. -С. 1539–1553.
5. Шаранин Ю.А., Литвинов В.П., Шестопалов А.М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. -1985, № 8. -С. 1768–1774.
6. Шаранин Ю.А., Промоненков В.К., Шестопалов А.М. // Журн. орган. химии. -1982. -18, вып. 8. -С.1782–1783.

7. Elgemeie G.E.H., Alnaimi I.S., Gawad M.A. // J. Chem. Res. Miniprint. -1995. -№ 2. -P. 0424—0433.
8. Elnagdi M.H., Abdelrazek F.M., Ibrahim N.S. et al. // Tetrahedron. -1989. -45, № 11. -P. 3597—3604.
9. Viewed H., Leistner S., Wagner G. // Pharmazie. -1988. -43, № 5. -S. 358—359.
10. Дяченко В.Д. // Химия гетероцикл. соединений. -2005. -№ 8. -С. 1180—1183.
11. Дяченко В.Д., Чернега А.Н. // Там же. -2005. -№ 7. -С. 1053—1059.
12. Дяченко В.Д. // Журн. общ. химии. -2006. -76, вып. 2. -С. 299—308.
13. Stork G., Yandesman H.K. // J. Amer. Chem. Soc. -1956. -78, № 19. -P. 5128—5129.
14. Stork G., Brizzolara A., Landesman H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1963. -85, № 2. -P. 207—222.
15. Дяченко В.Д. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 2. -С. 116—120.

Национальный педагогический университет
им. Тараса Шевченко, Луганск

Поступила 27.09.2007

УДК 547.814.5:541.651

М.А. Кудинова, Д.А. Мельник, А.Д. Качковский, А.И. Толмачев

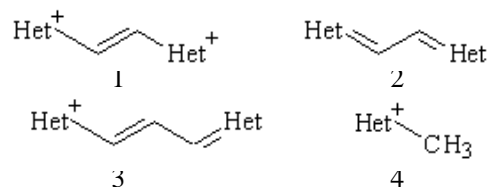
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ α,ω -ДИГЕТЕРИЛ-ЭТИЛЕНОВ НА ОСНОВЕ ФЛАВИЛИЯ

Синтезированы этилен-дикатионы, содержащие в качестве концевых групп остатки флавилия и его метокси-производных, а также соответствующие нейтральные полиены и катионные полиметиновые красители. С помощью спектральных и квантово-химических методов исследована природа полос поглощения. Показано, что переход от нейтральных молекул к полиметин-катионам и полиен-дикатионам сопровождается закономерным смещением энергетической щели вниз и уменьшением взаимодействия орбиталей донорных концевых остатков. В результате электронные переходы в дикатионах полиенов вырождены и имеют высокую энергию, в отличие от глубоководных катионов полиметиновых красителей. Из-за низкого расположения граничных орбиталей дикатионы этиленов наиболее чувствительны к влиянию донорной метоксигруппы.

Пирилоцианины, их аннелированные производные – флавилоцианины – и гетероаналоги синтезированы давно [1—3]. Детально исследованы их спектральные свойства и установлена природа полос поглощения [1—4]. Показано, что глубокое поглощение ионных полиметиновых красителей по сравнению с нейтральными α,ω -дигетерилзамещенными полиенами или полиметин-радикалами связано с появлением в энергетической щели уровня заряда (примесного или солитонного уровня) [5—7], в то время как, например, нейтральные радикалы цианиновых красителей поглощают значительно выше — в области 400—500 нм [8]. Также известно, что энергия первого электронного перехода, ответственного за окраску, у дикатион-полиенов с теми же концевыми гетероциклическими группами существенно выше, чем у полиметиновых красителей, подобно соответствующим полиенам в нейтральной формах [8, 9]. Такой экспериментальный факт обычно приписывается влиянию значительного чередования длин углерод-углеродных связей в хромофоре. Однако подроб-

ный анализ природы полос поглощения, особенно полос в коротковолновой области, связанных с переходами в высшие возбужденные состояния, не проводился.

В настоящей работе представлены результаты спектрального и квантово-химического исследования серии α,ω -дигетерил-полиенов с минимальной длиной полиметинового хромофора и с гетероостатками сравнительно большой эффективной длины. В качестве объектов были выбраны этилены в ионной (1 а-г) и нейтральной (2 а-г) формах. Кроме того, для сравнения проведено исследование монокатионов полиметиновых красителей с теми же концевыми группами (3 а-г), а также соответствующих солей (4 а-г).



Здесь Het^+ и Het представлены в виде:

© М.А. Кудинова, Д.А. Мельник, А.Д. Качковский, А.И. Толмачев, 2008