

УДК 547.831.88+547.316+ 547.789.1

Філак І.О., викл.; Онисько М.Ю., к.х.н., доц.; Лендєл В.Г., д.х.н., проф.

ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЯ ТЕТРАБРОМІДОМ СЕЛЕНУ 2-(3-МЕТИЛБУТ-2-ЕН-1-ІЛСЕЛЕНО)-ХІНОЛІНКАРБАЛЬДЕГІДУ

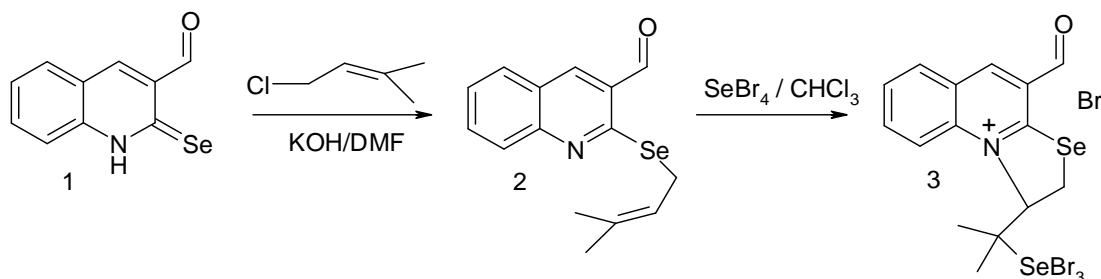
ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46
e-mail: muonyisko@list.ru.

Використання для електрофільної циклізації галогенідів селену відкриває нові синтетичні можливості, пов'язані з синтезом маловивчених та перспективних в біологічному відношенні селеновмісних гетероциклів.

В літературі описані реакції гетероциклізації ненасичених етерів та тіоетерів хіноліна [1-4], в результаті яких отримані гетероциклічні системи з окса(тіа)золінієвими та тіазольними циклами. В продовженні цих досліджень ми вибрали в якості модельної сполуки для гетероциклізації 2-(3-метилбут-2-ен-1-ілселено)хінолін-3-карбальдегід (2), який був одержаний алкілуванням 3-формілхінолін-2-селенону (1) 3-метилбут-2-ен-1-іл хлоридом в присутності луку в середовищі диметилформаміду. Даний алкіл-

галогенід використаний вперше для таких систем і дає можливість дослідити вплив двох метильних груп в алільному фрагменті на гетероциклізацію. Будову одержаного селеніду 2 підтверджено за допомогою спектрів ЯМР ^1H , а склад – елементним аналізом.

В якості електрофільного агенту для гетероциклізації був використаний тетрабромід селену. Селеногалогенування проводили в середовищі хлороформу з еквімолярними кількостями діоксиду селену, розчиненого в шестикратній кількості бромоводневої кислоти. В результаті був одержаний селеназоло[3,2-*a*]хінолінний бромід 3. Будова броміду 3 доведена спектрами ЯМР ^1H та ЯМР ^{13}C .



Про аелювання саме тіазолінового циклу свідчить в спектрі ПМР зсув сигналу метинових протонів біля онієвого центру в більш слабке поле на 0.8 м.ч. Характер прояву ендочікличної метиленової групи підтверджує гетероциклізацію. В спектрі ЯМР ^{13}C (рис. 1.) сигнал карбону метинової групи тіазолінового кільця проявляється при 77 м.ч., що характерно для карбону $\text{N}^+\text{-CH}$ угруповання. Утворення тіазолінового циклу добре корелюється з попередніми дослідженнями гетероциклізації алільного, металільного та ізопентенільного тіо(селено)етерів хінолін-3-карбальдегіду [2,3,5].

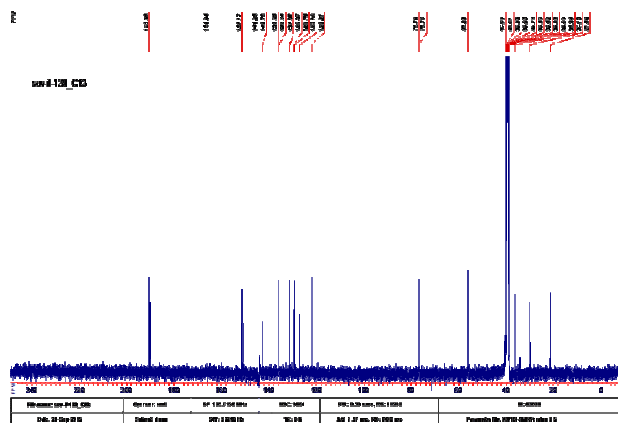


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C броміду 3.

Отже, халькогенгетероциклізація метилбутенільного селеноетеру хінолін-3-карбальдегіду приводить до утворення трициклічної ангулярної селеназолінохінолінієвої системи з екзоциклічним трибромоселеновим замісником. Дана поліселеновісна гетероциклічна сіль потенційно володіє високою біологічною властивістю.

Експериментальна частина

Спектри ЯМР виміряно на спектрометрі Mercury-400 з робочою частотою для протонів 400 МГц, а для ^{13}C – 100 МГц.

Селенон **1** одержано за методикою [6].

2-(3-метилбут-2-ен-1-ілселено)хінолін-3-карбальдегід **3**

До 0.0034 моль 3-формілхінолін-2-селенону, розчиненого в 15 мл диметилформаміду, додають 0.004 моль натрій гідроксиду в 3 мл води та 0.0041 моль 3-метилбут-2-ен-1-іл хлориду. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі 3 години і залишають на добу, осад фільтрують і перекристалізують із етанолу.

Вихід 72%. $T_{\text{топл}}$ 65-66°C.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 10.17 (s, 1H), 8.94 (s, 1H), 8.17 (d, 1H), 7.83 (m, 2H), 7.62 (t, 1H), 5.45 (m, 1H), 3.93 (d, 2H), 1.74 (s, 3H), 1.68 (s, 3H).

1-(1-бромо-1-метилетил)-1,2-дигідро-4-форміл[1,3]тіазоло[3,2-*a*]хіноліній трийодид **5**

До розчину 0,00033 моль селеніду **2** в 15 мл хлороформа додають при постійному перемішуванні розчин 0,00033 моль діоксиду селену, 0,002 моль бромоводню в 10 мл

хлороформу. Реакційну суміш перемішують 5 год та залишають на добу. Осад фільтрують, промивають хлороформом.

Вихід 67%. $T_{\text{топл}}$ 139-140°C.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 10.30 (s, 1H), 9.70 (s, 1H), 8.85 (d, 1H), 8.47 (t, 1H), 8.17 (t, 1H), 7.96 (d, 1H), 6.24 (m, 1H), 4.07 (m, 2H), 1.76 (s, 6H).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 21.5, 30.1, 36.3, 56.3, 76.4, 122.2, 127.1, 129.3, 131.4, 135.9, 142.8, 151.2, 164.8, 190.3.

Список використаних джерел

1. Ким Д.Г., Сашин А.В., Козловская В.А., Андреева И.Н. Взаимодействие 2-аллил-окси(тио)-4-метилхинолинов с галогенами. *Химия гетероцикл. соед.* 1996, 9, 1252-1254.
2. Onysko M.Yu., Lendel V.G. Haloheterocyclization of 2-allyl(propargyl)oxyquinoline-3-carbaldehydes. *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* 2007, 8, 1204-1208.
3. Onysko M.Yu., Lendel V.G. Haloheterocyclization of 2-methylallyl(propargyl)-thioquinoline-3-carbaldehydes. *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* 2009, 7, 1072-1075.
4. Ким Д.Г., Вершинина Е.А. О синтезе тиазоло[3,2-*a*]хинолиниевых систем. *Химия гетероцикл. соед.* 2010, 6, 951-952.
5. Філак І.О., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. Синтез та гетероциклізація 2-(3-метилбут-2-ен-1-ілтіо)-хінолінкарбальдегіду. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія.* 2014, 2(32), 33-34.
6. Raghavendra M., Halehatty S. Bhojya Naik, Bailure S. Sherigara. A Facile One-Pot Microwave-Induced Synthesis of Some Novel Selenolo[2,3-*b*]quinoline Derivatives under Solvent-Free Conditions. *Phosphorus, Sulfur and Silicon.* 2008, 183, 1501-1509.

Стаття надійшла до редакції: 15.09.2015.

HETEROCYCLIZATION OF 2-(3-METYL BUT-2-ENE-1-YLSELENO)QUINOLINCARBALDEHYDE BY SELENIUM TETRABROMIDE

Filak I.O., Onysko M.Yu., Lendel V.G.

Chalcogenhalogenation of quinolin-3-carbaldehyde methylbutenyle selenoether leads to formation of tricyclic angular selenoquinolinium system with exocyclic tribromoselenic fragment. This salt potentially can has high biological activity.