

УДК 547.825

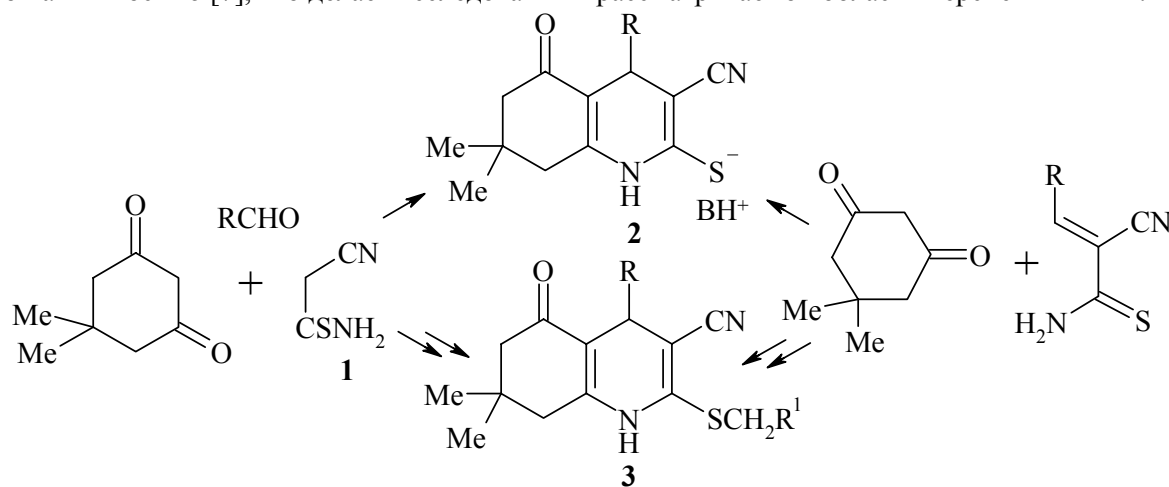
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА 2-[3-АМИНО-1-(4-МЕТИЛФЕНИЛ)-3-ТИОКСО-2-ЦИАНОПРОПИЛ]-3-ОКСОЦИКЛОГЕКС-1-ЕН-1-ОЛАТА N-МЕТИЛМОРФОЛИНИЯ

© 2010 В. В. Доценко

Реакцией *p*-толуилового альдегида, циантоацетамида, 1,3-циклогександиона и *N*-метилморфолина синтезирован стабильный аддукт Михаэля – 2-[3-амино-1-(4-метилфенил)-3-тиоксо-2-цианопропил]-3-оксоциклогекс-1-ен-1-олат *N*-метилморфолина, изучено его строение и превращения. Термическая циклизация аддукта приводит к 4-(4-метилфенил)-5-оксо-3-циано-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолин-2-тиолату *N*-метилморфолина, алкилированием которого получены соответствующие 2-алкилтио-4-(4-метилфенил)-5-оксо-3-циано-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолины и производное тиено[2,3-*b*]хинолина.

Ключевые слова: циантоацетамид, мультикомпонентная реакция, аддукт Михаэля, гексагидрохинолин, тиено[2,3-*b*]хинолин.

Известно, что производные хинолина обладают широчайшим спектром практически полезных свойств. Одним из наиболее удобных методов получения функциональных производных хинолина является мультикомпонентное взаимодействие циклических 1,3-дикетонных с альдегидами и 1,3-диэлектрофильными $C-C-N$ синтонами. В частности, мультикомпонентная конденсация димедона с ароматическими альдегидами и циантоацетамидом **1** (или взаимодействие димедона с арилметиленциантоацетамидами) в присутствии оснований приводят к образованию функционально замещенных гексагидрохинолин-2-тиолатов аммония **2**, либо, при обработке последних алкилгалогенидами *in situ* – к продуктам *S*-алкилирования **3** [1–6] (Схема 1). Тиолаты **2** являются прямыми аналогами соединений с противомикробной и антивирусной активностью [7], что делает исследования в рассматриваемой области перспективными.



В ходе этих реакций в отдельных случаях удается выделить интермедиаты – соответствующие аддукты Михаэля. Относительно строения последних в литературе нет единого мнения: так, первоначально им приписывали структуру 2-[3-амино-1-арил-3-тиоксо-2-цианопропил]-5,5-диметил-3-оксоциклогекс-1-ен-1-олатов аммония **4** [1, 2], однако позже, с помощью метода РСА, было показано, что в случае ($R = 4$ -хлорфенил) отрицательный заряд локализован на атоме серы и аддукт имеет строение 3-(2-гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-енил)-3-(4-хлорфенил)-2-цианопропионтиоимидата аммония **5** [3] (Рис. 1).

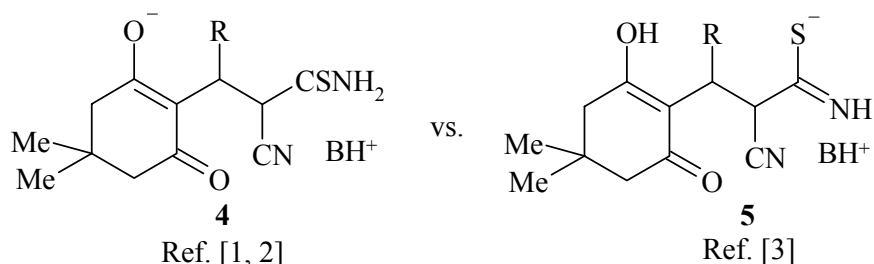


Рис. 1. Строение аддуктов Михаэля, полученных реакцией цианотиоацетамида, ароматических альдегидов и димедона.

Аналог димедона, 1,3-циклогександион – также ранее был успешно использован в синтезе производных 2-меркаптохинолина [8, 9]. Вместе с тем, аддукты Михаэля, подобные полученным на основе димедона тиоимидатам **5** [3] или циклогексенолатам **4** [1, 2], до сих пор не были выделены в свободном виде – возможно, в силу более высокой растворимости сравнительно с димедоновыми аналогами, а также из-за повышенной лабильности и склонности к легкой циклизации в производные гексагидрохинолина.

В настоящей работе описывается первый случай получения в свободном виде аддукта Михаэля – интермедиата взаимодействия альдегида, цианотиоацетамида **1** и 1,3-циклогександиона, а также рассмотрены спектральные характеристики полученного соединения и некоторые его превращения. Так, установлено, что мультикомпонентная конденсация *n*-толуальдегида, тиоамида **1**, 1,3-циклогександиона и *N*-метилморфолина в контролируемых условиях (этанол, ≤ 20 °С, строгая последовательность добавления реагентов) приводит к образованию аддукта Михаэля с выходом 63 % в виде белого аморфного порошка. В результате анализа спектральных данных полученное вещество было однозначно идентифицировано как смесь диастереомеров 2-[3-амино-1-(4-метилфенил)-3-тиоксо-2-цианопропил]-3-оксоциклогекс-1-ен-1-олата *N*-метилморфолиния (**6**) (Схема 2).

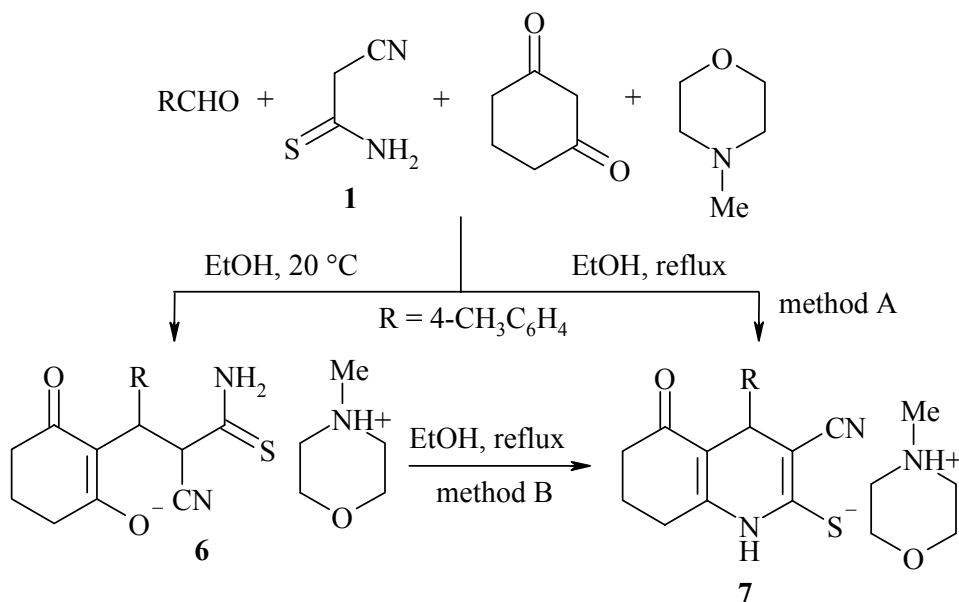


Схема 2.

Аддукт **6** в кристаллическом состоянии вполне стабилен, однако в растворе довольно быстро претерпевает внутримолекулярную циклизацию в хинолинтиолат **7**, особенно легко – при попытке растворения при нагревании. Проведение синтеза в кипящем этаноле сразу приводит к ожидаемому соединению **7** с выходом 61 % (метод А). Растворение аддукта **6** в кипящем этаноле также ведет к хинолинтиолату **7** (метод Б) (Схема 2).

В спектре ЯМР ^1H (200 МГц, ДМСО- d_6) аддукта **6** наблюдается удвоение сигналов протонов анионного компонента молекулы – $\text{CH}-\text{CH}$ фрагмента, ароматического заместителя и тиоамид-

ной группы, что указывает на неселективность присоединения по Михаэлю и образование смеси диастереомеров (в соотношении $\approx 1 : 4$) в ходе реакции. Следует отметить, что подобная картина также наблюдалась и в спектрах димедоновых аддуктов типа **4** [2]. Наличие двух дублетов для протонов этанового сегмента молекулы указывает на отсутствие дикетонной формы в циклогександионовом фрагменте. Для константы спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{CH}_{\text{Ar}}-\text{CH}_{\text{CN}}}$, имеющей одинаковое значение 11.8 Гц как для минорного, так и для основного изомеров, расчет по уравнению Карплуса–Конроя [10] дает величину двугранного угла $\varphi_{\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}} \approx 160^\circ$. Это однозначно свидетельствует в пользу анти-перипланарного расположения протонов в $\text{CH}-\text{CH}$ фрагментах изомеров молекулы **6** и хорошо согласуется с литературными данными [2, 11, 12].

Как упоминалось выше, аддукт **6** существует в виде смеси пар диастереомеров. В спектре ЯМР ^1H обнаруживаются сигналы протонов тиоамидной группы в виде двух уширенных пиков: протоны преобладающего изомера резонируют при δ 9.40 и 9.46 м.д., тогда как уширенные сигналы минорного изомера обнаруживаются в области δ 9.08 и 9.54 м.д. В последнем случае разница в химсдвигах $\Delta = 0.47$ м.д. объясняется наличием внутримолекулярной водородной связи между одним из протонов тиоамидной группы и атомом кислорода циклогександионового фрагмента, что позволяет соотносить сигналы и сделать вывод об абсолютной конфигурации основного и минорного стереоизомеров. Два хиральных центра C(1) и C(2) обуславливают возможность существования двух диастереомерных пар изомеров; для каждого из четырех возможных стереоизомеров аддукта **6** – 2-[(1*R*,2*S*)-3-амино-1-(4-метилфенил)-3-тиоксо-2-цианопропил]-3-оксоциклогекс-1-ен-1-олат *N*-метилморфолина (**6a**), (1*S*,2*R*)- (**6b**), (1*R*,2*R*)- (**6c**) и (1*S*,2*S*)-изомера (**6d**) – возможна конформация с анти-перипланарным расположением вицинальных протонов C(1)H–C(2)H (Рис. 2):

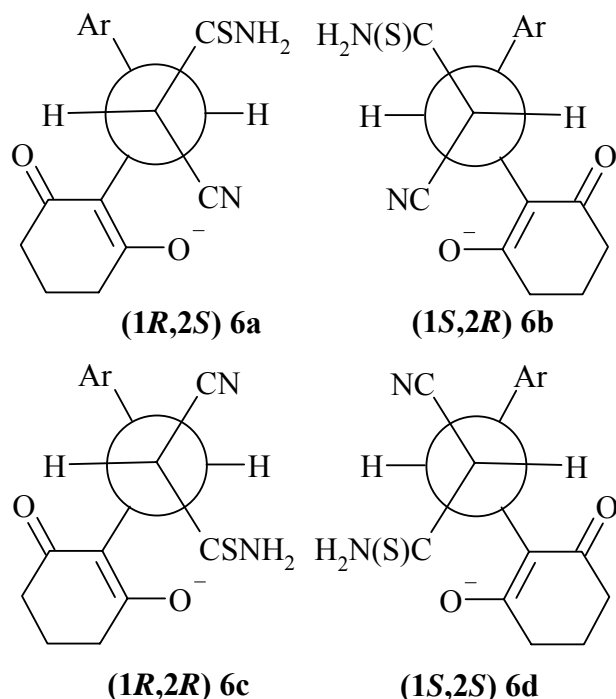


Рис. 2. Проекция Ньюмена для конформаций стереоизомеров аддукта **6** с анти-перипланарным расположением протонов C(1)H–C(2)H.

Таким образом, очевидно, что минорному набору сигналов в спектре ЯМР ^1H соответствует пара оптических антиподов **6c** + **6d**, тогда как диастереомерной паре **6a** + **6b** принадлежит преобладающий набор сигналов.

Сопоставляя настоящие результаты и данные работ [1–3, 11, 12], следует заключить, что вопрос о строении аддуктов Михаэля типа **4-6** (и в частности, вопрос о локализации отрицательного заряда в молекуле) все еще остается открытым. С одной стороны, спектральные данные и результаты рентгеноструктурного анализа, приведенные в работе [3], не вызывают сомнений и

однозначно склоняют выбор в пользу тиюимидатной структуры **3**. С другой стороны, анализ спектральных данных ЯМР ^1H , приведенных в работах [1, 2, 12] и в настоящем исследовании, говорит в пользу енолятной структуры типа **4** или **6**. Так, на это указывает отсутствие пиков енольного HO- и HN=C(S-) -фрагментов в соответствующих областях спектра (сравн. с данными работы [3]), а также присутствие четких сигналов C(S)NH_2 группы в виде двух уширенных синглетов. ЯМР ^1H спектры соединения **6** обнаруживают сходство со спектрами соединений **8** [3] и **9** [12] (Рис. 3), причем для последнего соединения локализация отрицательного заряда на атоме кислорода (что обычно нехарактерно для производных кислоты Мельдрума) доказана методом РСА.

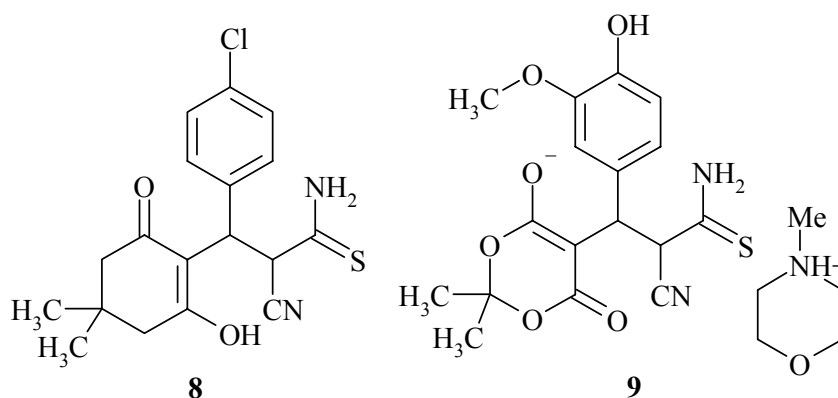


Рис. 3. Соединения **8** и **9**.

В целом, причины подобного противоречия пока не ясны. Возможно, в растворах происходит быстрая изомеризация в циклогексенولات типа **4** или **6**, тогда как кристаллические аддукты предпочтительно существуют как тиюимидаты типа **5**. Не исключено, что важными факторами, определяющим локализацию заряда в молекуле аддукта, являются электронные эффекты заместителей в молекуле, а также сольватационные эффекты. Однако, оценка влияния растворителей является непростой проблемой – аддукт **6** относительно легко растворяется только в полярных апротонных растворителях (ДМСО, ДМФА), причем с быстрой последующей циклизацией. Попытки регистрации спектров ЯМР ^1H в D_2O дали неудовлетворительный результат. Изучение строения подобных аддуктов Михаэля в твердом агрегатном состоянии методом РСА также наталкивается на определенные трудности, вследствие склонности соединений **4** или **6** к самопроизвольной циклизации в хинолинтиолаты типа **7**, зачастую даже при попытке получения.

Были изучены некоторые превращения аддукта **6** и продукта его циклизации **7**. Так, алкилирование замещенными хлорцетамидами как в случае **6** (метод А), так и для хинолинтиолата **7** (метод Б) протекает региоселективно по атому серы, при этом выделены тетрагидрохинолины **10a,b**. Отмечено, что в случае аддукта **6** выход продуктов алкилирования выше (77–86 % по сравнению с 63–73 % для хинолинтиолата **7**). Взаимодействие соединения **6** с *n*-хлорфенацилбромидом в кипящем этаноле ведет к образованию тиено[2,3-*b*]хинолина **11** в результате протекания тандемной реакции алкилирования/циклизации по Торпу-Циглеру (Схема 3).

В ЯМР ^1H спектрах хинолинтиолата **7** и производных хинолина **10**, **11** обнаруживаются, помимо сложных мультиплетов метиленовых групп циклогексанового кольца и синглетов метильных групп, характерные сигналы C(4)H -протонов 1,4-дигидропиридинового кольца при δ 4.29–4.50 м.д. и уширенные синглеты протонов NH при δ 7.42–10.34 м.д. Помимо того, в спектре тиено[2,3-*b*]хинолина **11** наблюдается уширенный пик (δ 7.70 м.д.) протонов аминогруппы. ИК-спектры соединений **7** и **10a,b** характеризуются наличием интенсивных полос поглощения сопряженной цианогруппы ($\nu = 2168\text{--}2204\text{ см}^{-1}$) и карбонильной группы ($\nu = 1630\text{--}1645\text{ см}^{-1}$). Спектральные данные свидетельствуют об отсутствии в структуре тиено[2,3-*b*]хинолина **11** нитрильного фрагмента и наличии NH- и NH_2 -групп. В ИК-спектре соединения **6** обнаруживается слабая полоса поглощения в области 2234 см^{-1} , характерная для несопряженных нитрилов.

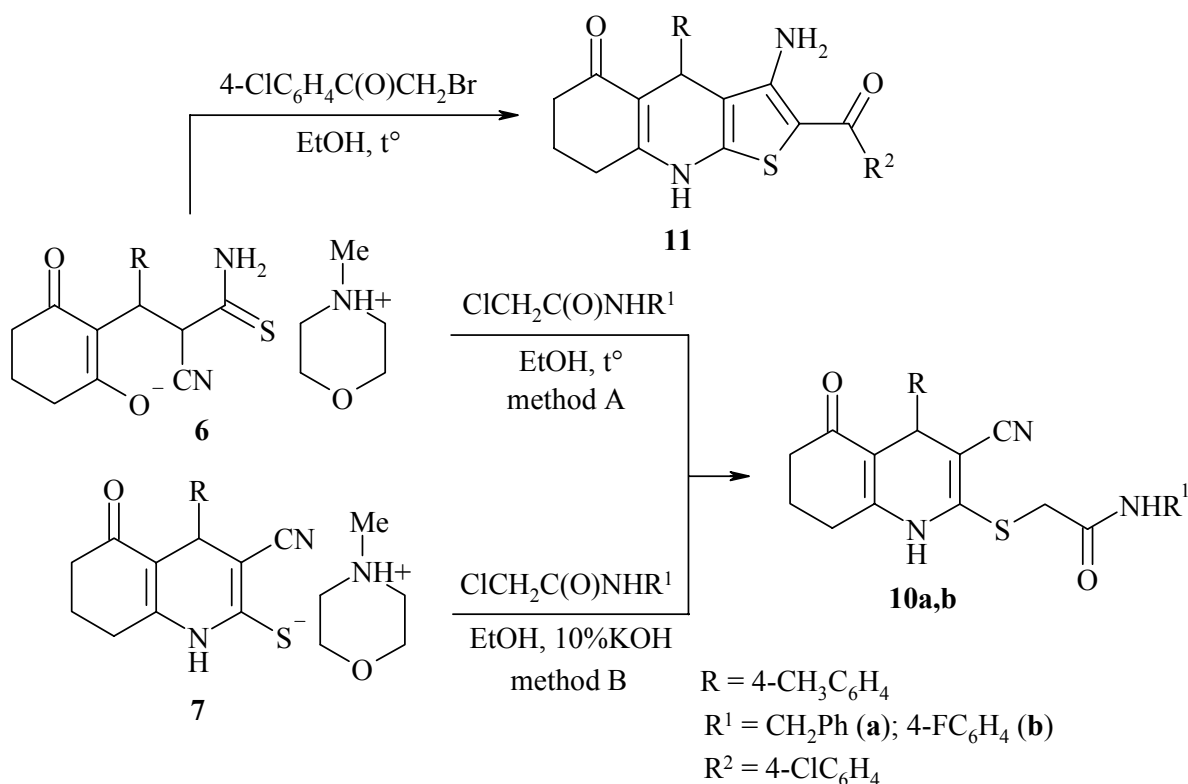


Схема 3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Varian Gemini 200 (рабочая частота 199.975 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт - Me_4Si . ИК-спектры получали на спектрофотометре ИКС-29 в вазелиновом масле. Элементный анализ на С, Н, N проводили на приборе Perkin-Elmer C,H,N-analyser. Спектральные характеристики образцов соединений **7** и **10a,b**, полученных по методам А и Б – идентичны. Контроль за индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе ацетон–гексан (1 : 1) (визуализация в парах йода и под УФ-лампой). Температуры плавления определяли на аппарате Кофлера и не корректировали.

2-[3-Амино-1-(4-метилфенил)-3-тиоксо-2-цианопропил]-3-оксоциклогекс-1-ен-1-олата N-метилморфолина (6). Смесь 2.97 мл (25 ммоль) *n*-толуилового альдегида, 2.5 г (25 ммоль) цианотиоацетамида **1** и 3 капли N-метилморфолина в 25-30 мл этанола перемешивали 10 минут. К образовавшейся суспензии добавляли 2.8 г (25 ммоль) 1,3-циклогександиона и 4.13 мл (37.5 ммоль) N-метилморфолина и интенсивно перемешивали 10 минут при $\sim 20^\circ\text{C}$, при этом образуется густая сметанообразная суспензия аддукта **6**. Аддукт быстро отфильтровывали, промывали этанолом и многократно – ацетоном, до отсутствия окраски фильтрата. Во избежание дальнейшей трансформации в хиолинтиолат **7** реакционную массу с выпавшим соединением **6** не следует нагревать выше комнатной температуры или оставлять на ночь. Выход 6.58 г (63.4%), белый аморфный порошок, т.пл. 130–140 $^\circ\text{C}$ (разл.). Найдено, %: С, 63.59; Н, 7.03; N, 10.11. $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С, 64.01; Н, 7.05; N, 10.15. Спектр ЯМР ^1H (δ , м. д., J , Гц): 1.87 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.18 с (3H, CH_3); 2.23 (3H, NCH_3); 2.29 м (8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, CH_2NCH_2); 3.56 м (4H, CH_2OCH_2); 4.80 д (1H, $\text{C}(1)\text{H}_{\text{минор}}$, $^3J = 11.8$); 4.98 д (1H, $\text{C}(1)\text{H}_{\text{преобл}}$, $^3J = 11.8$); 5.27 д (1H, $\text{C}(2)\text{H}_{\text{минор}}$, $^3J = 11.8$); 5.38 д (1H, $\text{C}(2)\text{H}_{\text{преобл}}$, $^3J = 11.8$); 6.92 и 7.25 оба д (оба по 2H, $\text{Ar}_{\text{преобл}}$, $^3J = 8.0$); 7.03 и 7.31 оба д (оба по 2H, $\text{Ar}_{\text{минор}}$, $^3J = 8.1$); 9.08 и 9.54 оба уш.с (оба по 1H, $\text{CSNH}_{2\text{минор}}$); 9.40 и 9.46 оба уш.с (оба по 1H, $\text{CSNH}_{2\text{преобл}}$). Соотношение интенсивностей сигналов основной и минорной диастереомерных пар составляет $\approx 4 : 1$. Сигнал NH^+ не проявляется, видимо, вследствие дейтерообмена. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3500–3100 (NH_2 , NH_2^+ , OH); 2234 (CN); 1650 ($\text{C}=\text{O}$).

4-(4-Метилфенил)-5-оксо-3-циано-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолин-2-тиолат N-метилморфолиния (7). Метод А. Смесь 5.94 мл (50.0 ммоль) *n*-толуилового альдегида, 5.0 г (50.0 ммоль) цианотиоацетамида **1** и 5 капель N-метилморфолина в 50 мл этанола перемешивали 10 минут. К образовавшейся суспензии добавляли 5.6 г (50.0 ммоль) 1,3-циклогександиона и 8.25 мл (75.0 ммоль) N-метилморфолина. Реакционную смесь кипятили 0.5 ч, упаривали на 1/2 и охлаждали. Выпавший при затирании или внесении заправки осадок отфильтровывали, промывали этанолом и ацетоном. Выход 12.15 г (61 %), т. пл. 143–147 °С, желтые кристаллы.

Метод Б. Суспензию 2 г (4.8 ммоль) аддукта **6** в 15 мл этанола кипятили 10 минут, упарили на 1/2. Получили хинолинтиолат **7**, выход 1.39 г (71%), т. пл. 143–147 °С. Найдено, %: С, 66.98; Н, 6.90; N, 10.69. $C_{22}H_{27}N_3O_2S$. Вычислено, %: С, 66.47; Н, 6.85; N, 10.57. Спектр ЯМР 1H (δ , м. д., *J*, Гц): 1.89, 2.13 и 2.51, три м (по 2H, $(CH_2)_3$); 2.26 с (3H, $ArCH_3$); 2.64 с (3H, NCH_3); 2.98 м (4H, CH_2NCH_2); 3.72 м (4H, CH_2OCH_2); 4.29 с (1H, C(4)H); 7.00 м (4H, Ar); 8.72 уш.с (1H, NH). Сигнал NH⁺ не проявляется, видимо, вследствие дейтерообмена. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3550–3200 (NH, NH⁺); 2168, 2180 плечо (CN); 1630 (C=O).

Гексагидрохинолины (10a,b). Общая методика. Метод А (из аддукта 6). Смесь 1 г (2.4 ммоль) аддукта **6** и 2.4 ммоль соответствующего хлорацетамида $ClCH_2C(O)NHR^1$ ($R^1 = CH_2Ph$, 4- FC_6H_4) в 20 мл этанола кипятили 3 ч, после чего реакционную массу выдерживали 12 ч при ~20 °С. Кристаллический осадок продукта отфильтровывали, промывали этанолом и петролейным эфиром, получали аналитически чистые образцы соединений **10a,b**.

Метод Б (из хинолинтиолата 7). К суспензии 1 г (2.5 ммоль) тиолата **7** в 15 мл этанола добавляли 1.4 мл (2.5 ммоль) 10 % KOH, смесь нагревали и через бумажный фильтр прибавляли к горячему раствору 2.5 ммоль соответствующего хлорацетамида $ClCH_2C(O)NHR^1$ в 15 мл этанола. Реакционную массу перемешивали 2 ч, оставляли на ночь. Кристаллический осадок продукта отфильтровывали, промывали этанолом, получали аналитически чистые образцы соединений **10a,b**.

N-Бензил-2-[(4-(4-метилфенил)-5-оксо-3-циано-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолин-2-ил)тио]ацетамид (10a). Светло-желтые кристаллы, выход 77% (по методу А) и 63% (по методу Б), т. пл. 207–208 °С. Найдено, %: С, 69.88; Н, 5.71; N, 9.53. $C_{26}H_{25}N_3O_2S$. Вычислено, %: С, 70.40; Н, 5.68; N, 9.47. Спектр ЯМР 1H (δ , м. д., *J*, Гц): 1.94 м (2H, C(7)H₂); 2.19 м (2H, C(8)H₂); 2.26 с (3H, Me); 2.52 м (2H, C(6)H₂); 3.66 с (2H, SCH₂); 4.34 уш.д (2H, NH– CH_2 , $^3J_{CH-NH} = 5.7$); 4.46 с (1H, C(4)H); 7.03 м (4H, MeC_6H_4); 7.25 м (5H, Ph); 8.91 псевдо-т (1H, C(O)NH, $^3J_{CH-NH} = 5.7$); 10.59 с (1H, NH). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3460, 3390, 3315 (2 NH); 2204 (CN); 1645 (C=O).

2-[(4-(4-метилфенил)-5-оксо-3-циано-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолин-2-ил)тио]-N-(4-фторфенил)ацетамид (10b). Светло-желтые кристаллы, выход 86% (по методу А) и 73% (по методу Б), т. пл. 244–246 °С. Найдено, %: С, 66.96; Н, 4.91; N, 9.47. $C_{25}H_{22}FN_3O_2S$. Вычислено, %: С, 67.10; Н, 4.95; N, 9.39. Спектр ЯМР 1H (δ , м. д.): 1.94 м (2H, C(7)H₂); 2.25 м (2H, C(8)H₂); 2.26 с (3H, Me); 2.54 м (2H, C(6)H₂); 3.81 с (2H, SCH₂); 4.49 с (1H, C(4)H); 7.04 м (4H, MeC_6H_4); 7.58 м (4H, 4- FC_6H_4); 10.11 с (1H, C(O)NH); 10.34 с (1H, NH). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3430, 3390, 3320 (2 NH); 2200 (CN); 1630 (C=O).

3-Амино-4-(4-метилфенил)-5-оксо-2-(4-хлорбензоил)-4,5,6,7,8,9-гексагидротиено[2,3-*b*]хинолин (11). Смесь 1.0 г (2.4 ммоль) соединения **6** и 2.4 ммоль *n*-хлорфенацилбромида в 20 мл этанола кипятили 10 ч, после чего реакционную массу выдерживали 12 ч при ~20 °С. Осадок продукта массой 0.46 г (по данным ЯМР, содержание основного вещества **11** около 85%) отфильтровывали, промывали EtOH, и перекристаллизовывали из 20 мл ацетона. Выпавшие светло-желтые кристаллы отфильтровывали и промывали EtOH, получали аналитически чистый тиенохинолин **11**, выход 0.25 г (23%), т. пл. 225–227 °С. Найдено, %: С, 67.01; Н, 4.73; N, 6.27. $C_{25}H_{21}ClN_2O_2S$. Вычислено, %: С, 66.88; Н, 4.71; N, 6.24. Спектр ЯМР 1H (δ , м. д., *J*, Гц): 1.95 м (2H, C(7)H₂); 2.20 с (3H, Me); 2.23 м (2H, C(8)H₂); 2.60 м (2H, C(6)H₂); 4.50 с (1H, C(4)H); 7.06 д.д (4H, MeC_6H_4 , $^3J = 7.9$); 7.42 с (1H, NH); 7.58 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , $^3J = 8.5$); 7.70 уш.с (2H, NH₂). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3470, 3400, 3350 (NH, NH₂); 1660 (C=O).

Литература

1. Шаранин Ю. А., Гончаренко М. П. // Журн. орган. химии. – 1988.–**24**, № 2. – С. 460-463.
2. Гончаренко М. П., Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Литвинов В. П., Туров А. В. // Журн. орган. химии. – 1990. – **26**, № 7. – С. 1578-1588.
3. Кривоколыско С. Г., Дяченко В. Д., Чернега А. Н., Литвинов В. П. // Изв. АН., Сер. хим. – 2000, № 4. – С. 733-737.
4. Дяченко В. Д., Нестеров В. Н., Кривоколыско С. Г., Литвинов В. П. // Химия гетероцикл. соединений. – 1997, № 6. – С. 785-792.
5. Дяченко В. Д., Кривоколыско С. Г., Нестеров В. Н., Литвинов В. П. // Журн. орган. химии. – 1997. – **33**, № 10. – С.1580-1584.
6. Дяченко В. Д., Кривоколыско С. Г., Литвинов В. П. // Журн. орган. химии. – 1998. – **34**, № 10. – С. 1580-1584.
7. Кривоколыско С. Г., Дисс. канд. хим. наук.– М., 1997.
8. Кривоколыско С. Г., Дяченко В. Д., Литвинов В. П. // Химия гетероцикл. соединений. – 1999, № 2. – С. 230-231.
9. Литвинов В. П., Кривоколыско С. Г., Русанов Э. Б. // Доклады АН. – 2001. – **377**, № 4, – С. 493-500.
10. Гюнтер Х., Введение в курс спектроскопии ЯМР.– М.: Мир, 1984. – С. 122.
11. Гончаренко М. П., Шаранин Ю. А., Туров А. В. // Журн. орган. химии. – 1993. – **29**, № 8. – С.1610-1618.
12. Кривоколыско С. Г., Чернега А. Н., Литвинов В. П. // Химия гетероцикл. соединений. – 2002, № 10. – С. 1438-1444.

Поступила в редакцию 6 августа 2010 г.

В. В. Доценко. Синтез, будова та властивості 2-[3-аміно-1-(4-метилфеніл)-3-тіоксо-2-ціанопропил]-3-оксоциклогекс-1-ен-1-олату N-метилморфолінію.

Реакцією p-толуїлового альдегіду, ціанотіоацетаміду, 1,3-циклогександіону та N-метилморфоліну синтезовано стабільний адукт Міхаеля – 2-[3-аміно-1-(4-метилфеніл)-3-тіоксо-2-ціанопропил]-3-оксоциклогекс-1-ен-1-олат N-метилморфолінія, досліджено його будову та перетворення. Термічна циклізація адукта приводить до 4-(4-метилфеніл)-5-оксо-3-ціано-1,4,5,6,7,8-гексагідрохінолін-2-тіолату N-метилморфолінія, алкилуванням якого отримано відповідні 2-алкілтіо-4-(4-метилфеніл)-5-оксо-3-ціано-1,4,5,6,7,8-гексагідрохіноліни та похідне тієно[2,3-*b*]хіноліна.

Ключові слова: ціанотіоацетамід, мультикомпонентна реакція, адукт Міхаеля, гексагідрохінолін, тієно[2,3-*b*]хінолін.

V. V. Dotsenko. The Synthesis, Structure and Reactions of N-methylmorpholinium 2-[3-Amino-2-cyano-1-(4-methylphenyl)-3-thioxopropyl]-3-oxocyclohex-1-en-1-olate.

The stable Michael adduct, N-methylmorpholinium 2-[3-amino-2-cyano-1-(4-methylphenyl)-3-thioxopropyl]-3-oxocyclohex-1-en-1-olate, was synthesized by reaction of p-tolualdehyde with cyanothioacetamide, 1,3-cyclohexanedione and N-methylmorpholine. The structure and reactions of the adduct were studied. Thermocyclization of the adduct leads to N-methylmorpholinium 3-cyano-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-1,4,5,6,7,8-hexahydroquinoline-2-thiolate. The latter was alkylated to give corresponding 2-alkylthio-3-cyano-4-(4-methylphenyl)-5-oxo-1,4,5,6,7,8-hexahydroquinolines and thieno[2,3-*b*]quinoline derivative.

Key words: cyanothioacetamide, multicomponent reaction, Michael adduct, hexahydroquinoline, thieno[2,3-*b*]quinoline.