УДК 547.831.88:548.737

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЧНО ГИДРИРОВАННЫХ ХИНОЛИНОВ ТАНДЕМОМ «РЕАКЦИЯ СТОРКА – ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ПЕРЕАМИНИРОВАНИЕ – АЛКИЛИРОВАНИЕ»

© 2019 г. И. В. Дяченко^{*a*}, *, И. Н. Калашник^{*a*}, В. Д. Дяченко^{*a*}, П. В. Дороватовский^{*b*}, **, В. Н. Хрусталев^{*b*, *c*}, ***, В. Г. Ненайденко^{*d*}, ***

^а Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко, 91011, Украина, г. Луганск, ул. Оборонная 2 *e-mail: ivladya87@mail.ru

> ^b Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Россия, г. Москва, ул. Акад. Курчатова 1 **e-mail: paulgemini@mail.ru

^с Российский университет дружбы народов, 117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая 6 ***e-mail: vnkhrustalev@gmail.com

^d Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы 1 ****e-mail: nenajdenko@gmail.com

> Поступила в редакцию 05 июня 2019 г. После доработки 18 июня 2019 г. Принята к публикации 18 июня 2019 г.

Тандемом «реакция Сторка – внутримолекулярное переаминирование – алкилирование» синтезированы функционализированные частично гидрированные хинолины. Молекулярная и кристаллическая структура 8,8-диметил-5-(4-метоксифенил)-6-оксо-2,5,6,7,8,9-гексагидро-1*Н*-тиазоло[3,2-*a*]хинолин-4-карбонитрила, 9-аллил-3-амино-7,7-диметил-5-оксо-4-фенил-4,5,6,7,8,9-гексагидротиено[2,3-*b*]хинолин-2-карбонитрила и 3-амино-4-(2,5-диметоксифенил)-*N*-фенил-5,6,7,8-тетрагидротиено[2,3-*b*]хинолин-2-карбоксамида изучены методом РСА.

Ключевые слова: частично гидрированные хинолины, реакция Сторка, внутримолекулярное переаминирование, алкилирование, [3,3]-сигматропная перегруппировка, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.1134/S0514749219080172

Фрагмент хинолина входит в состав многих природных и синтетических алкалоидов [1]. Среди производных этого ряда обнаружены вещества с противоопухолевой [2-5], антидепресантной [6] и инсектицидной [7] активностью. Основные методы синтеза функционализированных частично гидрированных хинолинов состоят в конденсации цианотиоацетамида с альдегидами и циклогексан-1,3-дионом [8-11], цианотиоацетамида с альдегидами и енамином циклогексанона [12-14], цианотиоацетамида с 2-[(диметиламино)метилен]циклогексан-1,3-дионом [15], циклогексилиденцианотиоацетамида с димедоном [16] и рециклизации 2,6диамино-4-арил-3,5-дициано-4*H*-тиопиранов с енаминами циклогексанона [17]. В продолжении

исследований по химии указанного выше класса органических соединений [18-20] нами разработан новый метод синтеза их производных, основанный на тандеме превращений «реакция Сторка – внутримолекулярное переаминирование – алкилирование». Установлено, что 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-енон 1 при взаимодействии с 4метоксифенилметилиденцианотиоацетамидом 2а и 3-бромциклогекс-1-еном 3 в ДМФА при 20°С образует 7.7-диметил-4-(4-метоксифенил)-5-оксо-2-(циклогекс-2-ен-1-илтио)-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрил 4. Вероятный путь реакции состоит во взаимолействии енаминокетона 1 с тиоакриламидом 2а по Сторку [21]. Образовавшийся аддукт А подвергается внутримоле-





кулярному переаминированию, приводящему к формированию аммониевой соли 1,4,5,6,7,8гексагидрохинолин-2-тиолата **В**. В дальнейшем происходит алкилирование соли **В** 3-бромциклогекс-1-еном **3** в тиоэфир **4** (схема 1).

Применение в данной конденсации в качестве алкилирующего реагента аллилбромида 5 привело к образованию соединения 6. Выделить ожидаемый тиоэфир C не удалось вследствие легкой реализации [3,3]-сигматропной перегруппировки, обнаруженной в ряду 2-аллилтио(селено)-1,4дигидропиридинов и хинолинов нами ранее [22, 23]. При использовании в качестве алкилирующего реагента 1,2-дибромэтана 7 данная конденсация также не останавливается на стадии образования соответствующего тиоэфира **D**. В результате реализовалось внутримолекулярне алкилирование и формирование 8,8-диметил-5-(4-метоксифенил)-6-оксо-2,5,6,7,8,9-гексагидро-1*H*-тиазоло[3,2-*a*]хинолин-4-карбонитрила **8** (схема 1).

Взаимодействие енамина димедона 1 с арилметилиденцианотиоацетамидами 2b, с и алкили-

рующими реагентами, содержащими метиленактивный фрагмент – *а*-хлор-*N*-(хинолин-8-ил)ацетамидом 9а и α-хлорацетонитрилом 9b, протекает в ДМФА при 20°С подобно схеме 1 с образованием первоначально соответствующих тиоэфиров Е. Дальнейшее введение в реакционную смесь 10%ного водного раствора КОН приводит к замыканию 3-иминотиофенового кольца и возникновению интермедиатов F, стабилизирующихся в виде аминопроизводных. Так получен 3-амино-7,7диметил-5-оксо-*N*-(хинолин-8-ил)-4-(4-хлорфенил)-4,5,6,7,8,9-гексагидротиено[2,3-b]хинолин-2карбоксамид 10. Многокомпонентная конденсация, состоящая из соединений 1, 2с, 9b и 5 в однотипных указанным выше условиях закончилась образованием 9-аллил-3-амино-7,7-диметил-5-оксо-4-фенил-4,5,6,7,8,9-гексагидротиено-[2,3-b]хинолин-2-карбонитрила 11 как результат региоселективного алкилирования аллилбромидом 5 на последней стадии реакции интермедиата F по атому N^9 (схема 2).

Трехкомпонентная конденсация, включающая взаимодействие арил(гетарил)метилиденцианотиоацетамидов 2а-f, 1-(циклогекс-1-ен-1-ил)пиперидина 12 и алкилирующих реагентов 3, 13а-і и протекающая в однотипных описанным выше условиях, приводит к образованию изоструктурных аналогов соединениям 4 и 10. При использовании в качестве алкилирующего средства 3-бромциклогекс-1-ена 3 синтезирован 4-(4-метоксифенил)-2-(циклогекс-2ен-1-илтио)-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3-карбонитрил 14, а применение α-галогенкетонов 13а-і закончилось выделением ожидаемых 3-амино-4-арил-2-Z-5,6,7,8-тетрагидротиено[2,3-b]хинолинов 15а-j. Очевидно, что схема реакции включает в себя образование соответствующих тиоэфиров G (схема 3).

Отметим, что наличие оксогруппы в положении 5 частично гидрированной системы В способствует ее ароматизации вероятно кислородом воздуха. В то же время интермедиаты G в условиях реакции легко окисляются. Полученные таким путем функционализированные частично гидрированные хинолиновые системы являются перспективными полупродуктами для синтеза поликонденсированных гетероциклов, обладающих биологической активностью [24-26].



2, R = Cl (**b**), H (**c**); **9**, Z = хинолин-8-илкарбамоил (**a**), CN (**b**).

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 8 2019



2, $R^1 = 5$ -метилфуран-2-ил (**d**), 2,5-(MeO)₂C₆H₃ (**e**), тиофен-2-ил (**f**); **13**, Hlg = Cl, Z = 2-MeC₆H₄NH (**a**); Br, 4-MeC₆H₄ (**b**); Cl, 4-MeOC₆H₄NH (**c**); Cl, 4-BrC₆H₄NH (**d**); Cl, OMe (**e**); Br, 4-ClC₆H₄ (**f**), Cl, PhNH (**g**); Cl, NH₂ (**h**); Br, 4-MeOC₆H₄ (**i**); **15**, $R^1 = 4$ -MeOC₆H₄, Z = 2-MeC₆H₄NH (**a**); 4-MeOC₆H₄, 4-MeC₆H₄ (**b**); 4-ClC₆H₄, 4-MeOC₆H₄NH (**c**); 5-MeTUЛфуран-2-ил, 4-ClC₆H₄ (**f**); 2,5-(MeO)₂C₆H₃, PhNH (**g**); 2,5-(MeO)₂C₆H₃, NH₂ (**h**); 2,5-(MeO)₂C₆H₄, 4-MeOC₆H₄ (**i**); тиофен-2-ил, OMe (**j**).

С целью однозначного установления строения продуктов данных конденсаций соединения 8, 11 и 15g изучены методом РСА (рис. 1-3). В соединении 8 центральный дигидропиридиновый цикл принимает конформацию софа с выходом атома углерода С⁵ из плоскости, проведенной через остальные атомы цикла, на 0.222(3) Å, 2,3,4,5-тетрагидро-1,3-тиазольный цикл – конформацию конверт с выходом атома углерода C² из плоскости, проведенной через остальные атомы цикла, на -0.453(3) Å и циклогексеновый цикл – конформацию софа с выходом атома углерода С⁸ из плоскости, проведенной через остальные атомы цикла, на 0.649(3) Å. Интересно отметить, что атомы углерода С⁵ и С⁸ отклоняются в одну сторону от базальной плоскости основного трициклического фрагмента молекулы **8**, в то время как атом углерода C^2 – в другую.

5-Метоксифенильный заместитель занимает стерически менее предпочтительное аксиальное положение, которое определяется, по-видимому, направлением реакции образования соединения **8**. Метокси-группа практически копланарна бензольному циклу – торсионный угол $C^{14}-C^{15}-O^{15}-C^{18}$ равен 1.3(3)°.

В кристалле молекулы 8 образуют H-связанные слои, параллельные плоскости (1 0 $\overline{1}$), за счет слабых межмолекулярных водородных связей C-H···O (табл. 1, рис. 4).

Шестичленные циклы центрального трициклического фрагмента в соединении 11 имеют конформации, аналогичные соответствующим циклам в соединении **8** – *софа* с выходом атома углерода С⁴ из плоскости, проведенной через остальные атомы цикла, на 0.181(2) Å для дигидропиридинового цикла и *софа* с выходом атома углерода С⁷ из плоскости, проведенной через остальные атомы цикла, на 0.695(2) Å для циклогексенового цикла. Так же, как и в случае 8, атомы углерода C^4 и C^7 отклоняются в одну сторону от базальной плоскости основного трициклического фрагмента молекулы 11. Аксиальное положение 4-метоксифенильного заместителя в соединении 11 подтверждает идентичность направлений реакций образования соединений 8 и 11. Важно отметить, что винильный заместитель направлен в ту же сторону базальной плоскости молекулы 11, что и фенильный заместитель. Вероятно, подобное расположение определяется эффектами кристаллической упаковки, а именно, наличием



Рис. 1. Молекулярная структура соединения **8**. Атомы представлены 50%-эллипсоидами анизотропных смещений.

межмолекулярной водородной связи $C^{19}-H^{19B}\cdots O^{1}$ [$x-\frac{1}{2}$, $-y+\frac{1}{2}$, $z-\frac{1}{2}$] (табл. 1). Атом азота N^{3} аминогруппы имеет слегка пирамидализованную конфигурацию [сумма валентных углов 357(4)°].

В кристалле молекулы **11** образуют двухъярусные H-связанные слои, параллельные плоскости (1 0 T), за счет межмолекулярных водородных связей N–H···O, N–H···N и C–H···O (табл. 1, рис. 5).

Поскольку соединение **15g** в кристалле значительно разупорядочено (рис. 3, см. Экспериментальную часть), ниже обсуждается строение молекулы в конформации с большей заселенностью разупорядоченных фрагментов.

В отличие от соединений **8** и **11**, циклогексеновый цикл в молекуле **15g** принимает конформацию несимметричного *кресла* с выходом атомов углерода C⁶ и C⁷ из плоскости, проведенной через остальные атомы цикла. Атом азота N³ амино-группы имеет планарную конфигурацию. И амино-, и амидо-группы расположены почти в плоскости тиенопиридинового фрагмента, что определяется как наличием сопряжения, так и внутримолекулярных водородных связей N³– $H^{3A} \cdots O^{1}$ (табл. 1) и N³– $H^{3B} \cdots \pi (C^{17}=C^{22})$ [расстояния $H^{3B} \cdots C^{17}$ и $H^{3B} \cdots C^{22}$ равны 2.35 и 2.58 Å, соответственно] (рис. 3). Метокси-группы диметокси-



Рис. 2. Молекулярная структура соединения **11**. Атомы представлены 50%-эллипсоидами анизотропных смещений.

фенильного заместителя слегка отклоняются от плоскости бензольного цикла – торсионные углы $C^{19}-C^{18}-O^2-C^{23}$ и $C^{22}-C^{21}-O^3-C^{24}$ равны 15.7(7) и 11.6(7)°, соответственно.

В кристалле молекулы **15g** образуют Hсвязанные слои, параллельные плос-кости (1 0 $\overline{2}$), за счет межмолекулярных водородных связей N–H···O, N–H···N и C–H···N (табл. 1, рис. 6).

Таким образом, на основе изученного тандема превращений удается получать сложные гетероциклические производные, как правило, с высокими выходами. Наряду с высокой эффек-



Рис. 3. Молекулярная структура соединения 15g. Атомы представлены 30%-эллипсоидами анизотропных смещений. Толстыми штриховыми линиями показаны альтернативные положения разупорядоченных фрагментов с меньшей заселенностью, тонкими штриховыми линиями показаны внутримолекулярные водородные связи N–H…O и N–H… π (C=C).

D–H…A	<i>d</i> (D–H), Å	<i>d</i> (H···A), Å	<i>d</i> (D···A), Å	∠(DHA), град		
Соединение 8						
C^2 - H^{2A} ···· O^{6a}	0.99	2.45	3.315(2)	146		
C^{16} - H^{16} ···· O^{6b}	0.95	2.49	3.395(2)	160		
Соединение 11						
$N^3 - H^{3A} \cdots O^{1c}$	0.884(18)	2.294(18)	3.0285(17)	140.5(15)		
$N^3 - H^{3B} \cdots N^{10d}$	0.912(18)	2.226(18)	3.1283(19)	169.9(15)		
C^{19} - H^{19B} ···· O^{1e}	0.99	2.35	3.1812(19)	141.2		
Соединение 15g						
$N^3 - H^{3A} \cdots O^I$	0.88	2.07	2.688(8)	127		
N^{10} - H^{10} - M^{9f}	0.88	2.13	2.988(7)	164		
$C^{20} - H^{20A} - N^{3g}$	0.95	2.47	3.349(8)	154		

Таблица 1. Водородные связи в структурах 8, 11 и 15g.

Кристаллографические операции для генерации симметрически эквивалентных атомов:

```
<sup>c</sup> -x+1\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, -z+1\frac{1}{2};
```

```
<sup>d</sup> -x+1, -y+2, -z+1;
```

```
<sup>e</sup> x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2};
```

```
<sup>f</sup> -x+1, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2};
```

^g -x, -y+1, -z+1.

тивностью данных многокомпонентных превращений, можно отметить существенное увеличение молекулярной сожности данного тандемного превращения, достигающееся в one-pot варианте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для 8, 11 и 15g измерены на синхротронной станции «БЕЛОК» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», используя двухкоординатный детектор Rayonix SX165 CCD (*T* 100 K, λ 0.96990 Å, φ-

сканирование с шагом 1.0°). Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программы *iMOSFLM*, входящей в комплекс программ ССР4 [27]. Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения по программе *Scala* [28]. Основные кристаллоструктурные данные и параметры уточнения представлены в таблице 2. Структуры определены прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. 4-(2,5-Диметоксифенильный) заместитель и циклогексеновый фрагмент в **15g** разупорядочены по



Рис. 4. Кристаллическая структура соединения 8.



Рис. 5. Кристаллическая структура соединения 11.

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 8 2019

^a -x+1, -y+1, -z+1;

^b -x+2, -y+1, -z+2;

двум положениям каждый с заселенностями 0.65:0.35 и 0.70:0.30, соответственно. Атомы водорода амино-групп в 11 выявлены объективно в разностных Фурье-синтезах и уточнены изотропно с фиксированными параметрами смещения $[U_{\mu_{30}}(H)] =$ 1.2U_{экв}(N)]. Атомы водорода амино-групп в 15g выявлены объективно в разностных Фурьесинтезах и включены в уточнение с фиксированпозиционными параметрами (модель ными «наездника») и изотропными параметрами смещения $[U_{\mu_{30}}(H) = 1.2U_{3KB}(N)]$. Положения остальных атомов водорода во всех соединениях рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель «наездника») и изотропными параметрами смещения $[U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$ для CH₃-групп и $U_{iso}(H) =$ 1.2U_{е0}(С) для остальных групп]. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [29]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных и торсионных углов и анизотропных параметров смещения для соединений 8, 11 и 15g депонированы в Кембриджском Банке Структурных Данных, номера депонирования -ССDС 1920235 (8), ССDС 1920236 (11) и ССDС 1920237 (15g).

ИК спектры получали на приборе ИКС-40 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С регистрировали на спектрофотометре Varian VXR-400 (399.97 и 100 МГц соответственно) в растворах ДМСО-d₆, внутренний стандарт – ТМС. Массспектры для соединений 8, 11, 15d, e, g получали на масс-спектрометре высокого разрешения Orbitrap Elite. Образец для HRMS растворяли в 1 мл ДМСО, разбавляли в 100 раз 1%-ной НСООН в CH₃CN, вводили шприцевым насосом со скоростью 40 мкл/ мин в источник ионизации электрораспылением. Потоки газов источника были отключены. напряжение на игле составляло 3.5 кВ, температура капилляра 275°С. Масс-спектр регистрировали в режимах положительных и отрицательных ионов в орбитальной ловушке с разрешением 480000. Внутренние калибранты – ион 2DMSO+H⁺ (*m/z* 157.03515) в положительных ионах и додецилсульфат-анион (*m/z* 265.14789) в отрицательных ионах. Для остальных соединений масс-спектры снимали на спектрометре Agilent 1100 Series с селективным детектором Agilent LS/MSDLS (образцы вводили в матрице СН₃СООН, ионизация ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ осуществляли на приборе Perkin Elmer CHN-analyser. Температуры плавления определяли на блоке Кофлера. Ход



Рис. 6. Кристаллическая структура соединения 15g.

реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом TCX на пластинках Silufol UV-254 в системе ацетон–гексан (3:5), проявление парами иода и УФ-облучением.

7,7-Диметил-4-(4-метоксифенил)-5-оксо-2-(циклогекс-2-ен-1-илтио)-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрил (4). Раствор из 1.4 г (10 ммоль) енаминокетона 1 и 2.2 г (10 ммоль) 4метоксифенилметилиденцианотиоацетамида 2а в 20 мл ДМФА при 20°С перемешивали 1 ч, прибавляли 1.2 мл (10 ммоль) 3-бромциклогексена 3 перемешивали 4 ч и оставляли. Через сутки реакционную смесь разбавляли равным объемом воды и отфильтровывали образовавшийся осадок. Промывали водой, этанолом и гексаном. Выход 3.4 г (81%), желтый порошок, при УФ-облучении флуоресцирует, т.пл. 180-182°С (ЕtOH). ИК спектр, v, см⁻¹: 3300 (NH), 2206 (С≡N), 1705 (С=О). Спектр ЯМР ¹Н, б, м.д.: 0.90 с (3Н, Ме), 1.01 с (3Н, Ме), 1.51–1.72 м (2H, H_{алиф}), 1.76–1.82 м (2H, H_{алиф}), 1.88–2.03 м (3H, H_{алиф}), 2.15–2.24 м (1H, H_{алиф}), 2.35-2.46 м (2H, H_{алиф}), 3.70 с (3H, MeO), 4.14 уш.с (1H, SCH), 4.43 с (1H, H⁴_{Pv}), 5.62–5.71 м (1H, =CH), 5.82-5.96 м (1H, CH=), 6.85 д (2H, Н_{аром}, *J* 8.6 Гц), 7.05 д (2H, H_{аром}, J 8.6 Гц), 9.77 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³С, б, м.д.: 18.3, 19.3, 24.9, 27.0, 27.1, 28.4, 29.5, 32.6, 44.6, 50.6, 55.5, 95.2, 108.5, 114.4 (2C), 119.6, 125.0, 128.7 (2C), 132.2, 137.7, 142.3, 150.2, 158.7, 195.0. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 419.1 $(100) [M-1]^+$. Найдено, %: С 74.35; Н 6.65; N 6.54. C₂₅H₂₈N₂O₂S. Вычислено, %: С 71.40; Н 6.71; N 6.66. M 420.57.

3-Аллил-7,7-диметил-4-(4-метоксифенил)-5оксо-2-тиоксо-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохинолин-3-карбонитрил (6) получали аналогично соединению 4 при использовании вместо 3-бромциклогексена **3** 0.85 мл (10 ммоль) аллилбромида **5**. Выход 2.7 г (70%), желтый порошок, при УФ-

1280

Таблица 2. Кристаллоструктурные данные для соединений 8, 11 и 15g.

Соединение	8	11	15g
Элементный состав	$C_{21}H_{22}N_2O_2S$	C ₂₃ H ₂₃ N ₃ OS	$C_{26}H_{25}N_3O_3S$
Молекулярная масса	366.47	389.50	459.55
Размеры монокристалла, мм	0.03×0.15×0.30	0.10×0.10×0.30	0.11×0.13×0.15
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	$P2_1/n$	$P2_1/c$
<i>a</i> , Å	9.4700(9)	13.6829(13)	11.7926(11)
<i>b</i> , Å	9.8251(10)	9.4335(9)	7.2500(7)
<i>c</i> , Å	10.7802(12)	16.9765(17)	27.099(2)
α, град	96.665(10)	90	90
b, град	110.225(12)	113.380(10)	99.745(10)
ү, град	98.380(11)	90	90
<i>V</i> , Å ³	916.05(19)	2011.4(4)	2283.4(4)
Ζ	2	4	4
$d_{\rm c}, \mathrm{f} \cdot \mathrm{cm}^{-3}$	1.329	1.286	1.337
<i>F</i> (000)	388	824	968
μ, мм ⁻¹	0.444	0.408	0.398
20 _{макс} , град	76.94	76.96	76.94
Количество измеренных отражений	16284	22993	19585
Количество независимых отражений (<i>R</i> int)	3583 (0.079)	4282 (0.072)	4831 (0.080)
Количество отражений с $I > 2\sigma(I)$	2884	3515	2605
Количество уточняемых параметров	239	262	287
$R_1; wR_2$ [для отражений с $I > 2\sigma(I)$]	0.054; 0.135	0.048; 0.120	0.132; 0.253
R_1 ; wR_2 (все измеренные отражения)	0.068; 0.146	0.061; 0.128	0.194; 0.291
GOF по F^2	1.107	1.059	1.010
Коэффициент экстинкции	0.024(2)	0.0077(7)	0.0132(13)
Т _{мин} ; Т _{макс}	0.860; 0.980	0.870; 0.950	0.930; 0.950
$\rho_{\text{мин}}$; $\rho_{\text{макс}}$, ē Å ⁻³	-0.494; 0.317	-0.340; 0.347	-0.596; 0.585

облучении флуоресцирует, т.пл. 227–229°С (EtOH). ИК спектр (KBr), v, см⁻¹: 3259 (NH), 2250 (C=N), 1710 (C=O), 1260 (C=S). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.94 с (3H, Me), 1.06 с (3H, Me), 2.12 д (1H, CH₂CO, ²J 15.9 Гц), 2.31 д (1H, CH₂CO, ²J 15.9 Гц), 2.51– 2.72 м (4H, 2CH₂), 3.70 с (3H, MeO), 4.07 с (1H, H⁴_{Py}), 5.14 д (1H, =CH₂, J_{транс} 16.8 Гц), 5.28 д (1H, =CH₂, J_{цис} 9.4 Гц), 5.61–5.93 м (1H, CH=), 6.84 д (2H, $H_{аром}$, *J* 7.1 Гц), 7.01 д (2H, $H_{аром}$, *J* 7.1 Гц), 12.36 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м.д.: 27.4, 29.1, 32.9 (2C), 40.4, 40.5, 50.3, 55.5, 60.0, 114.1, 114.3 (2C), 118.4, 121.9, 129.7 (2C), 130.1, 131.1, 148.3, 159.3, 195.2, 197.0. Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 381.0 (100) [M + 1]⁺. Найдено, %: С 69.35; H 6.28; N 7.29. С₂₂H₂₄N₂O₂S. Вычислено, %: С 69.44; H 6.36; N 7.36. *M* 380.51. 8,8-Диметил-5-(4-метоксифенил)-6-оксо-2,5,6,7,8,9-гексагидро-1*H*-тиазоло[3,2-*а*]хинолин-4-карбонитрил (8). Раствор из 1.4 г (10 ммоль) енаминокетона 1 и 2.2 г (10 ммоль) акрилтиоамида 2а в 20 мл ДМФА при 20°С перемешивали 1 ч, прибавляли 0.9 мл (10 ммоль) 1,2-дибромэтана 7, перемешивали 4 ч и прибавляли 5.6 мл (10 ммоль) 10%-ного водного раствора КОН и оставляли на сутки. Затем смесь разбавляли равным объемом воды и отфильтровывали образовавшийся осадок. Промывали водой, этанолом и гексаном. Выход 2.7 г (75%), желтый порошок, т.пл. 224–226°С (EtOH) (т.пл. 225–227°С [30]). HRMS (ESI) *m/z*: найдено 365.1320 [M - H]⁺. С₂₁H₂₂N₂O₂S. Вычислено 365.1402.

З-Амино-7.7-диметил-5-оксо-*N*-(хинолин-8ил)-4-(4-хлорфенил)-4,5,6,7,8,9-гексагидротиено-[2.3-b]хинолин-2-карбоксамид (10). Раствор из 1.4 г (10 ммоль) енаминокетона 1 и 2.2 г (10 ммоль) 4хлорфенилметилиденцианотиоацетамида 2b в 20 мл ДМФА при 20°С перемешивали 1 ч, прибавляли 2.2 г (10 ммоль) α-хлор-*N*-(хинолин-8-ил)ацетамида 9а, перемешивали 4 ч и прибавляли 5.6 мл (10 ммоль) 10%-ного водного раствора КОН и оставляли на сутки. Затем смесь разбавляли равным объемом воды и отфильтровывали образовавшийся осадок. Промывали водой, этанолом и гексаном. Выход 4.0 г (77%), желтые кристаллы, т.пл. 285–287°С (BuOH). ИК спектр, v, см⁻¹: 3295, 3320. 3406 (NH, NH₂), 1712 (C=O), 1665 (CONH), 1632 (δNH₂). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0.85 с (3H, Ме), 1.03 с (3H, Me), 1.99 д (1H, CH₂, ²J 15.7 Гц), 2.21 д (1Н, CH₂, ²J 15.7 Гц), 2.34 д (1Н, CH₂, ²J 16.4 Гц), 2.52 д (1Н, CH₂, ²J 16.4 Гц), 5.15 с (1Н, H⁴_{Py}), 6.60 уш.с (2H, NH₂), 7.25 д (2H, H_{аром}, J 8.5 Гц), 7.31 д (2H, H_{аром}, *J* 8.5 Гц), 7.51–7.72 м (4H, Н_{аром}), 8.40 д (1Н, Н_{аром}, *J* 8.2 Гц), 8.56 д (1Н, Н_{аром}, J 8.2 Гц), 9.59 уш.с (1Н, NН), 10.19 уш.с (1Н, СОNН). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 26.8, 29.4, 32.6, 35.0, 50.7, 66.8, 90.6, 108.9, 115.3, 116.6, 122.6, 127.6, 128.2, 129.0, 129.6, 130.9 (2C), 135.1 (2C), 137.2, 137.9, 139.8, 148.1, 149.2, 149.7, 151.2, 152.6, 162.9, 194.2. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 514.1 (100) $[M + 1]^+$. Найдено, %: С 67.77; Н 4.85; N 10.86. C₂₉H₂₅ClN₄OS. Вычислено, %: С 67.89; Н 4.91; N 10.92. M 513.06.

9-Аллил-3-амино-7,7-диметил-5-оксо-4-фенил-4,5,6,7,8,9-гексагидротиено[2,3-*b*]хинолин-2карбонитрил (11). Раствор из 1.4 г (10 ммоль) енаминокетона 1 и 1.9 г (10 ммоль) бензилиденцианотиоацетамида 2с в 20 мл ДМФА при 20°С

перемешивали 1 ч, прибавляли 0.63 мл (10 ммоль) α-хлорацетонитрила 9b, перемешивали 4 ч, прибавляли 5.6 мл (10 ммоль) 10%-ного водного раствора КОН и оставляли на сутки. Затем перемешиваемую смесь разбавляли 10 мл ДМФА, прибавляли 0.85 мл (10 ммоль) аллилбромила 5 и перемешивали 5 ч. Через 48 ч разбавляли равным объемом волы и оставляли на 24 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом и гексаном. Выход 2.6 г (68%), желтые пластинчатые кристаллы, при УФ-облучении флуоресцируют, т.пл. 225–227°С (BuOH). ИК спектр, v, см⁻¹: 3288, 3335, 3418 (NH₂), 2206 (C=N), 1707 (C=O), 1644 (δ NH₂). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 0.79 с (3H, Me), 0.97 с (3H, Me), 1.97 д (1H, CH₂, ²J 16.0 Гц), 2.15 д (1H, CH₂, ²*J* 16.0 Гц), 2.52 д (1H, CH₂CO, ²*J* 17.2 Гц), 2.64 д (1H, CH₂CO, ²*J* 17.2 Гц), 4.26–4.41 м (2H, NCH₂), 5.14 c (1H, H_{Pv}^4), 5.17 д (1H, =CH₂, J_{mpahc} 17.2 Гц), 5.26 д (1Н, =СН₂, *J_{uuc}* 9.6 Гц), 5.81–6.00 м (1H, CH=), 6.19 уш.с (2H, NH₂), 7.05 т (1H, Ph, J 7.2 Гц), 7.16 т (2Н, Ph, J 8.2 Гц), 7.21 д (2Н, Ph, J 7.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 26.8, 29.4, 32.6, 35.0, 38.4, 49.8, 66.0, 111.6, 111.7, 111.9, 116.8, 117.4, 126.5, 128.0 (2C), 128.3 (2C), 132.9, 145.4, 145.7, 151.5, 155.1, 194.7. HRMS (ESI), m/z: найдено 388.1484 $[M - H]^+$. С₂₃H₂₃N₃OS. Вычислено 388.1562.

1281

4-(4-Метоксифенил)-2-(циклогекс-2-ен-1-илтио)-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3-карбонитрил (14). Смесь 1.7 г (10 ммоль) енамина 12 и 2.2 г (10 ммоль) акрилтиоамида 2а в 20 мл ДМФА при 20°С перемешивали 1 ч, прибавляли 1.2 мл (10 ммоль) 3-бромциклогексена 3, перемешивали 4 ч и оставляли на 48 ч. Затем смесь разбавляли равным объемом воды и отфильтровывали образовавшийся осадок. Промывали водой, этанолом и гексаном. Выход 3.0 г (79%), бесцветный порошок, при УФ-облучении флуоресцирует, т.пл. 154–156°С (EtOH). ИК спектр, v, см⁻¹: 2218 (С≡N). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.63–1.76 м (3Н, Н_{алиф}), 1.79–1.84 м (4H, H_{алиф}), 2.03–2.17 м (3H, H_{алиф}), 2.44 т (2H, CH₂, J 6.0 Гц), 2.97 т (2H, CH₂, *J* 6.4 Гц), 3.86 с (3H, MeO), 4.68-4.79 м (1Н, SCH), 5.77-5.83 м (2Н, CH=CH), 6.99 д (2Н, Н_{аром}, *J* 8.7 Гц), 7.18 д (2Н, Н_{аром}, *J* 8.7 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 377.1 (100) $[M + 1]^+$. Найдено, %: С 73.28; Н 6.35; N 7.32. С₂₃H₂₄N₂OS. Вычислено, %: С 73.37; Н 6.43; N 7.44. М 376.52.

3-Амино-4-арил(гетарил)-2-*Z***-5**,**6**,**7**,**8-тетрагидротиено**[**2**,**3**-*b*]хинолины (15а–j) получали исходя соответственно из 1.7 г (10 ммоль) енамина **12** и 10 ммоль акрилтиоамидов **2а-f** аналогично соединению 14 до стадии разбавления водой, вместо чего в перемешиваемую смесь прибавляли 5.6 мл (10 ммоль) 10%-ного водного раствора КОН, перемешивали 4 ч и оставляли. Через 24 ч смесь разбавляли равным объемом воды и отфильтровывали образовавшийся осадок. Промывали водой, этанолом и гексаном.

З-Амино-4-(4-метоксифенил)-*N*-(о-толил)-5,6,7,8-тетрагидротиено[2,3-b]хинолин-2-карбоксамид (15а). Выход 3.5 г (80%), желтый мелкокристаллический порошок, при УФ-облучении флуоресцирует, т.пл. 268-270°С (ЕtOH). ИК спектр, v, см⁻¹: 3292–3410 (NH, NH₂), 1667 (CONH), 1641 (δ NH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.62–1.71 м (2Н, СН₂), 1.77–1.84 м (2Н, СН₂), 2.19 с (3H, Me), 2.35 т (2H, CH₂, *J* 6.3 Гц), 2.99 т (2H, CH₂, J 6.5 Гц), 3.84 с (3H, MeO), 5.68 уш.с (2H, NH₂), 7.13 д (2H, H_{аром}, J 8.4 Гц), 7.15–7.22 м (4H, H_{аром}), 7.27 д (2H, H_{аром}, J 8.4 Гц), 9.09 уш.с (1H, CONH). Спектр ЯМР ¹⁵С, δ, м.д.: 18.4, 22.6, 22.8, 26.8, 33.5, 55.7, 97.2, 115.0 (2C), 121.7, 126.3 (2C), 127.2, 127.4, 127.7, 129.8 (2C), 130.6, 134.5, 136.9, 145.9, 146.9, 156.9, 159.0, 159.8, 164.5. Масс-спектр, *m/z* $(I_{\text{отн}}, \%)$: 444.2 (100) $[M + 1]^+$. Найдено, %: С 70.29; Н 5.54; N 9.35. С₂₆Н₂₅N₃O₂S. Вычислено, %: С 70.40; H 5.68; N 9.47. M 443.57.

{3-Амино-4-(4-метоксифенил)-5,6,7,8-тетрагидротиено[2,3-*b***]хинолин-2-ил}(***п***-толил)ме-танон (15b).** Выход 3.2 г (81%), мелкие желтые блесточкообразные кристаллы, т.пл. 180–182°С (PrOH). ИК спектр, v, см⁻¹: 3290–3418 (NH₂), 1714 (C=O), 1637 (δ NH₂). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м.д.: 1.64 с (3H, Me), 1.66–1.77 м (2H, CH₂), 1.79– 1.96 м (2H, CH₂), 2.48 т (2H, CH₂, *J* 6.3 Гц), 3.10 т (2H, CH₂, *J* 6.5 Гц), 3.92 с (3H, MeO), 6.62 уш.с (2H, NH₂), 7.09 д (2H, H_{аром}, *J* 8.6 Гц), 7.23 д (2H, H_{аром}, *J* 8.6 Гц), 7.26 д (2H, Н_{аром}, *J* 8.1 Гц), 7.76 д (2H, H_{аром}, *J* 8.1 Гц). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 397.1 (100) [*M* + 1]⁺. Найдено, %: С 78.69; Н 5.98; N 6.95. С₂₆H₂₄N₂O₂S. Вычислено, %: С 78.76; Н 6.10; N 7.07. *M* 396.49.

3-Амино-*N***-(4-метоксифенил)-4-(4-хлорфенил)-5,6,7,8-тетрагидротиено**[**2,3-***b*]хинолин**-2карбоксамид (15с).** Выход 3.6 г (78%), желтые иглообразные мелкие кристаллы, т.пл. 256–258°С (АсОН) (при 220°С сублимируются). ИК спектр, v, см⁻¹: 3280–3412 (NH, NH₂), 1665 (СОNН), 1648 (δ NH₂). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д.: 1.28–1.49 м (2H, CH₂), 1.53–1.67 м (2H, CH₂), 2.26–2.36 м (2H, CH₂), 2.85–3.19 м (2H, CH₂), 3.73 с (3H, MeO), 5.64 уш.с (2H, NH₂), 6.86 д (2H, H_{аром}, *J* 8.1 Гц), 7.39 д (2H, H_{аром}, *J* 7.5 Гц), 7.51 д (2H, H_{аром}, *J* 8.1 Гц), 7.62 д (2H, H_{аром}, *J* 7.5 Гц), 9.22 уш.с (1H, CONH). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м.д.: 22.5, 22.7, 26.7, 33.6, 55.6, 96.4, 114.2 (2C), 122.3, 123.6 (2C), 129.6 (2C), 130.7 (2C), 132.3 (2C), 134.2, 136.6, 142.3, 143.4, 146.7, 154.9, 159.2, 164.3. Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 464.2 (100) [M + 1]⁺. Найдено, %: С 64.65; Н 4.66; N 8.95. С₂₅H₂₂CIN₃O₂S. Вычислено, %: С 64.72; Н 4.78; N 9.06. *M* 463.99.

3-Амино-*N*-(4-бромфенил)-4-(4-хлорфенил)-5,6,7,8-тетрагидротиено[2,3-b]хинолин-2-карбоксамид (15d). Выход 3.7 г (72%), желтый порошок, при УФ-облучении флуоресцирует, т.пл. 294–296°С (BuOH). ИК спектр (KBr), v, см⁻¹: 3280– 3483 (NH, NH₂), 1637 (δNH₂), 1595 (CONH). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.54–1.73 м (2Н, CH₂), 1.76–1.82 м (2Н, СН₂), 2.29 т (2Н, СН₂, *J* 6.4 Гц), 2.96 т (2Н, CH₂, J 6.5 Гц), 5.70 уш.с (2H, NH₂), 7.40 д (2H, Наром, Ј 8.2 Гц), 7.43 д (2Н, Наром, Ј 8.2 Гц), 7.60 д (2H, H_{аром}, *J* 8.4 Гц), 7.63 д (2H, H_{аром}, *J* 8.4 Гц), 9.51 уш.с (1H, CONH). Спектр ЯМР ¹³С, б, м.д.: 22.4, 22.6, 26.7, 33.5, 96.8, 115.5, 116.6, 121.0, 123.4 (2C), 127.3, 129.7 (2C), 130.5 (2C), 131.6 (2C), 134.2, 138.7, 144.9, 147.5, 156.9, 159.4, 164.4. HRMS (ESI), m/z: найдено 513.0198 $[M + H]^+$. C₂₄H₁₉BrClN₃OS. Вычислено 513.0121.

3-амино-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-Метил тиено[2,3-b]хинолин-2-карбоксилат (15е). Выход 2.4 г (71%), желтые кристаллы, при УФ-облучении флуоресцируют, т.пл. 232-234°С (МеОН). ИК спектр, v, см⁻¹: 3285–3415 (NH₂), 1711 (С=О), 1630 (δNH₂). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 1.62–1.73 м (2H, CH₂), 1.75–1.81 м (2H, CH₂), 2.32 т (2H, CH₂, J 6.3 Гц), 2.98 т (2H, CH₂, J 6.5 Гц), 3.72 с (3H, МеО), 5.46 уш.с (2Н, NH₂), 7.27-7.39 м (2Н, Ph), 7.54-7.69 м (3H, Ph). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃), δ, м.д.: 22.0, 22.6, 26.9, 33.4, 51.7, 108.3, 116.4, 121.2, 124.9, 128.5 (2C), 129.5, 129.7 (2C), 129.9, 137.6, 144.8, 146.2, 154.1. HRMS (ESI), m/z: найдено 339.1164 $[M + H]^+$. С₁₉H₁₈N₂O₂S. Вычислено 339.1089.

{3-Амино-4-(5-метилфуран-2-ил)-5,6,7,8тетрагидротиено[2,3-*b***]хинолин-2-ил}(4-хлорфенил)метанон (15f).** Выход 3.8 г (85%), желтый порошок, т.пл. 187–189°С (ВиОН). ИК спектр, v, см⁻¹: 3295–3400 (NH₂), 1697 (С=О), 1645 (бNH₂). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.71–1.79 м (2H, CH₂), 1.82–1.96 м (2H, CH₂), 2.43 с (3H, Me), 2.69 т (2H, CH₂, *J* 5.4 Гц), 2.99 т (2H, CH₂, *J* 5.2 Гц), 6.27 д (1H, $H^4_{\phi y p \mu \pi}$, *J* 3.5 Гц), 6.59 д (1H, $H^3_{\phi y p \mu \pi}$, *J* 3.5 Гц), 7.06 уш.с (2H, NH₂), 7.50 д (2H, $H_{a p 0 M}$, *J* 7.9 Гц), 7.75 д (2H, $H_{a p 0 M}$, *J* 7.9 Гц). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{0 TH}, %): 451.1 (100) [*M* + 1]⁺. Найдено, %: C 61.18; H 4.16; N 6.15. C₂₃H₁₉ClN₂O₂S. Вычислено, %: C 61.26; H 4.25; N 6.21. *M* 450.95.

3-Амино-4-(2,5-диметоксифенил)-Л-фенил-5,6,7,8-тетрагидротиено[2,3-b]хинолин-2-карбоксамид (15g). Выход 3.5 г (77%), желтые кристаллы, т.пл. 243-245°С (ВиОН) (при 200°С сублимируются). ИК спектр, v, см⁻¹: 3290-3418 (NH, NH₂), 1655 (СОNН), 1632 (бNH₂). Спектр ЯМР ¹Н, б, м.д.: 1.56–1.81 м (4Н, 2СН₂), 2.24–2.48 м (2H, CH₂), 2.98 т (2H, CH₂, J 4.8 Гц), 3.60 с (3H, Ме), 3.73 с (3H, Me), 5.73 уш.с (2H, NH₂), 6.77 с (1H, H_{аром}), 7.03 т (1H, H_{аром}, *J* 7.4 Гц), 7.05 д (1H, Н_{аром}, *J* 7.4 Гц), 7.15 д (1Н, Н_{аром}, *J* 7.6 Гц), 7.27 т (2H, H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.60 д (2H, H_{аром}, J 7.6 Гц), 9.19 уш.с (1H, CONH). Спектр ЯМР ¹³С, б, м.д.: 22.6 (2C), 26.0, 33.5, 56.2, 56.7, 97.5, 109.8, 114.0, 115.3, 116.2, 121.7 (2C), 123.8, 124.5, 127.8, 128.7 (2C), 139.3, 142.8, 147.3, 150.3, 154.0, 156.9, 159.1, 164.5. HRMS (ESI), m/z: найдено 460.1694 $[M + H]^+$. С₂₆Н₂₅N₃O₃S. Вычислено 460.1617.

3-Амино-4-(2,5-диметоксифенил)-5,6,7,8тетрагидротиено[2,3-b]хинолин-2-карбоксамид (15h). Выход 2.7 г (70%), желтый порошок, т.пл. 206–208°С (BuOH). ИК спектр, v, см⁻¹: 3290–3416 (NH₂), 1668 (CONH), 1630 (δNH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.56-1.70 м (2Н, СН₂), 1.72-1.83 м (2Н, СН₂), 2.24–2.46 м (2H, CH₂), 2.87–3.02 м (2H, CH₂), 3.65 с (3Н, Ме), 3.73 с (3Н, Ме), 5.66 уш.с (2Н, NH₂), 6.78 уш.с (1Н, CONH₂), 7.04-7.21 м (4Н, H_{аром}, CONH₂). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 22.7, 26.1, 33.4, 40.5, 56.1, 56.5, 97.4, 113.7, 115.2, 115.9, 122.0, 124.4, 127.5, 142.8, 146.3, 150.2, 153.8, 156.6, 158.6, 167.6. Macc-спектр, m/z (I_{0TH} , %): 384.1 (100) [M + 1]⁺. Найдено, %: С 62.55; Н 5.40; N 10.83. С₂₀Н₂₁N₃O₃S. Вычислено, %: С 62.64; Н 5.52; N 10.96. M 383.47.

{3-Амино-4-(2,5-диметоксифенил)-5,6,7,8тетрагидротиено[2,3-*b***]хинолин-2-ил}(4-метоксифенил)метанон (15i). Выход 3.2 г (68%), желтый порошок, при УФ-облучении флуоресцирует, т.пл. 232–234°С (диоксан). ИК спектр, v, см⁻¹: 3311–3435 (NH₂), 1707 (С=О), 1635 (\deltaNH₂). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), \delta, м.д.: 1.71–1.82 м (2H, CH₂), 1.84–1.99 м (2H, CH₂), 2.46 т (2H, CH₂,** *J* **4.8 Гц), 3.11 т (2H, CH₂,** *J* **6.0 Гц), 3.73 с (3H, Me), 3.81 с (3H, Me), 3.89 с (3H, Me), 6.73 уш.с (2H, NH₂), 6.96 д (2H, H_{аром},** *J*

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 8 2019

8.6 Гц), 7.04 уш.с (2H, H_{аром}), 7.28 с (1H, H_{аром}), 7.87 д (2H, H_{аром}, *J* 8.6 Гц). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 475.1 (100) [*M* + 1]⁺. Найдено, %: С 68.25; Н 5.43; N 5.81. С₂₇H₂₆N₂O₄S. Вычислено, %: С 68.33; Н 5.52; N 5.90. *M* 474.58.

Метил 3-амино-4-(тиофен-2-ил)-5.6.7.8-тетрагидротиено[2.3-b]хинолин-2-карбоксилат (15i). Выход 2.7 г (78%), мелкокристаллический желтый порошок, т.пл. 203-205°С (МеОН). ИК спектр, v, cm⁻¹: 3288-3411 (NH₂), 1715 (C=O), 1637 (δNH₂). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1.73–1.95 м (4H, 2CH₂), 2.41 т (2H, CH₂, J 5.1 Гц), 3.02 т (2H, CH₂, J 5.6 Гц), 3.53 с (3H, MeO), 5.84 уш.с (2H, NH₂), 7.14-7.19 м (1H, H⁴_{тиофена}), 8.02 д (1H, H³_{тиофена}, J 4.6 Гц), 8.35 д (1H, Н⁵_{тиофена}, J 3.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, б, м.д.: 22.5, 22.6, 26.4, 33.7, 51.9, 94.5, 121.7, 128.6, 129.0, 129.5, 134.3, 139.3, 147.9, 148.2, 158.2, 160.1, 165.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 345.0 (100) [M + 1]⁺. Найдено, %: С 59.19; Н 4.55; N 8.02. С₁₇Н₁₆N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 59.28; Н 4.68; N 8.13. M 344.46.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов. Хинолины: химия и биологическая активность. Ред. В.Г. Карцев. М.: Международный благотворительный фонд «Научное партнерство»; МБФНП (ICSPF), 2007, 6, 744.
- Leung E., Hung J.M., Barker D., Reynisson J. Med. Chem. Commun. 2014, 5, 99. doi 10.1039/C3MD00290J
- Yang B.V. Пат. 6596735 (2003). США. РЖХим. 2004, 04.08-19О.89П.
- 4. Yang B.V. Пат. 6258824 (2001). США. РЖХим. 2002, 02.14-19О.73П.
- 5. Wissner A., Tsou H.-R., Floyd M.B., Johnson B.D., Overbeek-Klumpers E.G. Пат. 6821988 (2004). США. *РЖХим.* 2005, 05.11-19О.108П.
- Bakhite E.A., Abd-Ella A.A., El-Sayed M.E.A., Abdel-Raheem S.A.A. J. Agric. Food Chem. 2014, 62, 9982. doi 10.1021/jf503992y
- 7. Yuan J., Maynard G., Hutchison A. Пат. 7041664 (2006). США. РЖХим. 2007, 07.03-19О.83П.
- Дяченко В.Д., Дяченко И.В., Ненайденко В.Г. Усп. хим. 2018, 87, 1. [Dyachenko V.D., Dyachenko I.V., Nenaidenko V.G. Russ. Chem. Rev. 2018, 87, 1.] doi 10.1070/RCR4760

- Магеррамов А.М., Шихалиев Н.Г., Дяченко В.Д., Дяченко И.В., Ненайденко В.Г. α-Цианотиоацетамид. М.: Техносфера, 2018, 224.
- Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д., Литвинов В.П. XГС. 1999, 230. [Krivokolysko S.G., Dyachenko V.D., Litvinov V.P. Chem. Heterocycl. Comp. 1999, 35, 206.] doi 10.1007/BF02251711
- Дяченко В.Д., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. *ЖОрХ.* 1998, 34, 750. [Dyachenko V.D., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. *Russ. J. Org. Chem.* 1998, 34, 707.]
- Дяченко В.Д., Нестеров В.Н., Дяченко С.В., Черных А.В. ЖОрХ. 2015, 51, 880. [Dyachenko V.D., Nesterov V.N., Dyachenko S.V., Chernykh A.V. Russ. J. Org. Chem. 2015, 51, 864.] doi 10.1134/ S1070428015060081
- Дяченко В.Д., Чернега А.Н. ЖОрХ. 2006, 42, 585. [Dyachenko V.D., Chernega A.N. Russ. J. Org. Chem. 2006, 42, 567.] doi 10.1134/S1070428006040142
- 14. Дяченко В.Д. Укр. хим. журн. 2008, 74, 51.
- Hung J.M., Arabshahi H.J., Leung E., Reynisson J., Barker D. *Eur. J. Med. Chem.* 2014, *86*, 420. doi 10.1016/j.ejmech.2014.09.001
- Дяченко В.Д., Кривоколыско С.Г., Нестеров В.Н., Литвинов В.П. ЖОрХ. 1997, 33, 1580. [Dyachenko V.D., Krivokolysko S.G., Nesterov V.N., Litvinov V.P. Russ. J. Org. Chem. 1997, 33, 1501.]
- Дяченко В.Д., Дяченко А.Д. ЖОрХ. 2008, 44, 415. [Dyachenko V.D., Dyachenko A.D. Russ. J. Org. Chem. 2008, 44, 412.] doi 10.1134/S1070428008030172
- Дяченко В.Д., Нестеров В.Н., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. XTC. 1997, 33, 785. [Dyachenko V.D., Nesterov V.N., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. Chem. Heterocycl. Compd. 1997, 33, 684.] doi 10.1007/ BF02291800
- Дяченко В.Д., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. XГС. 1998, 34, 81. [Dyachenko V.D., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. Chem. Heterocycl. Compd. 1998, 34, 73.] doi 10.1007/BF02290616
- Дяченко А.Д., Десенко С.М., Дяченко В.Д. XTC.
 2002, 38, 845. [Dyachenko A.D., Desenko S.M., Dyachenko V.D. Chem. Heterocycl. Compd. 2002, 38, 747.] doi 10.1023/A:1019942024774
- Stork G., Brizzolara A., Landesman H., Szmuszkovicz J., Terrell R. J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 207. doi 10.1021/ja00885a021
- Литвинов В.П., Шаранин Ю.А., Гончаренко М.П., Дяченко В.Д., Шестопалов А.М. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1991**, *40*, 1888. [Litvinov V.P., Sharanin Yu.A., Goncharenko M.P., Dyachenko V.D., Shestopalov A.M. *Russ. Chem. Bull.* **1991**, *40*, 1675.] doi 10.1007/ BF01172273
- Дяченко В.Д., Солодуха М.В. ЖОрХ. 2011, 47, 1322. [Dyachenko V.D., Solodukha M.V. Russ. J. Org. Chem. 2011, 47, 1341.] doi 10.1134/S1070428011090144

- 24. Литвинов В.П., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. *Химия тиенопиридинов и родственных систем*. М.: Наука, **2006**, 407.
- 25. Антипин И.С., Казымова М.А., Кузнецов М.А., Васильев А.В., Ищенко М.А., Кирюшкин А.А., Кузнецова Л.М., Макаренко С.В., Островский В.А., Петров М.Л., Солод О.В., Тришин Ю.Г., Яковлев И.П., Ненайденко В.Г., Белоглазкина Е.К., Белецкая И.П., Устынюк Ю.А., Соловьев П.А., Иванов И.В., Малина Е.В., Сивова Н.В., Негребецкий В.В., Бауков Ю.И., Пожарская Н.А., Травень В.Ф., Шекотихин А.Е., Варламов А.В., Борисова Т.Н., Лесина Ю.А., Краснокутская Е.А., Рогожников С.И., Шуров С.Н., Кустова Т.П., Клюев M.B., Хелевина О.Г., Стужин П.А., Федоров А.Ю., Гущин А.В., Додонов В.А., Колобов A.B., Плахтинский В.В., Орлов В.Ю., Кривенько А.П., Федотова О.В., Пчелинцева Н.В., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н., Климочкин Ю.Н., Климочкина А.Ю., Курятников В.Н., Малиновская Ю.А., Левина А.С., Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И., Фисюк А.С., Аксенов А.В., Аксенов Н.А., Аксенова И.В. ЖОрХ. 2017, 53, 1257. [Antipin I.S., Kazymova M.A., Kuznetsov M.A., Vasilyev A.V., Ishchenko M.A., Kiryushkin A.A., Kuznetsova L.M., Makarenko S.V., Ostrovskii V.A., Petrov M.L., Solod O.V., Trishin Yu.G., Yakovlev I.P., Nenaidenko V.G., Beloglazkina E.K., Beletskaya I.P., Ustynyuk Yu.A., Solov'ev P.A., Ivanov I.V., Malina E.V., Sivova N.V., Negrebetskii V.V., Baukov Yu.I., Pozharskaya N.A., Traven' V.F., Shchekotikhin A.E., Varlamov A.V., Borisova T.N., Lesina Yu.A., Krasnokutskaya E.A., Rogozhnikov S.I., Shurov S.N., Kustova T.P., Klyuev M.V., Khelevina O.G., Stuzhin P.A., Fedorov A.Yu., Gushchin A.V., Dodonov V.A., Kolobov A.V., Plakhtinskii V.V., Orlov V.Yu., Kriven'ko A.P., Fedotova O.V., Pchelintseva N.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N., Klimochkin Yu.N., Klimochkina A.Yu., Kuryatnikov V.N., Malinovskaya Yu.A., Levina A.S., Zhuravlev O.E., Voronchikhina L.I., Fisyuk A.S., Aksenov A.V., Aksenov N.A., Aksenova I.V. Russ. J. Org. Chem. 2017, 53, 1275.] doi 10.1134/S1070428017090019
- 26. Коновалов А.И., Антипин И.С., Бурилов В.А., Маджидов Т.И., Курбангалиева А.Р., Немтарев А.В., Соловьева С.Е., Стойков И.И., Мамедов В.А., Захарова Л.Я., Гаврилова Е.Л., Синяшин О.Г., Балова И.А., Васильев А.В., Зенкевич И.Г., Красавин М.Ю., Кузнецов М.А., Молчанов А.П., Новиков М.С., Николаев В.А., Родина Л.Л., Хлебников А.Ф., Белецкая И.П., Вацадзе С.З., Громов С.П., Зык Н.В., Лебедев А.Т., Леменовский Д.А., Петросян В.С., Ненайденко В.Г., Негребецкий В.В., Бауков Ю.И., Шмиголь Т.А., Корлюков А.А., Тихомиров А.С., Щекотихин А.Е., Травень В.Ф., Воскресенский Л.Г., Зубков Ф.И., Голубчиков О.А., Семейкин А.С., Березин Д.Б.,

Стужин П.А., Филимонов В.Д., Краснокутская Е.А., Федоров А.Ю., Нючев А.В., Орлов В.Ю., Бегунов Р.С., Русаков А.И., Колобов А.В., Кофанов Е.Р., Федотова О.В., Егорова А.Ю., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н., Климочкин Ю.Н., Осянин В.А., Резников А.Н., Фисюк А.С., Сагитуллина Г.П., Аксенов А.В., Аксенов Н.А., Грачев М.К., Масленникова В.И., Коротеев М.П., Брель А.К., Лисина С.В., Медведева С.М., Шихалиев Х.С., Субоч Г.А., Товбис М.С., Миронович Л.М., Иванов С.М., Курбатов С.В., Клецкий М.Е., Буров О.Н., Кобраков К.И., Кузнецов Д.Н. ЖОрХ. 2018, 54, 161. [Konovalov A.I., Antipin I.S., Burilov V.A., Madzhidov T.I., Kurbangalieva A.R., Nemtarev A.V., Solovieva S.E., Stoikov I.I., Mamedov V.A., Zakharova L.Ya., Gavrilova E.L., Sinvashin O.G., Balova I.A., Vasilyev A.V., Zenkevich I.G., Krasavin M.Yu., Kuznetsov M.A., Molchanov A.P., Novikov M.S., Nikolaev V.A., Rodina L.L., Khlebnikov A.F., Beletskaya I.P., Vatsadze S.Z., Gromov S.P., Zyk N.V., Lebedev A.T., Lemenovskii D.A., Petrosvan V.S., Nenaidenko V.G., Negrebetskii V.V., Baukov Yu.I., Shmigol' T.A., Korlyukov A.A., Tikhomirov A.S., Shchekotikhin A.E., Traven' V.F., Voskresenskii L.G., Zubkov F.I., Golubchikov O.A., Semeikin A.S., Berezin D.B., Stuzhin P.A., Filimonov V.D., Krasnokutskaya E.A., Fedorov A.Yu., Nyuchev A.V., Orlov V.Yu., Begunov R.S., Rusakov A.I., Kolobov A.V., Kofanov E.R., Fedotova O.V., Egorova A.Yu., Charushin V.N., Chupakhin O.N., Klimochkin Yu.N., Osyanin V.A., Reznikov A.N., Fisyuk A.S., Sagitullina G.P., Aksenov A.V., Aksenov N.A., Grachev M.K., Maslennikova V.I., Koroteev M.P., Brel' A.K., Lisina S.V., Medvedeva S.M., Shikhaliev Kh.S., Suboch G.A., Tovbis M.S., Mironovich L.M., Ivanov S.M., Kurbatov S.V., Kletskii M.E., Burov O.N., Kobrakov K.I., Kuznetsov D.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 157.] doi 10.1134/S107042801802001X

- Battye, T.G., Kontogiannis, L., Johnson, O., Powell, H.R., Leslie, A.G.W. *Acta Cryst.* 2011, *D67*, 271. doi 10.1107/S0907444910048675
- Evans, P. Acta Cryst. 2006, D62, 72. doi 10.1107/ S0907444905036693
- 29. Sheldrick, G. M. Acta Cryst. 2015, C71, 3. doi 10.1107/ S2053229614024218
- Дяченко И.В. ЖОрХ. 2015, 51, 1614. [Dyachenko I.V. Russ. J. Org. Chem. 2015, 51, 1584.] doi 10.1134/ S1070428015110111

Synthesis of Functionalized Partially Hydrogenated Quinolines with the Tandem "Stork Reaction – Intramolecular Transamination – Alkylation"

I. V. Dyachenko^{*a*}, *, I. N. Kalashnik^{*a*}, V. D. Dyachenko^{*a*}, P. V. Dorovatovskii^{*b*}, **, V. N. Khrustalev^{*b*, *c*}, ***, and V. G. Nenaidenko^{*d*}, ****

^a Taras Shevchenko Lugansk National University, 91011, Ukraine, Lugansk, ul. Oboronnaya 2 *e-mail: ivladya87@mail.ru

^b Kurchatov Institute National Research Center, 123182, Russia, Moscow, ul. Akad. Kurchatova 1 **e-mail: paulgemini@mail.ru

^c Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), 117198, Russia, Moscow, ul. Miklukho-Maklaya 6 ***e-mail: vnkhrustalev@gmail.com

^d Lomonosov Moscow State University, 119991, Russia, Moscow, ul. Leninskie Gory 1, str. 3 ****e-mail: nenajdenko@gmail.com

Received June 5, 2018; revised June 18, 2019; accepted June 18, 2019

The tandem "Stork reaction – intramolecular transamination – alkylation" synthesized functionalized partially hydrogenated quinolines. Molecular and crystal structure of 8,8-dimethyl-5-(4-methoxyphenyl)-6-oxo-2,5,6,7,8,9-hexahydro-1*H*-thiazolo[3,2-*a*]quinolin-4-carbonitrile, 9-allyl-3-amino-7,7-dimethyl-5-oxo-4-phenyl-4,5,6,7,8,9-hexahydrothieno[2,3-*b*]quinoline-2-carbonitrile and 3-amino-4-(2,5-dimethoxyphenyl)-*N*-phenyl-5,6,7,8-tetrahydrothieno[2,3-*b*]quinoline-2-carboxamide was studied by X-ray structural analysis.

Keywords: partially hydrogenated quinolines, Stork reaction, intramolecular transamination, alkylation, [3,3]-sigmatropic rearrangement, X-ray structural analysis