

ГАЛОГЕНОЦИКЛІЗАЦІЯ 2-АЛКЕНІЛ(АЛКІНІЛ)ТІО(СЕЛЕНО)-3-ФОРМІЛХІНОЛІНУ

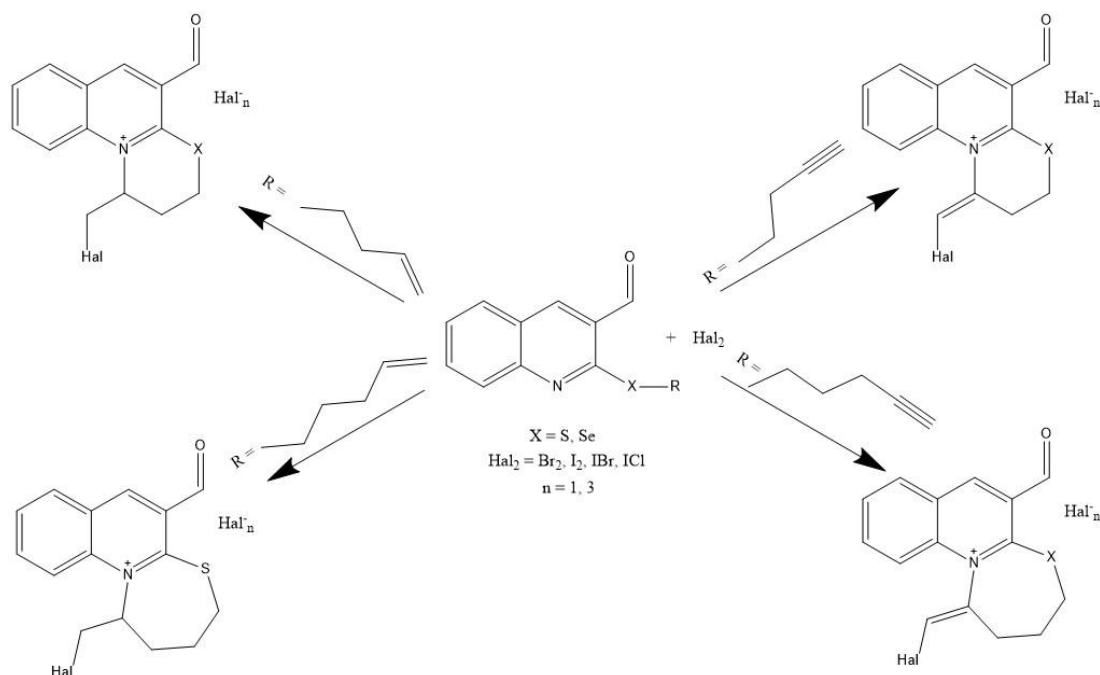
Сабо Т.Ш., Онисько М.Ю., Остапчук Є.М., Шишкіна С.В., Лендел В.Г.

Кафедра органічної хімії
e-mail: tiberii.sabo@uzhnu.edu.ua

Гетероциклічні сполуки добре відомі своїм широким спектром біологічних застосувань. Шести- та семичленні гетероцикли займають унікальне положення завдяки домінуючому фармакологічному застосуванню. Хіноліни та їх похідні, які представляють великий клас гетероциклів, широко зустрічаються в природних продуктах та лікарських препаратах, відіграють значну роль у медичній хімії. Велика кількість похідних хіноліну мають бактерицидні властивості, протималарійну антиалергенну та протизапальну активності. Тому, синтез нових поліциклічних галогеновмісних похідних хінолінів є актуальною проблемою.

Для вирішення поставленого завдання проведено синтез вихідних 2-алкілтіо(селено)хінолін-3-карбальдегідів. Реакції 3-формілхінолін-2-тіону(селенону) з алкілгалогенідами проводили в присутності калій карбонату в диметилформаміді. В результаті з високими виходами отримано 2-бутеніл(бутініл-, пентеніл-, пентініл-)тіо(селено)-3-формілхіноліни.

Галогеноциклізацію тіо- та селеноестерів хінолінкарбальдегіду проводили дією бром, йоду та гібридними галогенами –бромідом та хлоридом йоду. Встановлено, що галоциклізація тіо- та селеноестерів відбувається регіоселективно, а у випадку алкінільних тіоестерів і стереоселективно. Так, при галогенуванні 2-бутеніл(бутініл-)тіо(селено)хінолін-3-карбальдегідів відбувається ателювання тіа(селена)зинового циклу, а 2-пентеніл(пентініл-)тіо(селено)хінолін-3-карбальдегідів – тіа(селена)зепінового циклу. Слід зазначити, що полярність розчинника (дихлорометан, хлороформ, оцтова кислота) не впливає на регіо- та стереохімію процесу, хоча виходи продуктів відрізнялися. В результаті отримано солі халькогеназино(азепіно)хінолінію у вигляді три- та моногалогенідів, що підтверджено спектральними даними (ЯМР ^1H та ^{13}C) та елементним аналізом.



Регіохімія галогеноциклізації бутенільних тіоестерів підтверджена результатами рентгеноструктурних досліджень, де чітко вказано утворення моноброміду та трийодиду тіазинохінолінію (рис 1).

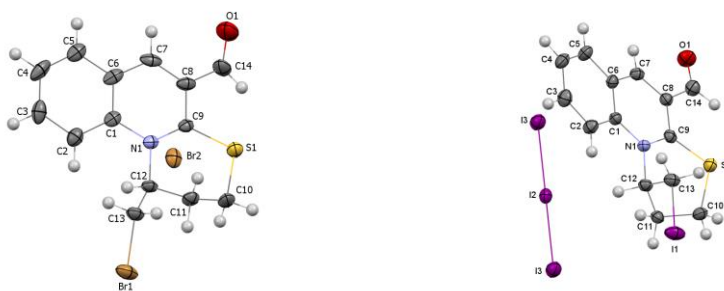


Рис. 1. Результати РСД моноброміду і трийодиду тіазінохінолінію

Підтвердженням стереоселективності процесу галоциклізації бутинільного тіоетеру хінолінкарбальдегіду є дані по експерименту ядерного ефекту Оверхаузера, що однозначно доводить утворення Е-ізомеру. На рис. 2. спостерігається кореляція протону бромометиліденової групи з ароматичним протоном положення 10 тіазінохінолінію [1].

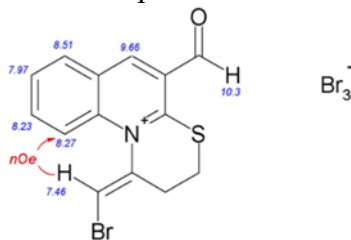


Рис. 2. Схема ЯЕО триброміду тіазінохінолінію

Отже, доведено, що при йодо- чи бром-індукованій електрофільній гетероциклізації алкенільних та алкінільних тіо(селено)етерів хінолінкарбальдегіду розмір анельованого до хіноліну циклу залежить від довжини алкілненасиченого замісника, але стереоселективність процесу зберігається.

Література

1. Sabo T., Ostapchuk E., Onysko M. Halogenocyclization of terminal 2-butyryl(pentyryl)thioquinoline-3-carbaldehyde. Journal of Chemistry and Technologies, 2024, 32(4), 874-879. Doi: 10.15421/jchemtech.v32i4.316454.