

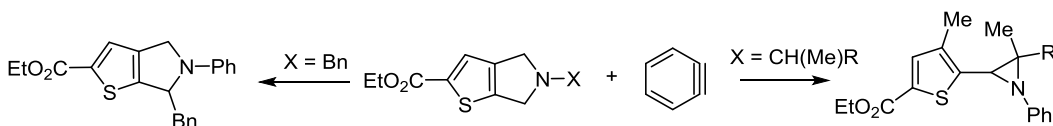
Взаимодействие тиено[2,3-с]пирролинов с дегидробензолом

Наталья И. Гуранова^{1*}, Татьяна Н. Борисова¹, Роман А. Новиков²,
Елена А. Сорокина¹, Виктор Н. Хрусталёв¹, Алексей В. Варламов¹

¹ Российский университет дружбы народов,
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Россия; e-mail: natalya.guranova@mail.ru

² Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия; e-mail: nbk@mail.ru

Поступило 19.10.2017
Принято после доработки 15.06.2018



Тиено[2,3-с]пирролины с разветвленным заместителем при атоме азота под действием дегидробензола образуют тиенилзамещенные азиридины. *N*-Бензилзамещенный тиенопирролин дает в условиях реакции продукт перегруппировки Стивенса – 6-бензил-5-фенилтиено[2,3-с]пирролин.

Ключевые слова: дегидробензол, тиенилзамещенные азиридины, тиено[2,3-с]пирролины, перегруппировка Стивенса.

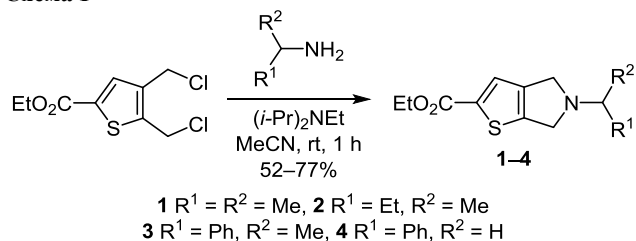
Азиридины являются ценными промежуточными соединениями в современной органической химии благодаря их широкому применению в синтезе различных биологически активных веществ,¹ а раскрытие² азиридинового цикла позволяет получать труднодоступные аминокислоты и другие соединения с β-заместителями относительно атома азота. Примеры синтеза гетарилзамещенных³ азиридинов немногочисленны. В связи с этим разработка новых подходов к синтезу азиридинов является актуальной задачей.

Арины получили широкое распространение в органическом синтезе. Дегидробензол и его аналоги очень важны для создания новых гетероциклических соединений, биологически активных веществ⁴ и медицинских препаратов.⁵ Высокая реакционная способность и электрофильные свойства дегидробензола и его аналогов позволяют использовать этот уникальный интермедиат в реакциях различных типов, включая взаимодействия с незаряженными или слабыми нуклеофилами.⁶

Для изучения поведения пирролинового фрагмента, конденсированного с тиофеновым циклом, в реакциях с дегидробензолом из этил-4,5-бис(хлорметил)тиофен-2-карбоксилата⁷ и первичных аминов в присутствии основания Хюнига были синтезированы исходные тиено[2,3-с]пирролины **1–4** (схема 1).

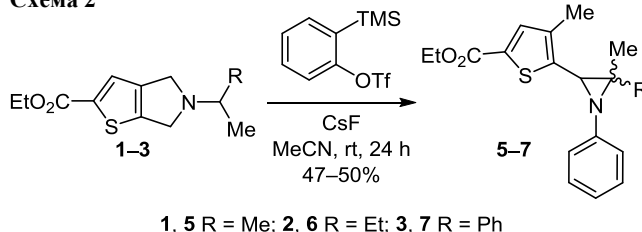
Тиено[2,3-с]пирролины **1–3** реагировали с дегидробензолом при 20 °С в ацетонитриле с образованием многокомпонентных смесей, из которых после разде-

Схема 1



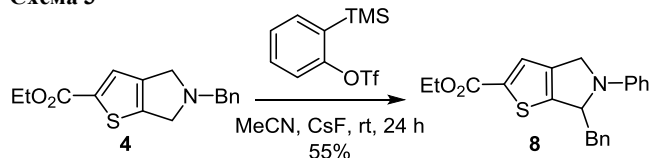
ления методом колоночной хроматографии были с умеренными выходами выделены тиенилазиридины **5**, **6** (схема 2). Образование азиридина **7** доказано по спектру ЯМР ¹H реакционной смеси, содержащему характерный сигнал протона метильной группы в β-положении тиофенового цикла при 2.26 м. д. и сигнал протона азиридинового цикла при 3.15 м. д., однако выделить его в чистом виде не удалось: соединение разлагается при очистке методом колоночной хроматографии на силикагеле.

Схема 2



N-Бензилзамещенный тиенопирролин **4** взаимодействовал с дегидробензолом иначе. Вместо ожидаемого азиридина образовывался продукт перегруппировки Стивенса – этил-6-бензил-5-фенил-5,6-дигидро-4*H*-тиено[2,3-*c*]пиррол-2-карбоксилат (**8**) (схема 3), строение которого установлено на основании корреляционных спектров COSY, NOESY, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC.

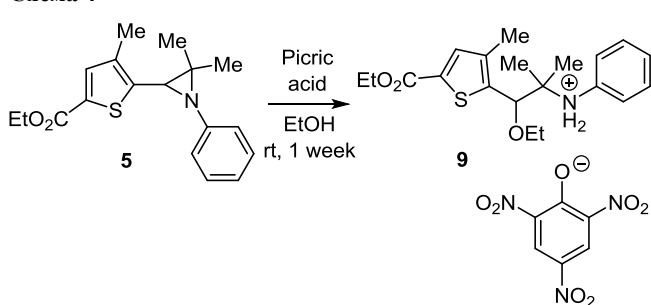
Схема 3



Строение азиридина **5** было дополнительно подтверждено данными PCA (рис. 1). В азиридине **5** тиофеновый и фенильный заместители расположены *анти*-перипланарно вследствие стерических факторов. Этоксикарбонильный фрагмент практически копланарен тиофеновому циклу. Угол между плоскостями тиофенового и фенильного циклов составляет 80.80(2)°.

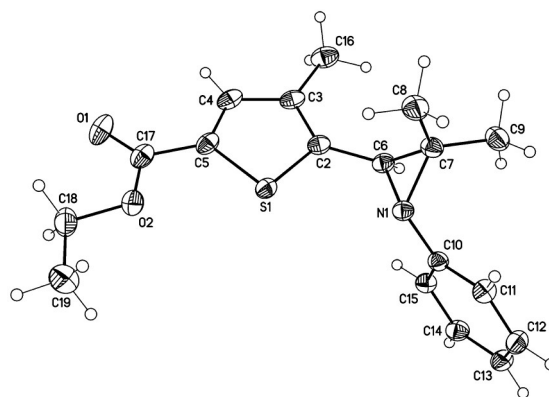
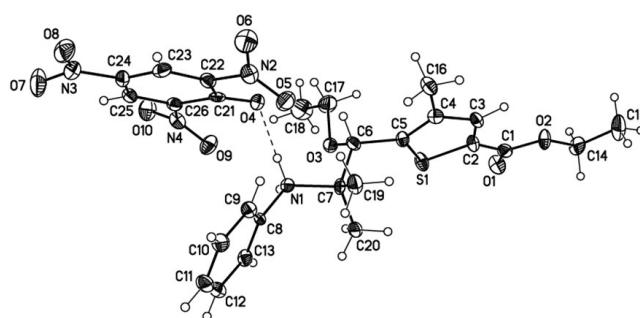
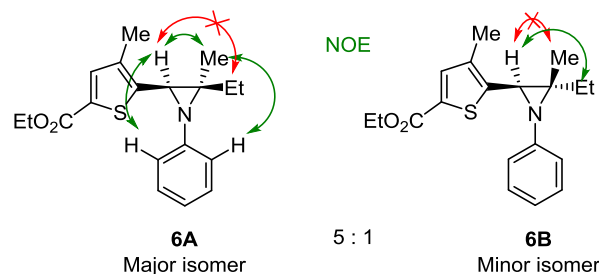
Соединение **5** расщепляется под действием пикриновой кислоты в этаноле с образованием пикрата тиофензамещенного аминоэфира **9** (схема 4), структура которого подтверждена данными PCA (рис. 2).

Схема 4



Тиенилазиридин **6** образуется в виде двух изомеров в соотношении 5:1, согласно данным анализа спектров ЯМР ^1H реакционной смеси. Stereoхимическое строение соединения **6** устанавливается с помощью корреляционных спектров COSY, NOESY, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC.

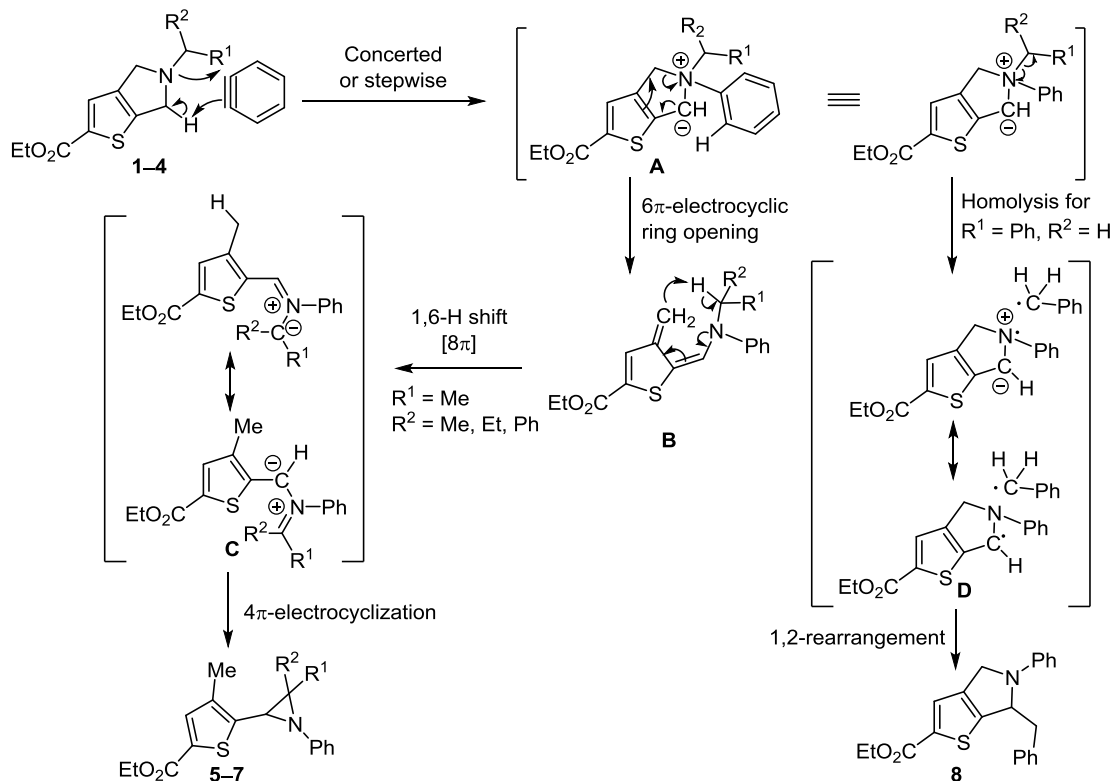
В спектрах NOESY основного изомера наблюдаются кросс-пики между протоном азиридинового цикла и протонами метильной группы, также находящейся в азиридиновом фрагменте, что свидетельствует о цисоидном расположении этих заместителей относительно друг друга (рис. 3). Взаимодействия протонов этильной группы с протоном азиридинового цикла в основном изомере не наблюдается. Совокупность данных позволяет сделать вывод о конфигурации основного изомера **6A**. Спектр минорного изомера содержит кросс-пики азиридинового протона и протонов метиленового фрагмента этильной группы. Вместе с тем отсутствует взаимодействие протонов

Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **5** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **9** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.Рисунок 3. Основные корреляции в спектрах NOESY тиенилазиридина **6**.

метильной группы с протоном азиридинового цикла. На основании этих данных минорному изомеру приписана структура **6B** (рис. 3). После очистки методом колоночной хроматографии в чистом виде был выделен только изомер **6A**.

Мы полагаем, что образование азиридинов **5–7** и продукта перегруппировки Стивенса **8** происходит следующим образом (схема 5): дигидротиено[2,3-*c*]пирролы **1–4** реагируют с дегидробензолом согласованно или последовательно с образованием цвиттер-иона **A**⁸ в результате переноса наиболее кислого протона дигидротиенопиррола. У образующегося аммонийного илуда **A** есть два возможных пути трансформации в зависимости от заместителя при

Схема 5



атоме азота в субстратах **1–4**. В случае разветвленного заместителя (тиенопирролидины **1–3**) 6π -электроциклическое раскрытие аммонийного илзда **A** приводит к интермедиату **B** с благоприятной для последующего внутримолекулярного этапа (*E*)-конфигурацией. Внутримолекулярный 1,6-Н сдвиг в интермедиате **B**, происходящий в результате либо сигматропной перегруппировки, включающей 8 электронов, либо внутримолекулярного переноса гидрид-иона,⁹ приводит к резонансно стабилизированному азометинилу **C**, который в результате 4π -электроциклизации дает азиридины **5–7**. В случае бензильного заместителя при атоме азота цвиттер-ион **A**, по-видимому, претерпевает фрагментацию в результате гомолитического разрыва связи C–N с образованием резонансно стабилизированной радикальной пары¹⁰ **D**, рекомбинация которой приводит к продукту перегруппировки Стивенса **8**.

Таким образом, нами был предложен оригинальный метод синтеза замещенных тиенилазиридинов на основе электроциклической реакции 5,6-дигидро-4*H*-тиено[2,3-*c*]пирролов с дегидробензолом.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре Инфралом ФТ-801 в таблетках КВг для твердых веществ или в тонком слое для масел. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборах Bruker AMX-400 (400 и 100 МГц соответственно) и JEOL JNM ECA (600 и 151 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (7.26 и 77.0 м. д. для ядер ^1H и ^{13}C соответственно). Двумерные спектры COSY, NOESY, ^1H – ^{13}C HSQC, ^1H – ^{13}C HMBC зарегистрированы на приборе Bruker AMX-400. Масс-спектры зарегистрированы на ВЭЖХ/МС аппарате Shimadzu LCMS-8040, с детектором SPD-M20A, ионизация электро-распылением. Температуры плавления определены на приборе SMP 10 в открытых капиллярах. Элементный анализ выполнен на приборе Euro Vector EA-3000. Контроль за ходом реакций осуществлен методом тонкослойной хроматографии, использованы пластины Sorbfil, визуализация в УФ свете. Для колоночной хроматографии применен силикагель 60 фирмы Macherey-Nagel GmbH & Co. (0.04–0.063 мм / 230–400 меш).

Использованные в работе реактивы были приобретены в компаниях Sigma-Aldrich, TCI и ABCR GmbH и использованы без дополнительной очистки. Ацетонитрил абсолютизирован по стандартной методике.¹¹

Синтез 5,6-дигидро-4*H*-тиено[2,3-*c*]пиррол-2-карбоксилатов **1–4** (общая методика). В 10–15 мл абсолютного MeCN растворяют 1.0 г (4 ммоль) этил-4,5-бис(хлорметил)тиофен-2-карбоксилата, затем добавляют 1.3 мл (7.5 ммоль) (*i*-Pr)₂NEt, перемешивают в течение 1–2 мин, при этом наблюдается охлаждение реакционной смеси. Добавляют 4 ммоль соответствующего амина. Наблюдается разогревание реакционной смеси. Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре. Контроль реакции – методом ТСХ. По завершении реакции растворитель удаляют при пониженном давлении. Полученную смесь очищают методом флеш-хроматографии на силикагеле, элюент EtOAc–гексан, градиент от 1:10 до 1:5.

Этил-5-(пропан-2-ил)-5,6-дигидро-4*H*-тиено[2,3-*c*]пиррол-2-карбоксилат (1**)**. Выход 0.50 г (52%), желтый

порошок, т. пл. 53–54 °С (EtOAc–гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1707 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 1.16 (6H, д, $J = 6.2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.35 (3H, т, $J = 6.9$, OCH_2CH_3); 2.87 (1H, септ, $J = 6.2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.86 (2H, т, $J = 2.8$, CH_2); 4.02 (2H, т, $J = 2.8$, CH_2); 4.31 (2H, к, $J = 6.9$, OCH_2CH_3); 7.51 (1H, с, Н-3). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц), δ , м. д.: 14.5; 23.6 (2C); 56.7; 57.4; 59.6; 61.3; 122.7; 135.9; 145.3; 145.6; 162.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 240 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 60.18; Н 7.10; N 5.87. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 60.22; Н 7.16; N 5.85.

Этил-5-(бутан-2-ил)-5,6-дигидро-4H-тиено[2,3-с]-пиррол-2-карбоксилат (2). Выход 0.78 г (77%), желтое масло, R_f 0.68 (EtOAc–гексан, 1:3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1701 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 0.94 (3H, т, $J = 7.3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.15 (3H, д, $J = 6.2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.34 (3H, т, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 1.41–1.47 (1H, м) и 1.68–1.73 (1H, м, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.75–2.81 (1H, м, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.93–3.96 (2H, м, CH_2); 4.11–4.13 (2H, м, CH_2); 4.31 (2H, к, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 7.50 (1H, с, Н-3). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц), δ , м. д.: 10.8; 14.4; 22.2; 31.4; 59.1; 60.9; 107.4; 110.7; 124.4; 125.1; 130.6; 132.8; 163.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 254 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 61.59; Н 7.50; N 5.55. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 61.63; Н 7.56; N 5.53.

Этил-5-(1-фенилэтил)-5,6-дигидро-4H-тиено[2,3-с]-пиррол-2-карбоксилат (3). Выход 0.78 г (65%), темно-фиолетовое масло, R_f 0.75 (EtOAc–гексан, 1:3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1704 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 1.34 (3H, т, $J = 7.2$, OCH_2CH_3); 1.47 (3H, д, $J = 6.6$, CH_3); 3.72–3.75 (1H, м, CH_2); 3.77 (1H, к, $J = 6.4$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$); 3.87–3.91 (2H, м, CH_2); 3.93–4.02 (1H, м, CH_2); 4.31 (2H, к, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 7.27 (1H, т, $J = 8.3$, Н Ph); 7.34 (2H, т, $J = 7.5$, Н Ph); 7.37–7.42 (2H, м, Н Ph); 7.47 (1H, с, Н-3). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц), δ , м. д.: 14.4; 22.9; 54.4; 55.1; 61.1; 65.4; 126.8; 127.3 (3C); 127.5; 128.7 (3C); 136.7; 143.2; 162.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 302 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 67.70; Н 6.31; N 4.68. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 67.75; Н 6.35; N 4.65.

Этил-5-бензил-5,6-дигидро-4H-тиено[2,3-с]пиррол-2-карбоксилат (4). Выход 0.66 г (58%), коричневое масло, R_f 0.85 (EtOAc–гексан, 1:4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1697 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 1.37 (3H, т, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 3.87 (2H, уш. с, CH_2); 3.98 (2H, с, CH_2); 4.01 (2H, уш. с, CH_2); 4.34 (2H, к, $J = 7.0$, OCH_2CH_3); 7.27–7.32 (1H, м, Н Ph); 7.36–7.38 (4H, м, Н Ph); 7.52 (1H, с, Н-3). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц), δ , м. д.: 14.5; 55.5; 56.1; 60.1; 60.5; 126.9; 127.4; 128.6 (2C); 128.8 (2C); 136.8; 138.7; 143.7; 146.2; 162.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 288 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 66.85; Н 5.91; N 4.91. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 66.87; Н 5.96; N 4.87.

Взаимодействие 5,6-дигидро-4H-тиено[2,3-с]пиррол-2-карбоксилатов 1–4 с дегидробензолом (общая методика). К суспензии 3 экв. CsF в 5–7 мл абсолютного MeCN добавляют 100 мг (1 экв.) соответствующего тиенопиррол-2-карбоксилата 1–4, после

растворения исходного реагента добавляют 1.2 экв. *o*-триметилсилилфенилтрифлата. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. Ход реакции контролируют методом ТСХ. Растворитель упаривают при пониженном давлении, добавляют 10 мл CHCl_3 или CH_2Cl_2 , отфильтровывают белый осадок CsOTf и промывают 2 раза CHCl_3 или CH_2Cl_2 . Фильтрат упаривают при пониженном давлении. Полученное желтое масло очищают методом колоночной хроматографии (стеклянная колонка, H 100 мм, d 15 мм, элюент EtOAc–гексан, градиент от 1:50 до 1:15). Получают соответствующие азиридины 5, 6. Образование азиридина 7 фиксируется по спектру ЯМР ^1H реакционной смеси. Продукт перегруппировки Стивенса 8 получен и выделен по аналогичной методике.

Этил-5-(3,3-диметил-1-фенилазиридин-2-ил)-4-метилтиофен-2-карбоксилат (5). Выход 63 мг (47%), бесцветные кристаллы, т. пл. 91–92 °С (EtOAc–гексан). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1700 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 1.11 (3H, с, CH_3); 1.17 (3H, с, CH_3); 1.25 (3H, т, $J = 6.9$, OCH_2CH_3); 2.26 (3H, с, 4- CH_3); 3.06 (1H, с, CH); 4.22 (2H, кв, $J = 6.9$, OCH_2CH_3); 6.83 (2H, д, $J = 7.5$, Н Ph); 6.91 (1H, т, $J = 7.2$, Н Ph); 7.17 (2H, т, $J = 7.8$, Н Ph); 7.49 (1H, с, Н-3). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц), δ , м. д.: 14.0; 14.5; 21.1; 21.5; 46.9; 47.5; 61.0; 120.4 (2C); 122.5; 129.1 (2C); 130.4; 135.2; 136.4; 144.7; 149.8; 162.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 316 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 68.51; Н 6.68; N 4.47. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 68.54; Н 6.71; N 4.44.

Этил-4-метил-5-[(2R,3R)-3-метил-1-фенил-3-этилазиридин-2-ил]тиофен-2-карбоксилат (6A) и этил-4-метил-5-[(2R,3S)-3-метил-1-фенил-3-этилазиридин-2-ил]тиофен-2-карбоксилат (6B), смесь изомеров 5:1. Выход 65 мг (50%), желтое масло, R_f 0.75 (EtOAc–гексан, 1:3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1709 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 0.99 (2.5H, т, $J = 7.4$, CH_2CH_3 6A); 1.08 (0.5H, т, $J = 7.3$, CH_2CH_3 6B); 1.13 (2.5H, с, CH_3 6A); 1.24 (0.5H, с, CH_3 6B); 1.32 (3H, т, $J = 7.0$, OCH_2CH_3 6A); 1.49 (2H, к, $J = 7.4$, CH_2CH_3 6A); 2.26 (2.5H, с, 4- CH_3 6A); 2.28 (0.5H, с, 4- CH_3 6B); 3.12 (0.17H, с, CH 6B); 3.15 (0.83H, с, CH 6A); 4.29 (2H, к, $J = 7.0$, OCH_2CH_3 6A); 6.89 (2H, д, $J = 7.4$, Н Ph 6A); 6.98 (1H, т, $J = 7.4$, Н Ph 6A); 7.21–7.27 (2H, м, Н Ph 6A); 7.56 (1H, с, Н-3 6A). Спектр ЯМР ^{13}C (150 МГц), δ , м. д.: 10.2 (6A); 11.4 (6B); 13.9 (6B); 14.0 (6A); 14.4 (6A); 17.8 (6A); 18.1 (6B); 27.4 (6A); 28.4 (6B); 46.3 (6B); 48.0 (6A); 51.2 (6A); 51.6 (6B); 61.0 (6A); 120.3 (2C, 6A); 122.4 (6A); 129.0 (2C, 6A); 130.2 (6A); 135.0 (6A); 136.3 (6A); 144.7 (6A); 149.5 (6A); 162.6 (6A). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 330 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100).

Этил-4-метил-5-(3-метил-1,3-дифенилазиридин-2-ил)тиофен-2-карбоксилат (7). В чистом виде соединение не выделено. В спектре ЯМР ^1H приведены сигналы соединения из реакционной смеси. Спектр ЯМР ^1H (600 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 1.15 (3H, уш. с, CH_3); 1.31–1.55 (3H, м, OCH_2CH_3); 2.26 (3H, с, 4- CH_3); 3.15 (1H, с, CH); 4.30 (2H, к, $J = 7.0$, OCH_2CH_3); 6.90–6.94 (3H, м, Н Ph); 6.99–7.03 (2H, м, Н Ph); 7.12–7.14 (2H, м, Н Ph); 7.24–7.28 (3H, м, Н Ph); 7.59 (1H, уш. с, Н-3).

Этил-6-бензил-5-фенил-5,6-дигидро-4Н-тиено[2,3-с]-пиррол-2-карбоксилат (8). Выход 69 мг (55%), оранжевое масло, R_f 0.74 (EtOAc–гексан, 1:4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1704 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 1.35 (3H, т, $J = 7.4$, OCH_2CH_3); 3.03 (1H, д. д., $J = 13.6$, $J = 8.3$, CH_2); 3.35 (1H, д. д., $J = 13.6$, $J = 2.9$, CH_2); 4.27–4.37 (4H, м, OCH_2CH_3 , CH_2Bn); 5.35–5.41 (1H, м, CH); 6.78–6.84 (3H, м, H Ph); 7.07 (2H, д, $J = 7.4$, H Ph); 7.20–7.24 (3H, м, H Ph); 7.35 (2H, т, $J = 7.8$, H Ph); 7.49 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц), δ , м. д.: 14.4; 39.5; 51.9; 61.3; 63.4; 112.2 (2C); 117.1; 126.3; 126.9; 128.4 (2C); 129.7 (2C); 129.8 (2C); 136.5; 137.5; 140.8; 146.2; 147.4; 162.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 364 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 72.65; H 5.79; N 3.88. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 72.70; H 5.82; N 3.85.

Рентгеноструктурное исследование соединений 5, 9 выполнено на автоматическом трехкружном дифрактометре Bruker SMART APEX-II CCD.

Соединение 5. Пластинчатые кристаллы желтого цвета, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$ (M_r 315.42), моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, при T 100.0(2) К: a 12.4604(5), b 11.4117(5), c 13.1805(6) Å; β 114.4940(10)°; V 1705.52(13) Å³; Z 4; $d_{\text{выч}}$ 1.228 г/см³; $F(000)$ 672; μ 0.196 мм⁻¹. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 21206 отражений (4978 независимых отражений, R_{int} 0.027, 2θ 60°). Структура определена прямыми методами и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода, положения которых рассчитаны геометрически, включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель "наездник") и изотропными параметрами смещения ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экви}}(\text{C})$ для группы CH_3 и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экви}}(\text{C})$ для остальных групп). Окончательные факторы расходимости R_1 0.034 для 4168 независимых отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ и wR_2 0.090 для всех независимых отражений. Максимальное и минимальное значения пиков остаточной электронной плотности 0.32 и -0.27 е/Å³ соответственно. Полный набор рентгеноструктурных данных соединения **5** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1588823).

Кристаллы соединения **9** получают, добавляя к 5 мг соединения **5** горячий раствор пикриновой кислоты (1 экв.) в 1 мл EtOH. Раствор закрывают крышечкой с отверстиями и оставляют медленно испаряться при комнатной температуре в течение недели. Игольчатые кристаллы желтого цвета, $[\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{S}][\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$ (M_r 590.60), моноклинные, пространственная группа $P2_1/n$, при T 120.0(2) К: a 10.9044(13), b 8.6653(11), c 29.487(4) Å; β 94.479(3)°; V 2777.7(6) Å³; Z 4; $d_{\text{выч}}$ 1.412 г/см³; $F(000)$ 1240; μ 0.180 мм⁻¹. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 25729 отражений (5513 независимых отражений, R_{int} 0.081, 2θ 52°). Структура определена прямыми методами и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атом водорода группы NH_2 локализован объективно в разностных фурье-синтезах и уточнен изотропно с фиксированными параметрами смещения ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экви}}(\text{N})$). Осталь-

ные атомы водорода, положения которых рассчитаны геометрически, включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель "наездник") и изотропными параметрами смещения ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экви}}(\text{C})$ для группы CH_3 и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экви}}(\text{C})$ для остальных групп). Окончательные факторы расходимости R_1 0.062 для 2668 независимых отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ и wR_2 0.123 для всех независимых отражений. Максимальное и минимальное значения пиков остаточной электронной плотности 0.29 и -0.35 е/Å³ соответственно. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL.¹²

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение 02.а3.21.0008).

Список литературы

1. Tanner, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 599.
2. (a) Hu, X. E. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2701. (b) Concellón, J. M.; Riego, E. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6407. (c) Zhao, W.; Lu, Z.; Wulff, W. D. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10068. (d) D'hooghe, M.; Waterinckx, A.; Vanlangendonck, T.; De Kimpe, N. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2295. (e) Wu, J.; Sun, X.; Xia, H.-G. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4769. (f) Baldwin, J. E.; Adlington, R. M.; O'Neil, I. A.; Schofield, C.; Spivey, A. C.; Sweeney, J. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1852.
3. (a) Troisi, L.; Granito, C.; Carlucci, C.; Bona, F.; Florio, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 775. (b) Troisi, L.; Granito, C.; Pindinelli, E.; Ronzini, L. *Heterocycles* **2007**, *71*, 1381. (c) Fioravanti, S.; Marchetti, F.; Pellacani, L.; Ranieri, L.; Tardella, P. A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 231.
4. Tadross, P. M.; Stoltz, B. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3550.
5. Gilmore, C. D.; Allan, K. M.; Stoltz, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1558.
6. (a) Bhunia, A.; Roy, T.; Pachfule, P.; Rajamohanam, P. R.; Biju, A. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 10040. (b) Bhunia, A.; Porwal, D.; Gonnade, R. G.; Biju, A. T. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4620. (c) Jeganmohan, M.; Cheng, C.-H. *Chem. Commun.* **2006**, 2454. (d) Hendrick, C. E.; Wang, Q. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 1059. (e) Wallbaum, J.; Jones, P. G.; Werz, D. B. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3730. (f) Shi, J.; Qiu, D.; Wang, J.; Xu, H.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5670. (g) Liu, Z.; Shi, F.; Martinez, P. D. G.; Raminelli, C.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 219. (h) Vaidya, S. D.; Argade, N. P. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4006. (i) Bunescu, A.; Piemontesi, C.; Wang, Q.; Zhu, J. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10284. (j) Rayabarapu, D. K.; Majumdar, K. K.; Sambaiah, T.; Cheng, C.-H. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3646. (k) Nawaz, F.; Mohanan, K.; Charles, L.; Rajzmann, M.; Bonne, D.; Chuzel, O.; Rodriguez, J.; Coquerel, Y. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 17578.
7. Takeshita, M.; Tashiro, M. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2837.
8. Pellissier, H.; Santelli, M. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 701.
9. (a) Lawrence, R. F.; Raucher, S. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3731. (b) Haibach, M. C.; Seidel, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 5010. (c) Yamazaki, S.; Naito, T.; Niina, M.; Kakiuchi, K. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 6748.
10. (a) Schöllkopf, U.; Ludwig, U. *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2224. (b) Ollis, W. D.; Rey, M.; Sutherland, I. O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1983**, 1009. (c) Chantrapromma, K.; Ollis, W. D.; Sutherland, I. O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1983**, 1049.
11. Armarego, W. L. F.; Chai, C. *Purification of Laboratory Chemicals*; Elsevier Butterworth-Heinemann, 2003, p. 85.
12. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *C71*, 3.