



УДК 547.831.3+543.51

## Эффективный способ получения и хромато-масс-спектрометрическое исследование 4(1',3'-дитиол-2'-илиден)гидрохинолин-3-тиона, гидрохино[3,4-в]-1,6,6а( $\lambda^4$ )-тритапенталена и 1',3'-дитиоло-2'-спиро-8-[тиино[2,3-с]гидрохинолина]

Медведева С.М., Шихалиев Х.С.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 25.06.2014 г.

### Аннотация

Предложен эффективный способ получения 4-(4'-карбэтокси-1',3'-дитиол-2'-илиден)-2,2,6-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-3-тиона, 2(3)-карбэтокси-5,9,9-триметил-8,9-дигидрохино[3,4-в]-1,6,6а( $\lambda^4$ )-тритапенталена и 2,2,8-триметил-4',9-дикарбэтокси-1',3'-дитиоло-2'-спиро-8-[2,3-дигидро-8H-тиино[2,3-с]хинолина]. Хромато-масс-спектрометрическое исследование этих соединений показало, что в условиях ионизации двойным электроспреем, менее устойчивой является первая гетероциклическая система, наибольшей устойчивостью обладает последняя.

**Ключевые слова:** 1,2-дитиол-3-тион, хромато-масс-спектрометрия, 4-(4'-карбэтокси-1',3'-дитиол-2'-илиден)-2,2,6-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-3-тион, 2(3)-карбэтокси-5,9,9-триметил-8,9-дигидрохино[3,4-в]-1,6,6а( $\lambda^4$ )-тритапентален и 2,2,8-триметил-4',9-дикарбэтокси-1',3'-дитиоло-2'-спиро-8-[2,3-дигидро-8H-тиино[2,3-с]хинолин].

Suggest an efficient method for producing of 4-(4'-carboethoxy-1',3'-dithiol-2'-ylidene)-2,2,6-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-3-thione, 2 (3)-carboethoxy-5,9,9-trimethyl-8,9-dihydroquinoline[3,4-b]-1,6,6a ( $\lambda^4$ )-tritiapentalene and 2,2,8-trimethyl-4',9-dicarboethoxy-1',3'-dithiolo-2'-spiro-8-[2,3-dihydro-8H-thiino[2,3-c]quinoline]. The Chromato-Mass-Spectrometric investigation of these compounds showed that less stable in the ionization by dual ESI is the first heterocyclic system, the latter has the greatest stability.

**Keywords:** 1,2-dithiol-3-thione, chromatography-mass spectrometry, 4-(4'-carboethoxy-1',3'-dithiol-2'-ylidene)-2,2,6-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-3-thione, 2 (3)-carboethoxy-5,9,9-trimethyl-8,9-dihydroquinoline[3,4-b]-1,6,6a ( $\lambda^4$ )-tritiapentalene and 2,2,8-trimethyl-4',9-dicarboethoxy-1',3'-dithiolo-2'-spiro-8-[2,3-dihydro-8H-thiino[2,3-c]quinoline]

### Введение

Органические соединения серы применяются во многих сферах человеческой деятельности, таких как: медицина, сельское хозяйство, полиграфия и целлюлозно-бумажная промышленность, химический анализ, защита металлов от коррозии и износа, обогащение руд, получение полимеров и поверхностно-активных соединений (ПАВ) [1-2]. В частности, производные 1,2-дитиол-3-тиона применяются в качестве ингибиторов коррозии черных металлов; используются, как компоненты смазочно-охлаждающих жидкостей и смазочных масел, работающих под давлением;

являются стабилизаторами окисления моторных топлив и ускорителями вулканизации; ПАВ; десенсибилизаторы фотоматериалов; используются в синтезе цианиновых красителей [3, 4]. Ранее, были изучены методы выделения и последующей модификации соединений этого класса из природных источников, например, лекарственный препарат — пенициллин, или ряд соединений, получаемых в результате переработки угля, нефти и нефтепродуктов: тиолы, сульфиды, дисульфиды.

Хорошо известно, что производные 2,2,4-триметилгидрохинолинов используются в качестве антиоксидантов различных материалов, содержащих двойные связи, в том числе растительных масел и продуктов их переработки, и могут входить в состав поверхностно-активных соединений, таким образом, увеличивая спектр их практически полезных свойств [5-6]. Таким образом, широкий спектр использования сероорганики в народном хозяйстве, потребовал разработки новых методов лабораторного и промышленного синтеза соединений данного класса. В связи с этим, получение новых полигетероциклических соединений высокой степени чистоты, в которых гидрохинолиновый фрагмент аннелирован с серосодержащим циклом и образованных на основе трансформации 1,2-дителиол-3-тионового фрагмента 2,3-дителиоло[5,4-с]хинолин-1-тиона, а так же, установление их структуры современными физико-химическими методами анализа — является актуальной задачей.

Целью данной работы является изучение взаимодействия 4,4,8-триметил-4,5-дигидро-2,3-дителиоло[5,4-с]хинолин-1тиона с этилпропиолатом; выделение индивидуальных продуктов из реакционной массы различными хроматографическими методами; и подтверждение их строения на основе данных хромато-масс-спектрометрии.

## Эксперимент

При взаимодействии 4,4,8-триметил-4,5-дигидро-2,3-дителиоло[5,4-с]хинолин-1тиона с избытком этилпропиолата в кипящем толуоле получена смесь 4-(4'-карбэтокси-1',3'-дителиол-2'-илиден)-2,2,6-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-3-тиона 1, 2(3)-карбэтокси-5,9,9-триметил-8,9-дигидрохино[3,4-в]-1,6,6а(λ<sup>4</sup>)-тритиапенталена 2 и 2,2,8-триметил-4',9-дикарбэтокси-1',3'-дителиоло-2'-спиро-8-[2,3-дигидро-8H-тиино[2,3-с]хинолина] 3 представленных на рис. 1.

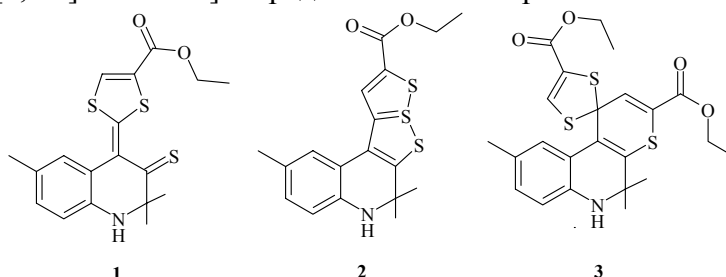


Рис. 1. Структуры 4-(4'-карбэтокси-1',3'-дителиол-2'-илиден)-2,2,6-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-3-тиона (1), 2(3)-карбэтокси-5,9,9-триметил-8,9-дигидрохино[3,4-в]-1,6,6а(λ<sup>4</sup>)-тритиапенталена (2) и 2,2,8-триметил-4',9-дикарбэтокси-1',3'-дителиоло-2'-спиро-8-[2,3-дигидро-8H-тиино[2,3-с]хинолина] (3)

Хроматографическое разделение полученной реакционной смеси, методом обращённой высокоэффективной жидкостной хроматографии, осуществляли на

комплексе — Agilent 1260 Infinity с времяпролётным масс-селективным детектором — Agilent 6230 TOF LC/MS. Для разделения данных структур была выбрана колонка — Agilent ZORBAX Eclipse Plus Phenyl-Hexyl (Part. No 959741-912) со стационарной фазой плотно упакованного диметилфенилгексилсилана, представляющего собой альтернативу колонкам с селективностью фаз C18 и C8. Элюент: метанол-вода (в начальном соотношении 5 : 95% и в конце — 100% метанола). Оба растворителя подкисляли раствором муравьиной кислоты (до концентрации 0,1%). Скорость подвижной фазы 0,4 мл/мин. Температура термостата колонок — 30°C. Объём вводимой пробы — 5-10 мкл, растворитель — метанол. Детектирование масс проводили в следующих условиях: коллизонный газ — азот, 1,65 мТорр; осушающий газ — 300-325°C; давление небулайзера - 20 psig; напряжение капилляра — 4кВ. Оптика: фрагментатор — 216В, скиммер - 67В. Oct 1 RF Vpp — 750В. Диапазон фиксируемых масс —30-1000 m/z.

Пробу растворяли в метаноле, концентрация 5-10 мг/мл, и отфильтровывали через политетрафтороэтиленовую мембрану (размер пор 0,2 мкм) с использованием набора д/фильтрации НФ-13 (ЗАО "БиоХимМак", Россия).

### Обсуждение результатов

Взаимодействие 4,4,8-триметил-4,5-дигидро-2,3-дитиоло[5,4-с]хинолин-1тиона с этилпропиолатом в кипящем толуоле приводит к смеси 4(1',3'-дитиол-2'-илиден)гидрохинолин-3-тиона 1, гидрохино[3,4-в]-1,6,6а(λ<sup>4</sup>)-тритапенталена 2 и 1',3'-дитиоло-2'-спиро-8-[тиино[2,3-с]гидрохинолина] 3. Для получения индивидуальных соединений 1-3 были подобраны определенные растворители (хлороформ, *o*-ксилол и толуол, соответственно), в которых шло взаимодействие реагентов при кипячении в течение достаточно длительного (порядка 20 ч.) времени [7]. Так же, был предложен эффективный способ получения индивидуальных соединений 1-3 высокой степени чистоты реакцией 4,4,8-триметил-4,5-дигидро-2,3-дитиоло[5,4-с]хинолин-1тиона с полуторным избытком этилпропиолата при кипячении в толуоле в течение 1-1,5 ч. с последующим хроматографическим разделением смеси методом колоночной хроматографии на силикагеле высокой степени чистоты, с размером частиц — 130-270 mesh и размером пор 60 ангстрем (элюент: хлороформ-этилацетат в разных соотношениях). Индивидуальность и чистота полученных соединений подтверждалась с помощью хромато-масс-спектрометрии.

В масс-спектрах соединений 1-3 (табл. 1) были выделены базовые пики, одним из которых, является характерный пик молекулярного иона, согласующийся со структурой этих соединений. В качестве примера на схемах 1-3 приведены пути наиболее вероятно протекающей фрагментации 4-(4'-карбэтокси-1',3'-дитиол-2'-илиден)-2,2,6-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-3-тиона 1, 2,2,8-триметил-4',9-дикарбэтокси-1',3'-дитиоло-2'-спиро-8-[2,3-дигидро-8H-тиино[2,3-с]хинолина] 2 и 2(3)-карбэтокси-5,9,9-триметил-8,9-дигидрохино[3,4-в]-1,6,6а(λ<sup>4</sup>)-тритапенталена 3, соответственно.

Масс-спектрометрическое изучение выделенного 4-(4'-карбэтокси-1',3'-дитиол-2'-илиден)-2,2,6-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-3-тиона 1 показало, что пик его молекулярного ион-радикала средней интенсивности (I=65%). Наблюдаются более интенсивные пики ионов [M - Me]<sup>+</sup> и [M - SH]<sup>+</sup>. Максимальной интенсивностью (I=100%) обладает ион образованный при отщеплении от молекулы метильного радикала или нейтральной молекулы этилпропиолата. Вероятные пути

распада молекулярного иона 4-(4'-карбэтокси-1',3'-дитиол-2'-илиден)-2,2,6-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-3-тиона представлены на схеме 1.

Таблица 1. Хромато-масс-спектры соединений 1, 2, 3

Соединение	$m/z$ ( $I_{rel.}$ , %)
1	377 (65) [ $M^+$ ]; 362 (89); 344 (92); 316 (43); 279 (5); 264 (100); 246 (14); 220 (26); 214 (18); 188 (14); 174 (13); 147 (15); 132 (11); 124 (12); 59 (12)
2	377 (5) [ $M^+$ ]; 362 (9); 333 (4); 318 (6); 288 (2); 246 (34); 64 (100)
3	475 (13) [ $M^+$ ]; 460 (100); 401 (5); 386 (37); 327 (8); 310 (20); 285 (11); 278 (6); 288 (7); 256 (8); 168 (6)

По одному из механизмов дефрагментации (схема 1), обычному для всех 2,2,4-триметилзамещенных гидрохиолинов [8, 9], происходит элиминирование метильного радикала с образованием иона с  $m/z = 362$ . Образование наиболее интенсивного иона с  $m/z = 264$  связано с последующим элиминированием нейтральной молекулы этилпропиолата.

При этом обращает на себя внимание тот факт, что интенсивность иона с  $m/z=279$ , который образуется при таком же элиминировании молекулы этилпропиолата от молекулярного иона-радикала очень низкая (5%). Это является дополнительным подтверждением достаточной устойчивости сопряженной системы 1',3'-дитиолиден-2'-хиолин-3-тиона. Дальнейший распад иона с  $m/z = 264$ , как и для простых неконденсированных 1,2-дитиол-3-тионов [9], происходит за счет разрыва неустойчивой S-S связи с последующим параллельным выбросом нейтральных молекул CS и CS<sub>2</sub>.

Второй путь фрагментации молекулярного иона (схема 1) обусловлен внутримолекулярной перегруппировкой с последующим выбросом тильного радикала и образованием достаточно устойчивого иона с  $m/z = 344$  ( $I=85\%$ ). Распад этого иона протекает за счет последовательного выброса молекулы этилена, пропиоловой кислоты и атома серы до 2-изопропилиндольного иона с  $m/z = 214$ .

Исследование 2(3)-карбэтокси-5,9,9-триметил-8,9-дигидрохино[3,4-в]-1,6,6a( $\lambda^4$ )-триапенталена 2 с помощью масс-спектрометрии показало, что эта гетероциклическая система, в отличие от изомерной 1,3-дитиолилиденовой системы, очень устойчива и в результате мягкой ионизации не происходит отрыва молекулы этилпропиолата. На схеме 2 представлены пути вероятной фрагментации его молекулярного иона. Как видно из схемы, дефрагментация идет либо за счет обычного выброса метильного радикала из гем-диметильной группы, либо через стадию распада карбэтокси-группы с последовательным отщеплением нейтральных молекул винилового спирта и формальдегида [8, 10].

Устойчивость триапенталеновой системы подтверждается так же тем, что фрагментация осколочного иона с  $m/z = 288$ , в основном, идет за счет раскрытия пиридинового, а не триапенталенового цикла.

В масс-спектрах 2,2,8-триметил-4',9-дикарбэтокси-1',3'-дитиоло-2'-спиро-8-[2,3-дигидро-8H-тиино[2,3-с]хиолина] 3 отсутствуют пики осколочных ионов [ $M - NC \equiv CCOOEt$ ]<sup>+</sup> и [ $M - Me - NC \equiv CCOOEt$ ]<sup>+</sup>, образование которых возможно при отрыве молекулы этилпропиолата из спиро-1,3-дитиольного или тиинового цикла. При этом максимальной интенсивностью ( $I=100\%$ ) обладает пик иона [ $M - Me$ ]<sup>+</sup> с полностью сопряженной системой связей. Из этого можно сделать вывод о,

возможно, большей устойчивости спиро-хинолинотиинового гетероциклической системы, по сравнению с 1,3-дителилиденхинолиновой.

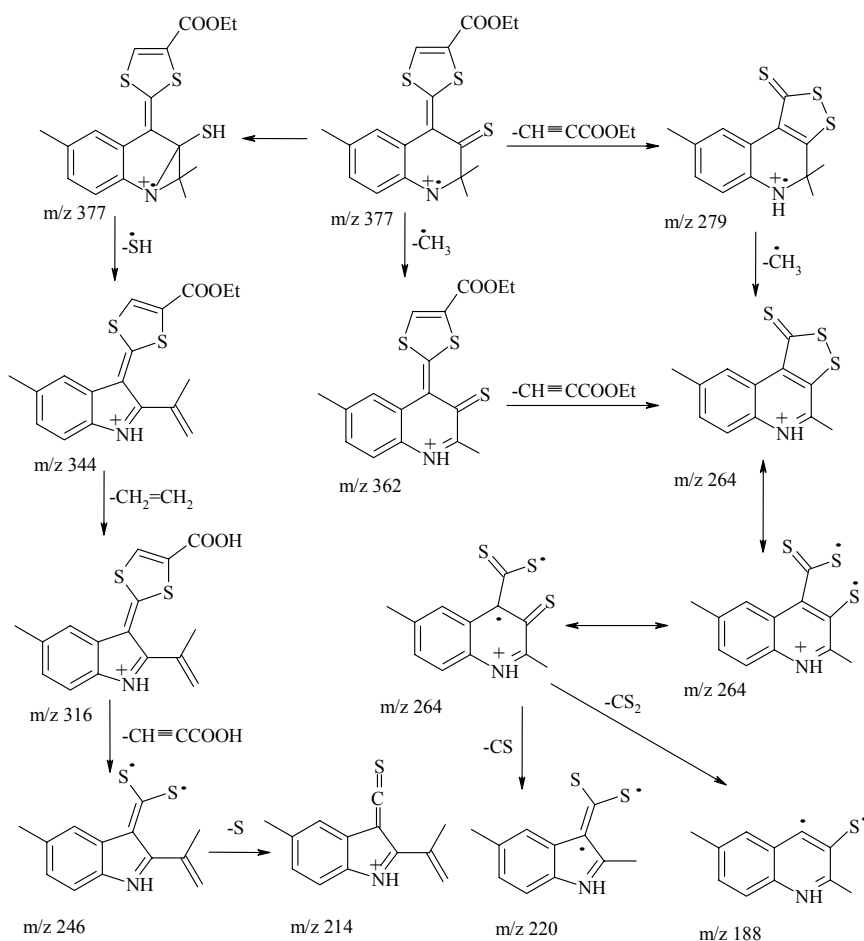


Схема 1. Фрагментация молекулярного иона 2,2,4-триметилзамещенных гидрохинолинов

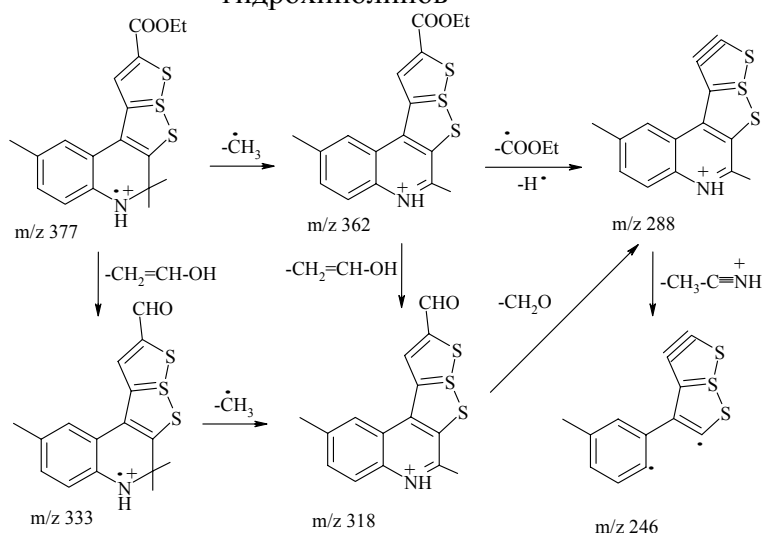


Схема 2. Фрагментация молекулярного иона 2(3)-карбэтоксн-5,9,9-триметил-8,9-дигидрохино[3,4-в]-1,6,6а( $\lambda^4$ )-триапенталена

На схеме 3 представлены вероятные пути распада молекулярного ион-радикала 2,2,8-триметил-4',9'-дикарбэтоксн-1',3'-дителило-2'-спиро-8-[2,3-дигидро-

8*H*-тиино[2,3-с]хинолина] 3. Фрагментация молекулярного иона с  $m/z = 475$ , в основном, протекает за счет последовательного и параллельного выброса метильного радикала и нейтральной молекулы этилформиата. Далее происходит разрушение гидрохинолинового, дитиольного и тиинового циклов.

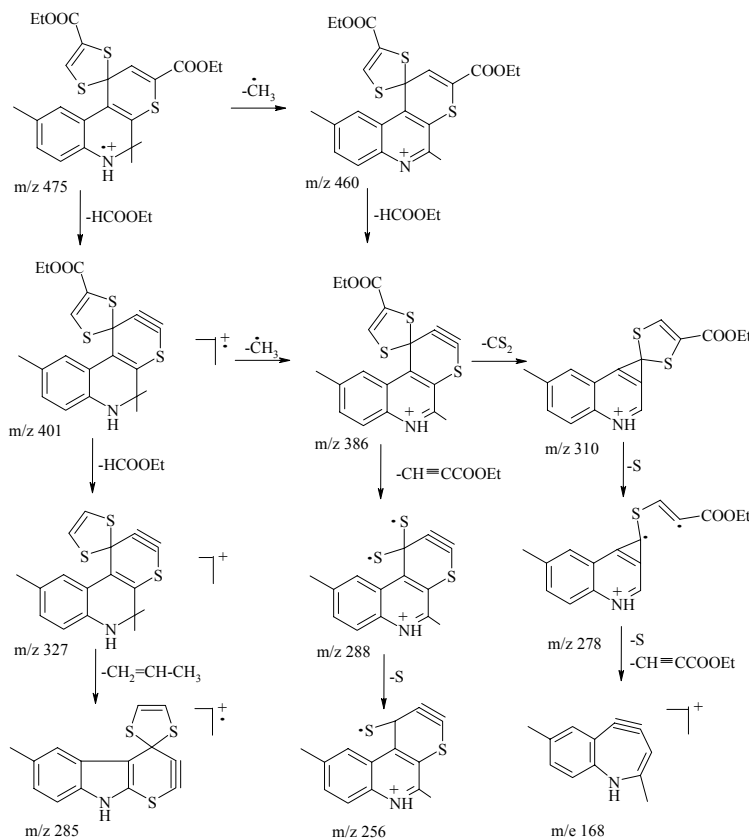


Схема 3. Вероятные пути распада молекулярного ион-радикала 2,2,8-триметил-4',9-дикарбэтоксидитиоло-2'-спиро-8-[2,3-дигидро-8*H*-тиино[2,3-с]хинолина] 3.

Таким образом, был установлен оптимальный режим хроматографического разделения реакционной смеси, содержащей 4-(4'-карбэтоксидитиоло-2'-илиден)-2,2,6-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-3-тион 1, 2(3)-карбэтоксидитиоло-2'-спиро-8-[2,3-дигидро-8*H*-тиино[2,3-с]хинолин] 3 на колонке — Agilent ZORBAX Eclipse Plus Phenyl-Hexyl (Part. No 959741-912).

Из данных масс-спектрометрического анализа было установлено, что наиболее устойчив в условиях мягкой ионизации, из полученных соединений — 2(3)-карбэтоксидитиоло-2'-спиро-8-[2,3-дигидро-8*H*-тиино[2,3-с]хинолин] 3, а менее устойчивым оказался — 4-(4'-карбэтоксидитиоло-2'-илиден)-2,2,6-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-3-тион 1.

*Результаты получены в рамках выполнения работ  
по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N 02.G25.31.0007  
при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации*

### Список литературы

1. Breslow D.S., Skolnik H. In Multi-sulfur and Sulfur and Oxygen Five- and six-Membered Heterocycles, Part One; The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 21, ed. A. Weissberger, Interscience Publishers, New York, 1966.
2. Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия. 1998. 560 с.
3. Оаз С. Химия органических соединений серы. М.: Химия. 1973. 560 с.
4. Кузнецов С.А., Иванова С.Г., Кольцов Н.И. Получение и свойства многофункциональных тритионовых присадок // Вестник Чувашского университета. 2009. №2. С. 48-51.
5. Касаикина О.Т., Карташева З.С., Лобанова Т.В. и др. Особенности ингибирования окисления углеводородов гидрированными хинолинами // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 2. С. 265-271.
6. Касаикина О.Т., Лобанова Т.В., Фенцов Д.В. и др. Механизм ингибирования процессов окисления углеводородов 2,2,4-триметил-6-окси-1,2,3,4-тетрагидрохинолином // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С.2212-2218.
7. Медведева С.М., Шихалиев, Х.С. Ермолова Г.И., Соловьев А.С., Шаталов Г.В. 1,3-диполярное циклоприсоединение этилпропиолата к 4,5-дигидро-4,4-диметил-1,2-дитиоло[5,4-с]хинолин-1-тионам // Химия гетероцикл. соединений. 2002. № 8. С. 1056-1059.
8. Тахистов В.В. Органическая масс-спектрометрия. Л.: Наука. 1990. 222 с.
9. Pedersen C., Moller J. Mass Spectrometric Studies of Methyl- and Phenyl-substituted 1,2-Dithiole-3-thiones and 1,2-Dithiole-3-ones // Acta. Chem. Scand. 1972. №26. P. 250.
10. Terrence A.L. A beginner's guide to Mass Spectral Interpretation // John Wiley & Sons. Science. 1998. 186 p.

---

**Медведева Светлана Михайловна** – к.х.н.,  
доцент кафедры органической химии ВГУ;  
Воронеж, тел. +7(473)220-85-21

**Шихалиев Хидмет Сафарович** – д.х.н.,  
проф., заведующий кафедрой органической  
химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-84-33

**Medvedeva Svetlana M.** – assistant professor  
Chair of Organic Chemistry Voronezh State  
University; Voronezh

**Shikhaliev Khidmet S.** – professor, head of  
Department of Organic Chemistry, Voronezh State  
University, Voronezh, e-mail:  
[shikh1961@yandex.ru](mailto:shikh1961@yandex.ru)