

*Intern. Conf. of Young Scientists "Chemistry & Chemical Technology 2010",
Lviv, Ukraine, 2010, p. 60.*

**М. Стасевич, В. Лубенец, Р. Мусянович, В. Новиков*,
В. Мицкявичюс^а, З. И. Бересневичюс^а, К. Руткаускас^а**

*Национальный университет "Львовская политехника",
ул. С. Бандеры, 12, Львов 79013, Украина
e-mail: vnovikov@polynet.lviv.ua*

Поступило 21.04.2011

*^аКаунасский технологический университет,
ул. К. Донелайчио, 73, Каунас LT-44029, Литва
e-mail: Vytautas.Mickevicius@ktu.lt*

ХГС. – 2011. – № 8. – С. 1272

*Светлой памяти академика М. О. Лозинского
посвящается*

СИНТЕЗ

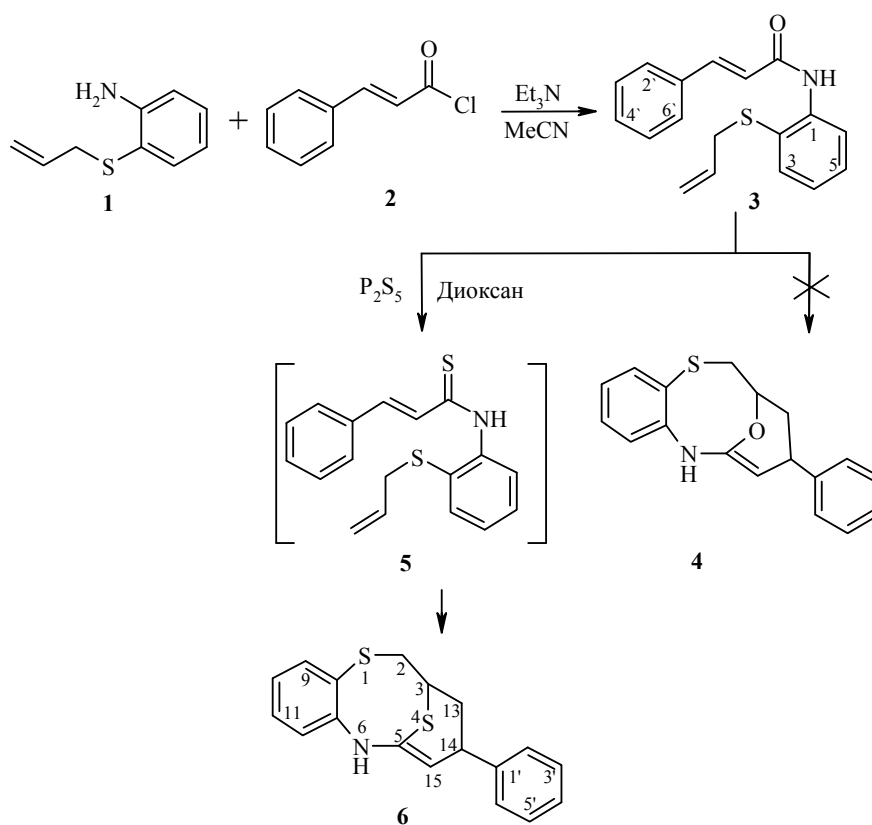
13-ФЕНИЛ-9,15-ДИТИА-2-АЗАТРИЦИКЛО[9.3.1.0^{3,8}]ПЕНТАДЕКА- 1(14),3,5,7-ТЕТРАЕНА

Ключевые слова: 9,15-дитиа-2-азатрицикло[9.3.1.0^{3,8}]пентадека-1(14),3,5,7-тетраен, домино-реакции, реакция *гетеро*-Дильса–Альдера.

Методология домино-реакций в последнее время находит все более широкое применение в органическом синтезе [1, 2]. Значительный потенциал имеют, в частности, домино-реакции, в которых первоначально образующийся гетеродиеновый фрагмент участвует в последующих реакциях циклоприсоединения [1–4].

В этой работе изучена возможность формирования новой гетероциклической системы путем протекания внутримолекулярной реакции *гетеро*-Дильса–Альдера первоначально образующегося продукта *N*-ацилирования 2-(2-пропен-1-илсульфанил)анилина (**1**).

Взаимодействием фенилпропенамида **1** с хлорангидридом коричной кислоты (**2**) получено соединение **3**, в котором имеется гетеродиеновая система C=C–C=O [5]. Оказалось, что внутримолекулярная реакция *гетеро*-Дильса–Альдера с образованием соединения **4** не происходит даже при кипячении в толуоле и катализе кислотами Льюиса. Известно, что



α,β -непредельные тиокарбонильные фрагменты в качестве диенов являются удобными "строительными блоками" для получения серосодержащих шестичленных гетероциклов [3, 4]. Поэтому представляет интерес получение тиоамидного аналога соединения **3** и изучение его возможности участия в реакции циклоприсоединения.

Проведя реакцию тионирования соединения **3** с помощью P_2S_5 в диоксане, мы получили 13-фенил-9,15-дитиа-2-азатрицикло[9.3.1.0^{3,8}]пентадека-1(14),3,5,7-тетраен (**6**) – новую гетероциклическую систему с тиопирановым и дитиазациновым циклами. Формирование соединения **6**, по-видимому, происходит в результате внутримолекулярной реакции циклоприсоединения промежуточно образующегося соединения **5**.

Таким образом, предложенная схема превращения фенилпропенамида **3** в трициклическое соединение **6** делает внутримолекулярную реакцию *thia*-Дильса–Альдера привлекательным подходом к синтезу 3,4-дигидро-2*H*-тиопиранов, конденсированных с восьмичленными циклами.

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Varian Mercury (400 МГц) в растворе DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Agilent 1100 LC/MSD способом химической ионизации при атмосферном давлении (APCI) на колонке Zorbax SB-C18, 1.8 мкм.

(2E)-3-Фенил-N-[2-(2-пропен-1-илсульфанил)фенил]-2-пропенамид (3) [5]. К раствору 0.82 г (5 ммоль) 2-(2-пропен-1-илсульфанил)анилина (**1**) и 0.7 мл (5 ммоль) Et_3N в 5 мл MeCN прибавляют при интенсивном перемешивании 0.83 г (5 ммоль) хлорангидрида коричной кислоты (**2**). Нагревают до кипения, охла-

ждают до комнатной температуры и перемешивают до образования осадка. Осадок отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из метанола. Выход 1.35 г (92%), т. пл. 93–94 °С (т. пл. 99–100 °С (EtOAc–Hex) [5]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 3.59 (2H, д, J = 6.8, CH₂); 5.03 (1H, д, J = 10.0) и 5.11 (1H, д, J = 16.9, =CH₂); 5.78–5.88 (1H, м, CH=); 7.10 (1H, д, J = 15.5, CH=); 7.18 (1H, т, J = 7.2, H-4); 7.25–7.29 (1H, м, H-5); 7.40–7.50 (4H, м, H-6 + H-3',4',5'); 7.60 (1H, д, J = 15.7, CH=); 7.67 (2H, д, J = 7.1, H-2',6'); 7.76 (1H, д, J = 7.5, H-3); 9.50 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z: 296 [M+H]⁺. Найдено, %: С 73.01; Н 5.99; N 4.58. C₁₈H₁₇NOS. Вычислено, %: С 73.19; Н 5.80; N 4.74.

13-Фенил-9,15-дитиа-2-азатрицикло[9.3.1.0^{3,8}]пентадека-1(14),3,5,7-тетраен (6). Растворяют при нагревании 1.47 г (5 ммоль) соединения **3** в 10 мл сухого диоксана и прибавляют 0.6 г (2.6 ммоль) P₂S₅. Реакционную смесь кипятят 72 ч, охлаждают до комнатной температуры, фильтруют через Al₂O₃, фильтрат выливают в стакан со льдом. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из водного этанола. Если продукт образуется в виде вязкой жидкости, его экстрагируют горячим гексаном, а экстракт упаривают при комнатной температуре. Выход 0.88 г (57%), т. пл. 88–89 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 3.49 (2H, д, ³J_{13,3a} = 7.0, H-13a,b); 5.04–4.98 (2H, м, H-2a,2b); 5.78–5.89 (1H, м, H-3); 7.05 (1H, д, ³J_{14,15} = 15.6, H-14); 7.10 (1H, д, д, J = 7.6, J = 1.0, H-12); 7.24–7.29 (2H, м, H-10,11); 7.36–7.45 (3H, м, H-3',4',5'); 7.57 (1H, д, ³J_{15,14} = 15.6, H-15); 7.62 (2H, д, J = 7.0, H-2',6'); 7.97 (1H, д, J = 8.0, H-9); 9.24 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z: 312 [M+H]⁺. Найдено, %: С 69.20; Н 5.58; N 4.37. C₁₈H₁₇NS₂. Вычислено, %: С 69.41; Н 5.50; N 4.50.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. F. Tietze, *Chem. Rev.*, **96**, 115 (1996).
2. L. F. Tietze, G. Brasche, K. M. Gericke, *Domino Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
3. V. S. Matiychuk, R. B. Lesyk, M. D. Obushak, A. Gzella, D. V. Atamanyuk, Yu. V. Ostapiuk, A. P. Kryshchynshyn, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 4648 (2008).
4. A. O. Bryhas, Yu. I. Horak, Yu. V. Ostapiuk, M. D. Obushak, V. S. Matiychuk, *Tetrahedron Lett.*, **52**, 2324 (2011).
5. Q. Yang, L. Chen, X. He, Z. Gao, X. Shen, D. Bai, *Chem. Pharm. Bull.*, **56**, 1400 (2008).

Н. Т. Походило, Н. Д. Обушак*, В. С. Матийчук

Львовский национальный университет
им. Ивана Франко, ул. Кирилла и Мефодия, 6,
Львов 79005, Украина
e-mail: obushak@in.lviv.ua

Поступило 15.05.2011

ХГС. – 2011. – № 8. – С. 1274