

## Раскрытие фуранового цикла 3-нитробензофуранов под действием карбонилстабилизированных сульфониевых илидов

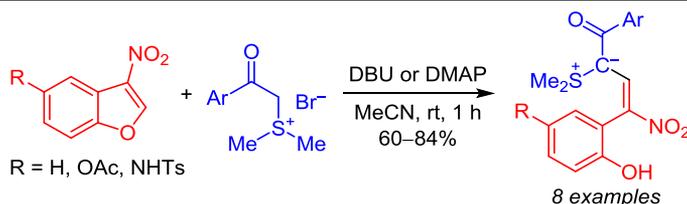
Ирина А. Семенова<sup>1</sup>, Виталий А. Осянин<sup>1\*</sup>, Олег П. Демидов<sup>2</sup>, Дмитрий В. Осипов<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Самарский государственный технический университет,  
ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия  
e-mail: VOsyarin@mail.ru, osipovdv25@mail.ru

<sup>2</sup> Северо-Кавказский федеральный университет,  
ул. Пушкина, 1, Ставрополь 355009, Россия

Поступило 18.02.2022

Принято после доработки 14.03.2022

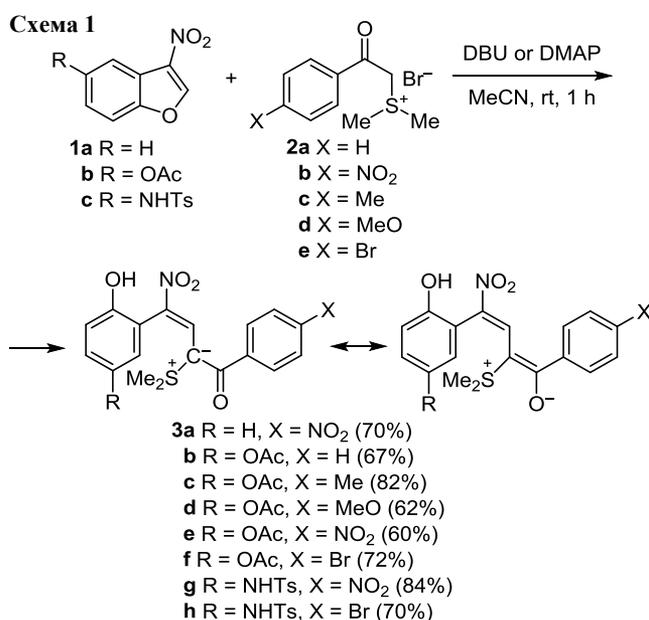


При действии на 3-нитробензофураны солей диметилфенилсульфония в присутствии основания происходит раскрытие фуранового цикла и образование (*E*)-1-арил-2-(диметилсульфонио)-4-нитро-1-оксобут-3-ен-2-идов. Механизм нуклеофильной деароматизации 3-нитробензофуранов включает последовательно протекающие карбо- и ретро-окса-реакции Михаэля. Реакция иллюстрирует высокую склонность 3-нитробензофуранов к раскрытию цикла.

**Ключевые слова:** илиды серы, 3-нитробензофураны, соли диметилфенилсульфония, нуклеофильная деароматизация, реакция Михаэля.

Пониженная электронная плотность в положении 2 3-нитробензофуранов<sup>1</sup> делает их восприимчивыми к нуклеофильной атаке. По-видимому, первым примером деароматизации 3-нитробензофуранов является гидролитическое расщепление при нагревании в водно-ацетоновой среде<sup>2</sup> или в водном ДМСО.<sup>3</sup> Описаны единичные примеры расщепления 3-нитробензофуранов под действием первичных алифатических аминов,<sup>4</sup> енамина на основе морфолина и ацетофенона<sup>5</sup> и 2-(1-арилэтилен)малонитрилов.<sup>6</sup>

В продолжение работ по изучению реакционной способности пуш-пульных кислородсодержащих гетероциклов (бензофуранов и 4*H*-хроменов) в отношении нуклеофилов<sup>7</sup> и 1,3-диполей<sup>8</sup> нами исследовано взаимодействие карбонилстабилизированных илидов серы с 3-нитробензофуранами. Было показано, что в реакции 3-нитробензофурана (**1a**), 5-ацетокси-3-нитробензофурана (**1b**) и 3-нитро-5-(тозиламино)бензофурана (**1c**) с бромидом диметилфенилсульфония **2a–e** в присутствии основания происходит раскрытие фуранового цикла и образуются (*E*)-1-арил-2-(диметилсульфонио)-4-нитро-1-оксобут-3-ен-2-иды **3a–h** (схема 1). Синтез проводили в MeCN при комнатной температуре в течение 1 ч. В роли основания использовали DBU или



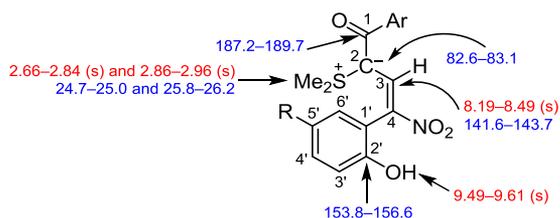
DMAP (для соединения **1a**). Применение DBU в случае более активного 3-нитробензофурана (**1a**) приводило к сложной смеси неидентифицированных продуктов.

Выходы соответствующих илидов серы **3a–h** составили 60–84%. Полученные продукты представляют собой стабильные при хранении кристаллические вещества ярко-желтого цвета.

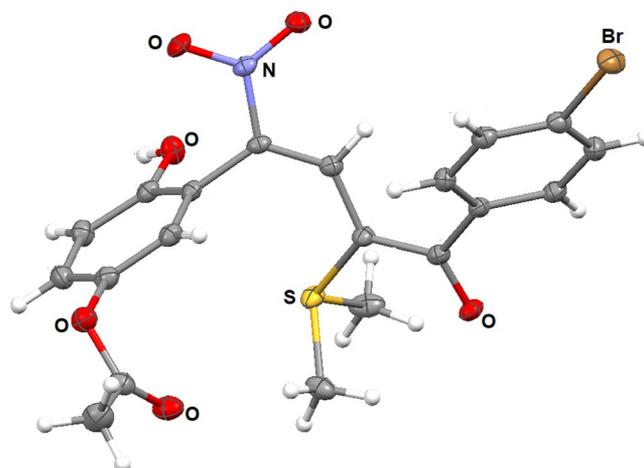
Механизм реакции, по-видимому, включает: генерирование илидов серы из солей **2a–e** под действием основания, сопряженное нуклеофильное присоединение, раскрытие дигидрофуранового цикла, которое можно рассматривать как ретро-реакцию Михаэля, и повторное генерирование илидов серы, но уже из продуктов раскрытия нитрофуранового цикла. В реакцию могут быть успешно введены бромиды диметилфенацилсульфония, содержащие в бензольном цикле как донорные (Me, MeO), так и акцепторные (NO<sub>2</sub>, Br) заместители. Однако взаимодействие 3-нитробензофуранов с илидами серы, генерируемыми из бромидов (этоксикарбонилметил)диметилсульфония или бромидов (*N*-арилкарбаомилметил)диметилсульфония, не протекало. Кроме того, 5-бром-3-нитро-1-тозиллиндол не вступает в реакцию с бромидом фенацилдиметилсульфония в указанных условиях, что можно объяснить большей ароматичностью индольного цикла по сравнению с бензофурановым (для бензофурана энергия резонанса составляет 55.4 ккал/моль, а для индола – 73.8 ккал/моль).<sup>9</sup> На легкость раскрытия пятичленного цикла также сильное влияние оказывает природа уходящей группы, которой в случае бензофуранов является фенолят-анион. Подобное различие в реакционной способности этих гетероциклов наблюдалось ранее и в реакциях диполярного циклоприсоединения с участием *N,N*-циклических азометиниминнов.<sup>8</sup>

Наиболее характеристичные сигналы в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C соединений **3a–h** представлены на рис. 1. Протоны метильных групп у атома серы в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H проявляются в виде двух отдельных синглетных сигналов, так же как и атомы углерода в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C, что свидетельствует о затрудненном вращении вокруг связи C(2)–S. Протоны ацетильной группы (соединения **3b–f**) резонируют при 2.19–2.21 м. д., а метильный и карбонильный атомы углерода в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C проявляются в области 21.3–21.5 и 170.1–170.2 м. д. соответственно. Метильные протоны и протоны NH тозилльной группы в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **3g,h** резонируют соответственно при 2.29–2.31 и 9.78–9.80 м. д. В ИК спектрах ацетатов **3b–f** полоса поглощения карбонильной группы проявляется при 1742–1749 см<sup>-1</sup>.

(*E*)-Конфигурация двойной связи C(3)=C(4) (согласно нумерации атомов на рис. 1) на примере соединения **3f**



**Рисунок 1.** Характеристичные сигналы в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H (красный цвет) и <sup>13</sup>C (синий цвет) соединений **3a–h** (δ, м. д.).



**Рисунок 2.** Молекулярная структура соединения **3f** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

была подтверждена данными PCA (рис. 2). Геометрические параметры илида свидетельствуют о высокой поляризации карбонильной группы из-за делокализации отрицательного заряда с ее участием. Длина связи C(2)–S существенно меньше, чем типичные значения длин связей C(sp<sup>3</sup>)–S, и составляет 1.750 Å. В то же время длина связи C(1)=O (1.257 Å) больше, чем типичное значение длины связи C=O в кетонах (1.21 Å), а связь C(1)–C(2) (1.426 Å) короче, чем одинарная связь C–C (1.520 Å в ацетоне).<sup>10</sup> Данные факты говорят о том, что, наряду с илидной формой, существенный вклад вносит и бетаиновая структура с отрицательным зарядом на атоме кислорода. Следует отметить, что длина связи C(4)–N (1.443 Å) близка к длине связи C–N в β-нитростироле (1.456 Å),<sup>11</sup> что может быть свидетельством меньшего участия нитрогруппы в делокализации отрицательного заряда по сравнению с карбонильной. В кристаллической структуре соединения **3f** присутствуют межмолекулярные водородные связи (1.833 Å) между атомом водорода гидроксильной группы фенольного цикла и атомом кислорода карбонильной группы.

Таким образом, в реакции с илидами серы на основе фенацилсульфониевых солей 3-нитробензофураны выступают в качестве акцепторов Михаэля, что приводит к их деароматизации за счет раскрытия фуранового цикла.

### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu IR Affinity-1, оснащенный приставкой Specac Diamond ATR GS10800-B. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C (400 и 100 МГц соответственно), DEPT-135 зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM-ECX400 в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт – сигнал растворителя ДМСО-*d*<sub>6</sub>: 2.50 м. д. для ядер <sup>1</sup>H и 39.5 м. д. для ядер <sup>13</sup>C. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе SRS OptiMelt MPA100.

Исходные 5-ацетокси-3-нитробензофуран (**1b**) и 3-нитро-5-(тозиламино)бензофуран (**1c**) получены по известным методикам.

**Получение (E)-1-арил-2-(диметилсульфонио)-4-нитро-1-оксобут-3-ен-2-идов 3a–h** (общая методика). К раствору 1 ммоль 3-нитробензофурана **1a–c** и 1 ммоль бромид диметилфенацилсульфония **2a–f** в 8 мл MeCN добавляют 1.2 ммоль DBU или DMAP (в случае соединения **1a**), смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч, выпавший осадок отфильтровывают и промывают холодным MeOH (в случае продуктов **3c–f**). Если осадок не выпадает, реакционную смесь выливают в H<sub>2</sub>O, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси MeOH–DMFA, 10:1.

**(E)-4-(2-Гидроксифенил)-2-(диметилсульфонио)-4-нитро-1-(4-нитрофенил)-1-оксобут-3-ен-2-ид (3a)**. Выход 272 мг (70%), оранжевые кристаллы, т. пл. 141–142°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3588, 3200–2500 (ОН), 1680, 1608, 1587, 1514, 1449, 1390, 1350, 1315, 1269, 1232, 1165, 1096, 1036, 985, 921, 860. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.81 (3H, с, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.92 (3H, с, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 6.82–6.87 (2H, м, H Ar); 7.10 (1H, д, *J* = 7.3, H Ar); 7.22 (1H, т, *J* = 7.3, H Ar); 7.70 (2H, д, *J* = 8.5, H нитрофенил); 8.22 (1H, с, 3-CH); 8.30 (2H, д, *J* = 8.5, H нитрофенил); 9.51 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 25.0 (CH<sub>3</sub>); 25.8 (CH<sub>3</sub>); 82.6 (C-2); 116.3 (CH); 119.8 (CH); 121.1; 124.1 (2CH нитрофенил); 129.0; 129.6 (2CH нитрофенил); 131.0 (CH); 132.7 (CH); 141.6 (3-CH); 147.5; 148.5; 156.6 (C-2'); 187.2 (C-1). Найдено, %: С 55.60; Н 4.19; N 7.11; S 8.16. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S. Вычислено, %: С 55.66; Н 4.15; N 7.21; S 8.25.

**(E)-4-[5-(Ацетилокси)-2-гидроксифенил]-2-(диметилсульфонио)-4-нитро-1-оксо-1-фенилбут-3-ен-2-ид (3b)**. Выход 268 мг (67%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 142–143°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3300–2800 (ОН), 1749 (C=O), 1593, 1580, 1522, 1472, 1429, 1387, 1366, 1333, 1269, 1188, 1144, 1013, 988, 916, 824, 793, 783, 729. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.19 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO); 2.81 (3H, с, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.92 (3H, с, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 6.85 (1H, д, *J* = 8.7, H-3'); 6.89 (1H, д, *J* = 3.0, H-6'); 6.97 (1H, д, д, *J* = 8.7, *J* = 3.0, H-4'); 7.45–7.50 (5H, м, H Ph); 8.40 (1H, с, 3-CH); 9.55 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 21.4 (CH<sub>3</sub>CO); 24.9 (CH<sub>3</sub>); 26.0 (CH<sub>3</sub>); 83.0 (C-2); 116.6 (CH); 122.1; 124.0 (CH); 125.4 (CH); 126.6; 128.6 (2CH); 128.8 (2CH); 130.7 (CH); 141.2; 143.2; 143.4 (3-CH); 154.5 (C-2'); 170.2 (C=O); 189.7 (C-1). Найдено, %: С 59.77; Н 4.83; N 3.40; S 7.88. C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub>S. Вычислено, %: С 59.84; Н 4.77; N 3.49; S 7.99.

**(E)-4-[5-(Ацетилокси)-2-гидроксифенил]-2-(диметилсульфонио)-1-(4-метилфенил)-4-нитро-1-оксобут-3-ен-2-ид (3c)**. Выход 340 мг (82%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 144–145°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3300–2800 (ОН), 1746 (C=O), 1622, 1599, 1520, 1466, 1429, 1337, 1267, 1217, 1188, 1146, 1128, 1094, 1007, 989, 934, 924, 822. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.19 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO); 2.35 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.80 (3H, с, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.91 (3H, с, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 6.85 (1H, д, *J* = 8.7, H-3'); 6.89 (1H, д, *J* = 2.7, H-6'); 6.96 (1H, д, д, *J* = 8.7, *J* = 2.7, H-4');

(2H, д, *J* = 8.0, H *n*-толил); 7.39 (2H, д, *J* = 8.0, H *n*-толил); 8.45 (1H, с, 3-CH); 9.53 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 21.3 (CH<sub>3</sub>); 21.5 (CH<sub>3</sub>); 24.9 (CH<sub>3</sub>); 26.1 (CH<sub>3</sub>); 83.1 (C-2); 116.6 (CH); 122.2; 123.9 (CH); 125.4 (CH); 126.3; 128.8 (2CH *n*-толил); 129.3 (2CH *n*-толил); 138.4; 140.5; 143.2; 143.5 (3-CH); 154.5 (C-2'); 170.2 (C=O); 189.7 (C-1). Найдено, %: С 60.77; Н 5.03; N 3.29; S 7.65. C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub>S. Вычислено, %: С 60.71; Н 5.10; N 3.37; S 7.72.

**(E)-4-[5-(Ацетилокси)-2-гидроксифенил]-2-(диметилсульфонио)-1-(4-метоксифенил)-4-нитро-1-оксобут-3-ен-2-ид (3d)**. Выход 267 мг (62%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 147–148°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3300–2600 (ОН), 1742 (C=O), 1622, 1601, 1578, 1518, 1462, 1433, 1337, 1269, 1236, 1215, 1144, 1126, 1094, 1005, 986, 943, 926, 858, 820. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.21 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO); 2.81 (3H, с, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.91 (3H, с, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.81 (3H, с, CH<sub>3</sub>O); 6.86 (1H, д, *J* = 8.7, H-3'); 6.91 (1H, д, *J* = 2.3, H-6'); 6.97 (1H, д, д, *J* = 8.7, *J* = 2.3, H-4'); 7.01 (2H, д, *J* = 8.5, H метоксифенил); 7.49 (2H, д, *J* = 8.5, H метоксифенил); 8.49 (1H, с, 3-CH); 9.54 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 21.4 (CH<sub>3</sub>CO); 25.0 (CH<sub>3</sub>); 26.2 (CH<sub>3</sub>); 55.9 (CH<sub>3</sub>O); 83.1 (C-2); 114.0 (2CH); 116.6 (CH); 122.2; 123.9 (CH); 125.4 (CH); 126.0; 130.8 (2CH); 133.4; 143.3; 143.7 (3-CH); 154.5 (C-2'); 161.5 (C–OMe); 170.2 (C=O); 189.0 (C-1). Найдено, %: С 58.41; Н 4.96; N 3.17; S 7.33. C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>7</sub>S. Вычислено, %: С 58.46; Н 4.91; N 3.25; S 7.43.

**(E)-4-[5-(Ацетилокси)-2-гидроксифенил]-2-(диметилсульфонио)-4-нитро-1-(4-нитрофенил)-1-оксобут-3-ен-2-ид (3e)**. Выход 267 мг (60%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 164–165°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3300–2600, 1744 (C=O), 1624, 1603, 1520, 1479, 1437, 1352, 1339, 1271, 1215, 1192, 1152, 1096, 1007, 989, 922, 872, 862, 829, 820, 731, 704, 691, 681. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.19 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO); 2.84 (3H, с, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.96 (3H, с, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 6.85 (1H, д, *J* = 8.7, H-3'); 6.90 (1H, д, *J* = 2.7, H-6'); 6.97 (1H, д, д, *J* = 8.7, *J* = 2.7, H-4'); 7.71 (2H, д, *J* = 8.7, H нитрофенил); 8.20 (1H, с, 3-CH); 8.30 (2H, д, *J* = 8.7, H нитрофенил); 9.61 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 21.3 (CH<sub>3</sub>CO); 24.8 (CH<sub>3</sub>); 25.9 (CH<sub>3</sub>); 82.7 (C-2); 116.6 (CH); 121.6; 124.1 (3CH); 125.3 (CH); 128.1; 129.6 (2CH); 142.0 (3-CH); 143.2; 147.3; 148.5; 154.5 (C-2'); 170.2 (C=O); 187.3 (C-1). Найдено, %: С 53.78 Н 3.99; N 6.20; S 3.28. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S. С 53.81; Н 4.06; N 6.28; S 7.18.

**(E)-4-[5-(Ацетилокси)-2-гидроксифенил]-1-(4-бромфенил)-2-(диметилсульфонио)-4-нитро-1-оксобут-3-ен-2-ид (3f)**. Выход 345 мг (72%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 162–163°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3300–2600 (ОН), 1746 (C=O), 1622, 1601, 1568, 1520, 1479, 1435, 1337, 1269, 1215, 1184, 1146, 1128, 1094, 1007, 989, 962, 924, 860, 820. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.19 (3H, с, CH<sub>3</sub>CO); 2.80 (3H, с, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.92 (3H, с, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 6.84 (1H, д, *J* = 8.7, H-3'); 6.89 (1H, д, *J* = 2.5, H-6'); 6.96 (1H, д, д, *J* = 8.7, *J* = 2.5, H-4'); 7.43 (2H, д, *J* = 8.0, H бромфенил); 7.67 (2H, д, *J* = 8.0, H бромфенил); 8.32 (1H, с, 3-CH); 9.55 (1H, с, ОН). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 21.3 (CH<sub>3</sub>CO); 24.9 (CH<sub>3</sub>); 26.0 (CH<sub>3</sub>); 82.7 (C-2); 116.6

(CH); 121.9; 124.0 (CH); 124.1; 125.4 (CH); 127.2; 130.7 (2СН бромфенил); 131.8 (2СН бромфенил); 140.4; 142.8 (3-СН); 143.2; 154.5 (С-2'); 170.1 (С=О); 188.3 (С-1). Найдено, %: С 49.98; Н 3.74; N 2.85; S 6.60. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>BrNO<sub>6</sub>S. Вычислено, %: С 50.01; Н 3.78; N 2.92; S 6.67.

**(Е)-4-{2-Гидрокси-5-[(4-метилфенил)сульфонамидо]}-2-(диметилсульфонио)-4-нитро-1-(4-нитрофенил)-1-оксобут-3-ен-2-ид (3g).** Выход 468 мг (84%), оранжевые кристаллы, т. пл. 150–151°C (с разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3200–2600 (ОН, NH), 1622, 1603, 1514, 1460, 1395, 1325, 1271, 1234, 1215, 1157, 1090, 1011, 989, 937, 922, 872, 862, 827, 810. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.31 (3H, с, CH<sub>3</sub> Ts); 2.72 (3H, с, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.92 (3H, с, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 6.73 (1H, д, J = 8.7, H-3'); 6.78 (1H, д, J = 2.5, H-6'); 6.94 (1H, д, J = 8.7, J = 2.5, H-4'); 7.31 (2H, д, J = 8.2, H Ts); 7.59 (2H, д, J = 8.2, H Ts); 7.69 (2H, д, J = 8.7, H нитрофенил); 8.19 (1H, с, 3-СН); 8.31 (2H, д, J = 8.7, H нитрофенил); 9.49 (1H, с, ОН); 9.80 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 21.5 (CH<sub>3</sub> Ts); 24.7 (CH<sub>3</sub>); 25.9 (CH<sub>3</sub>); 82.7 (С-2); 116.8 (CH); 121.3; 124.2 (2СН нитрофенил); 124.7 (CH); 126.1 (CH); 127.3 (2СН Ts, С); 128.2; 129.6 (2СН нитрофенил); 130.1 (2СН Ts); 137.4; 141.8 (3-СН); 143.6; 147.3; 148.5; 153.9 (С-2'); 187.3 (С-1). Найдено, %: С 53.89; Н 4.10; N 7.59; S 11.40. C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 53.85; Н 4.16; N 7.54; S 11.50.

**(Е)-1-(4-Бромфенил)-4-{2-гидрокси-5-[(4-метилфенил)сульфонамидо]}-2-(диметилсульфонио)-4-нитро-1-оксобут-3-ен-2-ид (3h).** Выход 413 мг (70%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 133–134°C (с разл.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3400–2600 (ОН, NH), 1622, 1601, 1520, 1479, 1435, 1317, 1269, 1196, 1150, 1092, 1007, 986, 924, 872, 820, 677. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.29 (3H, с, CH<sub>3</sub> Ts); 2.66 (3H, с, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.86 (3H, с, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 6.71 (1H, д, J = 8.7, H-3'); 6.75 (1H, д, J = 2.5, H-6'); 6.91 (1H, д, J = 8.7, J = 2.5, H-4'); 7.29 (2H, д, J = 8.2, H Ts); 7.40 (2H, д, J = 8.5, H бромфенил); 7.57 (2H, д, J = 8.2, H Ts); 7.67 (2H, д, J = 8.5, H бромфенил); 8.29 (1H, с, 3-СН); 9.46 (1H, с, ОН); 9.78 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 21.5 (CH<sub>3</sub> Ts); 24.7 (CH<sub>3</sub>); 26.0 (CH<sub>3</sub>); 82.6 (С-2); 116.7 (CH); 121.4; 124.1; 124.6 (CH); 126.1 (CH); 127.2; 127.3 (2СН Ts); 129.8; 130.1 (2СН бромфенил); 130.6 (2СН бромфенил); 131.8 (2СН Ts); 137.7; 140.4; 142.6 (3-СН); 143.4; 153.8 (С-2'); 188.2 (С-1). Найдено, %: С 50.84; Н 3.87; N 4.66; S 10.75. C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 50.77; Н 3.92; N 4.74; S 10.84.

**Рентгеноструктурный анализ соединения 3f** проведен на дифрактометре Agilent SuperNova с использованием микрофокусного источника рентгеновского излучения с анодом из меди и координатным CCD-детектором Atlas S2. Кристаллы, пригодные для РСА, выращены медленным испарением EtOH при комнатной температуре. Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведены

с использованием специализированного программного пакета CrysAlisPro версия 1.171.38.41.<sup>12</sup> Структура расшифрована с помощью программы ShelXT,<sup>13</sup> уточнена с помощью программы ShelXL,<sup>14</sup> молекулярная графика и подготовка материала для публикации выполнены с использованием программного пакета Olex2 версия 1.2.10.<sup>15</sup> Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 2084699).

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C всех синтезированных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-10109) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов" Самарского государственного технического университета.*

#### Список литературы

- Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Rashchepkina, D. A.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, *57*, 615.
- Kaluza, F.; Perold, G. *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 597.
- Powers, L. J. *J. Med. Chem.* **1976**, *19*, 57.
- Lyubchanskaya, V. M.; Alekseeva, L. M.; Nikolaeva, I. S.; Il'ina, M. G.; Fomina, A. N.; Granik, V. G. *Pharm. Chem. J.* **1991**, *25*, 260.
- Andreini, M.; Chapellas, F.; Diab, S.; Pasturaud, K.; Piettre, S. R.; Legros, J.; Chataigner, I. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 2833.
- Osipov, D. V.; Rashchepkina, D. A.; Artemenko, A. A.; Demidov, O. P.; Osyanin, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, *57*, 996.
- (a) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Melnikova, I. V.; Korzhenko, K. S.; Semenova, I. A.; Klimochkin, Yu. N. *Synthesis* **2020**, *52*, 3604. (b) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Korzhenko, K. S.; Demidov, O. P.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, *57*, 588. (c) Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Korzhenko, K. S.; Demidov, O. P.; Klimochkin, Yu. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, *57*, 305.
- Osipov, D. V.; Korzhenko, K. S.; Rashchepkina, D. A.; Artemenko, A. A.; Demidov, O. P.; Shiryayev, V. A.; Osyanin, V. A. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 10156.
- Bird, C. W. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 9945.
- Gololobov, Yu. G.; Golding, I. R.; Galkina, M. A.; Lokshin, B. V.; Garbuzova, I. A.; Petrovskii, P. V.; Starikova, Z. A.; Averkiev, B. B. *Russ. Chem. Bull.* **2006**, *55*, 883.
- Harada, J.; Harakawa, M.; Ogawa, K. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 638.
- CrysAlisPro, version 1.171.38.41*; Rigaku Oxford Diffraction, 2015. <https://www.rigaku.com/en/products/smc/crystalis>.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *A71*, 3.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *C71*, 3.
- Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.