

А. В. Борисов, В. К. Бельский, Т. В. Гончарова, Г. Н. Борисова,  
В. К. Османов, Ж. В. Мацулевич, Н. Г. Фролова<sup>а</sup>, Е. Д. Савин<sup>а</sup>

СУЛЬФЕНИЛГАЛОГЕНИДЫ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

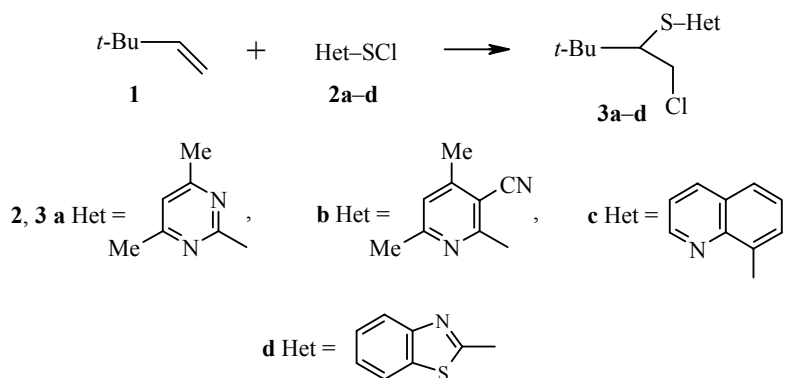
2\*. ЦИКЛИЗАЦИЯ В РЕАКЦИЯХ ГЕТАРЕНСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДОВ  
С 3,3-ДИМЕТИЛ-1-БУТЕНОМ

Взаимодействием 4,6-диметилпиримидин-2-, 4,6-диметил-3-цианопиридин-2-, хинолин-8- и 1,3-бензотиазол-2-сульфенилхлорида с 3,3-диметил-1-бутеном синтезированы продукты присоединения–циклизации с замыканием цикла атомом азота тиогетарильного фрагмента.

**Ключевые слова:** алкены, сульфенилгалогениды, гетероциклизация.

Нами сформирован и развивается подход к синтезу серосодержащих гетероциклов на основе взаимодействия сульфенилхлоридов с непредельными соединениями, протекающего с замыканием цикла нуклеофильным центром сульфенильного фрагмента [1–6].

В настоящей работе изучены реакции с 3,3-диметил-1-бутеном (**1**) гетаренсульфенилхлоридов **2a–d**, содержащих в гетарильном фрагменте потенциально нуклеофильные атомы азота: 4,6-диметилпиримидин-2- (**2a**), 4,6-диметил-3-цианопиридин-2- (**2b**), хинолин-8- (**2c**) и 1,3-бензотиазол-2-сульфенилхлорида (**2d**).

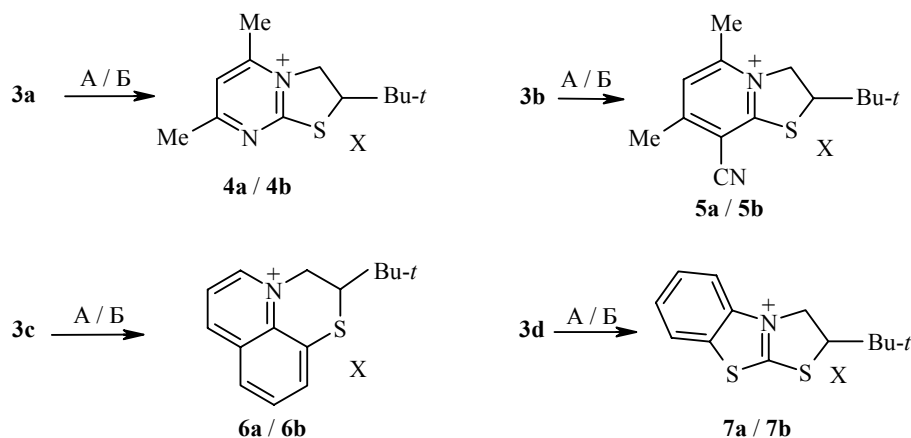


При помощи метода спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H установлено, что из соединений **2a–d** и алкена **1** в хлороформе при 20 °С быстро и с количественными выходами образуются продукты присоединения по кратной связи против правила Марковникова – соответствующие β-хлорсульфиды **3a–d**.

\* Сообщение 1 см. [1].

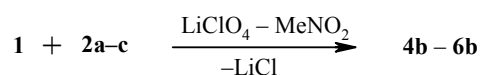
Далее соединения **3a–d** медленно (в течение 3–150 сут) превращаются в

тех же условиях (методика А) в конденсированные гетероциклические соединения **4a–7a**, продукты внутримолекулярной циклизации с замещением аниона хлора атомом азота сульфенильного фрагмента ( $\sigma$ -путь гетероциклизации [7]). На примере соединения **3d** нами показано, что процесс ускоряется при повышении температуры (табл. 1). Значительно быстрее  $\beta$ -хлорсульфиды **3a–d** претерпевают внутримолекулярную циклизацию при 20 °С в нитрометане в присутствии перхлората лития (методика Б). При этом образуются соответствующие перхлораты **4b–7b**.



А – в  $\text{CHCl}_3$ , Б – в  $\text{LiClO}_4 - \text{MeNO}_2$ ; **4–7 a** X = Cl, **b** X =  $\text{ClO}_4^-$

Соединения **4b–6b** образуются и непосредственно в  $\text{Ad}_E$ -процессе при взаимодействии сульфенилхлоридов **2a–c** с алкеном **1** в нитрометане в присутствии перхлората лития при 20 °С ( $\pi$ -путь гетероциклизации [7]): из **2a** – соединение **4b** (выход 83%), из **2b** – соединение **5b** (выход 92%), из **2c** – соединение **6b** (выход 91%).



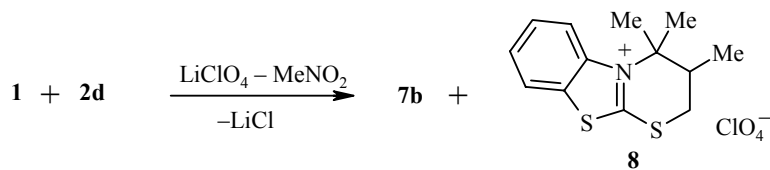
Т а б л и ц а 1

Условия и результаты превращения  $\beta$ -хлорсульфидов **3a–d** в соли **4a,b–7a,b**

Соединение	Среда	T, °C	Время превращения, сут	Степень превращения, %	Продукт реакции	Выход, %
<b>3a</b>	$\text{CHCl}_3$	20	20	100	<b>4a</b>	87
	$\text{LiClO}_4 - \text{MeNO}_2$	20	1	100	<b>4b</b>	84
<b>3b</b>	$\text{CHCl}_3$	20	3	100	<b>5a</b>	97
	$\text{LiClO}_4 - \text{MeNO}_2$	20	1	100	<b>5b</b>	98
<b>3c</b>	$\text{CHCl}_3$	20	21	100	<b>6a</b>	96
	$\text{LiClO}_4 - \text{MeNO}_2$	20	1	100	<b>6b</b>	92
<b>3d</b>	$\text{CHCl}_3$	20	150	30	<b>7a</b>	22
	$\text{CHCl}_3$	61	5	50	<b>7a</b>	43
	$\text{LiClO}_4 - \text{MeNO}_2$	20	6	25	<b>7b</b>	19

В случае сульфенилхлорида **2d** наряду с соединением **7b** (выход 35%) образуется значительное количество (43%) продукта тандемной перегрупп-

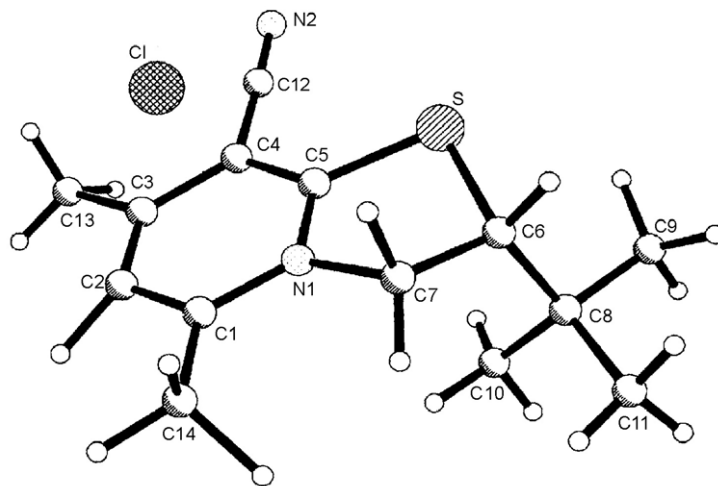
пировки–циклизации **8**.



Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа (табл. 2), спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (табл. 3),  $^{13}\text{C}$  (табл. 4) и ИК спектров, а в случае соединения **5a** – также с помощью РСА.

В ИК спектрах  $\beta$ -хлорсульфидов **3a–d** присутствуют полосы поглощения, отвечающие колебаниям фрагментов гетарильного цикла,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1652, 1583, 1537, 1438, 1340, 1302, 1257 (**3a**); 1602, 1565, 1460, 1380, 1286 (**3b**); 1605, 1590, 1565, 1488, 1455, 1380, 1357, 1305, 987, 827 (**3c**); 1448, 1410, 1282, 1020, 732 (**3d**). ИК спектры конденсированных систем **4a–7a** и **8** содержат полосы поглощения, отнесенные к колебаниям ароматических циклов,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1634, 1537, 1463, 1375, 1282 (**4a**); 1642, 1575, 1480, 1390, 1255 (**5a**); 1655, 1577, 1552, 1382, 1300, 842 (**6a**); 1645, 1465, 1388, 1255, 775 (**7a** и **8**). В ИК спектрах солей **4b–7b**, **8** имеется также широкая интенсивная полоса поглощения в области  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующая колебаниям связи  $\text{Cl–O}$ .

На рисунке представлена пространственная модель соли **5a** (табл. 5–7). Кратчайший межмолекулярный контакт  $\text{Cl}\dots\text{N}_{(1)}$  составляет  $3.240 \text{ \AA}$ .



Пространственная модель соединения **5a**

Т а б л и ц а 2

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Название	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С
			С	Н	Н	С	
<b>3a</b>	(4,6-Диметилпиримидин-2-ил)(3,3-диметил-1-хлорбутил-2)сульфид	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> S	<u>55.48</u>	<u>7.27</u>	<u>10.71</u>	<u>12.28</u>	—*
			55.69	7.40	10.82	12.39	
<b>3b</b>	(4,6-Диметил-3-цианопиридил-2)(3,3-диметил-1-хлорбутил-2)сульфид	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> S	<u>59.20</u>	<u>6.62</u>	<u>9.69</u>	<u>11.25</u>	—*
			59.45	6.77	9.90	11.34	
<b>3c</b>	(Хинолил-8)(3,3-диметил-1-хлорбутил-2)сульфид	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> ClNS	<u>64.12</u>	<u>6.35</u>	<u>4.88</u>	<u>11.37</u>	—*
			64.38	6.48	5.01	11.46	
<b>3d</b>	(Бензотиазол-2-ил)(3,3-диметил-1-хлорбутил-2)сульфид	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> ClNS <sub>2</sub>	<u>54.43</u>	<u>5.52</u>	<u>4.77</u>	<u>22.28</u>	134–135
			54.62	5.64	4.90	22.43	
<b>4a</b>	2-( <i>mpet</i> -Бутил)-2,3-дигидро-5,7-диметилтиазоло[3,2- <i>a</i> ]пиримидиний-4-хлорид	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> S	<u>55.51</u>	<u>7.31</u>	<u>10.69</u>	<u>12.23</u>	155 (разл.)
			55.69	7.40	10.82	12.39	
<b>5a</b>	2-( <i>mpet</i> -Бутил)-2,3-дигидро-5,7-диметил-8-цианотиазоло[3,2- <i>a</i> ]пиридиний-4-хлорид	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> S	<u>59.23</u>	<u>6.68</u>	<u>9.75</u>	<u>11.21</u>	205–207
			59.45	6.77	9.90	11.34	
<b>6a</b>	2-( <i>mpet</i> -Бутил)-2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4- <i>ij</i> ]хинолиний-4-хлорид	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> ClNS	<u>64.19</u>	<u>6.42</u>	<u>4.93</u>	<u>11.32</u>	173–175
			64.38	6.48	5.01	11.46	
<b>7a</b>	2-( <i>mpet</i> -Бутил)-2,3-дигидробензо[ <i>d</i> ]тиазоло[2,3- <i>b</i> ][1,3]тиазолий-4-хлорид	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> ClNS <sub>2</sub>	<u>54.51</u>	<u>5.57</u>	<u>4.80</u>	<u>22.29</u>	204–206
			54.62	5.64	4.90	22.43	
<b>4b</b>	2-( <i>mpet</i> -Бутил)-2,3-дигидро-5,7-диметилтиазоло[3,2- <i>a</i> ]пиримидиний-4-перхлорат	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	<u>44.54</u>	<u>5.87</u>	<u>8.54</u>	<u>9.98</u>	228–230
			44.65	5.93	8.68	9.93	
<b>5b</b>	2-( <i>mpet</i> -Бутил)-2,3-дигидро-5,7-диметил-8-цианотиазоло[3,2- <i>a</i> ]пиридиний-4-перхлорат	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	<u>48.29</u>	<u>5.45</u>	<u>7.97</u>	<u>9.12</u>	198–200
			48.48	5.52	8.08	9.24	
<b>6b</b>	2-( <i>mpet</i> -Бутил)-2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4- <i>ij</i> ]хинолиний-4-перхлорат	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>4</sub> S	<u>52.28</u>	<u>5.22</u>	<u>4.01</u>	<u>9.21</u>	160 (разл.)
			52.40	5.28	4.07	9.32	
<b>7b</b>	2-( <i>mpet</i> -Бутил)-2,3-дигидробензо[ <i>d</i> ]тиазоло[2,3- <i>b</i> ][1,3]тиазолий-4-перхлорат	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	<u>44.52</u>	<u>4.57</u>	<u>3.92</u>	<u>18.19</u>	230–232
			44.63	4.61	4.00	18.33	
<b>8</b>	3,4-Дигидро-3,4,4-триметил-2H-бензо[4,5]тиазоло[2,3- <i>b</i> ][1,3]тиазиний-5-перхлорат	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	<u>44.48</u>	<u>4.55</u>	<u>3.89</u>	<u>18.27</u>	222–224
			44.63	4.61	4.00	18.33	

\* Масло.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3a–d**, **4a–7a\*** и **8**

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. (КССВ, $J$ , Гц)**				
	$\text{CH}_3$ в $t$ -Bu (9H, с)	$\text{CH}_3$ в аром. фрагменте, с	$\text{CH}_2$ (1H, д. д и 1H, д. д)	СН	$\text{H}_{\text{аром}}$
<b>3a</b>	1.08	2.39 (6H, 4,6- $\text{CH}_3$ )	3.97 и 3.68 ( $^2J = 11.8$ , $^3J_1 = 3.9^{***}$ , $^3J_2 = 8.5$ )	4.23 (д. д)	6.72 (1H, с, H-5)
<b>3b</b>	1.07	2.35 (3H), 2.45 (3H)	3.96 и 3.71 ( $^2J = 11.8$ , $^3J_1 = 4.5$ , $^3J_2 = 7.1$ )	4.42 (д. д)	6.78 (1H, с, H-5)
<b>3c</b>	1.10	–	3.97 и 3.58 ( $^2J = 11.5$ , $^3J_1 = 2.4$ , $^3J_2 = 9.3$ )	3.87 (д. д)	9.14 (1H, д, $J = 2.4$ , H-2), 8.55 (1H, д, $J = 7.6$ , H-4), 8.32 (1H, д, $J = 2.4$ , H-5), 8.19 (1H, д, $J = 8.3$ , H-7), 7.81 (2H, м, H-3,6)
<b>3d</b>	1.12	–	4.08 и 3.81 ( $^2J = 11.8$ , $^3J_1 = 4.4$ , $^3J_2 = 7.0$ )	4.32 (д. д)	7.84 (1H, д, $J = 8.1$ , H-4), 7.71 (1H, д, $J = 7.9$ , H-7), 7.38 (1H, т, $J_1 = 7.4$ , $J_2 = 8.1$ , H-5), 7.26 (1H, т, $J_1 = 7.4$ , $J_2 = 7.9$ , H-6)
<b>4a</b>	1.05	2.75 (3H), 2.60 (3H)	5.09 и 4.82 ( $^2J = 13.8$ , $^3J_1 = 9.2$ , $^3J_2 = 8.5$ )	4.48 (д. д)	7.68 (1H, с, H-6)
<b>5a</b>	1.06	2.80 (3H), 2.63 (3H)	5.18 и 4.92 ( $^2J = 13.8$ , $^3J_1 = 9.2$ , $^3J_2 = 8.5$ )	4.61 (д. д)	7.73 (1H, с, H-6)
<b>6a</b>	1.17	–	5.61 и 4.92 ( $^2J = 13.8$ , $^3J_1 = ^3J_2 = 11.2$ )	3.86 (д)	9.66 (1H, д, $J = 5.9$ , H-5), 9.29 (1H, д, $J = 7.9$ , H-7), 8.18 (3H, м, H-8,9,10), 7.90 (1H, т, $J_1 = 7.9$ , $J_2 = 5.9$ , H-6)
<b>7a</b>	1.16	–	5.77 и 4.81 ( $^2J = 11.8$ , $^3J_1 = 9.8$ , $^3J_2 = 8.7$ )	5.22 (т)	8.10 (1H, д, $J = 8.1$ , H-5), 8.04 (1H, д, $J = 8.1$ , H-8), 7.65 (1H, т, $J_1 = 7.5$ , $J_2 = 8.1$ , H-7), 7.44 (1H, т, $J_1 = 7.5$ , $J_2 = 8.1$ , H-6)
<b>8</b>	– <sup>*4</sup>	–	3.59 и 3.42 ( $^2J = 13.7$ , $^3J_1 = 2.5$ , $^3J_2 = 7.8$ )	2.69 (м)	8.43 (1H, д, $J = 8.0$ , H-6), 8.21 (1H, д, $J = 8.0$ , H-9), 7.72 (2H, м, H-7,8)

\* Данные спектров солей **4a–7a** и соответствующих перхлоратов **4b–7b** идентичны.

\*\* Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  снимали в  $\text{CDCl}_3$  (соединения **3a–d**, **7a**) и  $\text{DMSO-d}_6$  (соединения **4a–6a**, **8**).

\*\*\* Здесь и далее  $^3J_1$  относится к сигналу, находящемуся в слабом поле.

\*<sup>4</sup>Для соединения **8** указаны сигналы 1.91 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ -4); 1.22 м. д. (3H, д,  $J = 7.2$  Гц, 3- $\text{CH}_3$ ).

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **3d**, **4a–7a**\*

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д.**					
	$\text{CH}_3$ в аром. фрагменте	$\text{CH}_3$ в <i>t</i> -Bu	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}$	$\text{C}_{\text{аром}}$
<b>3d</b>	–	27.92	35.70	45.68	61.71	120.74, 121.29, 124.19, 125.82, 133.48, 152.55, 166.75
<b>4a</b>	24.33, 20.30	26.36	33.57	55.69	54.60	118.64, 162.20, 168.71, 175.19
<b>5a</b>	21.17, 20.74	26.52	33.71	59.53	58.18	105.04, 113.01, 125.08, 157.70, 160.52, 161.67
<b>6a</b>	–	26.89	33.35	47.12	59.49	122.20, 126.60, 127.29, 129.22, 130.44, 132.45, 133.00, 148.37, 150.29
<b>7a</b>	–	26.86	34.47	53.37	67.97	115.92, 122.55, 124.48, 128.97, 135.07, 137.18, 180.43

\* Спектры соединений **4a–7a** и **4b–7b** идентичны.\*\* Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  снимали в  $\text{CDCl}_3$  (соединения **3d** и **7a**) и  $\text{DMCO-d}_6$  (соединения **4a–6a**).Длины связей ( $d$ ) в молекуле соединения **5a**

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
S–C <sub>(5)</sub>	1.729(4)	C <sub>(3)</sub> –C <sub>(4)</sub>	1.397(6)
S–C <sub>(6)</sub>	1.843(4)	C <sub>(3)</sub> –C <sub>(13)</sub>	1.502(7)
N <sub>(1)</sub> –C <sub>(5)</sub>	1.342(5)	C <sub>(4)</sub> –C <sub>(5)</sub>	1.396(5)
N <sub>(1)</sub> –C <sub>(1)</sub>	1.360(5)	C <sub>(4)</sub> –C <sub>(12)</sub>	1.434(6)
N <sub>(1)</sub> –C <sub>(7)</sub>	1.486(5)	C <sub>(6)</sub> –C <sub>(7)</sub>	1.526(6)
N <sub>(2)</sub> –C <sub>(12)</sub>	1.135(5)	C <sub>(6)</sub> –C <sub>(8)</sub>	1.545(6)
C <sub>(1)</sub> –C <sub>(2)</sub>	1.378(6)	C <sub>(8)</sub> –C <sub>(10)</sub>	1.514(7)
C <sub>(1)</sub> –C <sub>(14)</sub>	1.478(7)	C <sub>(8)</sub> –C <sub>(9)</sub>	1.524(7)
C <sub>(2)</sub> –C <sub>(3)</sub>	1.381(6)	C <sub>(8)</sub> –C <sub>(11)</sub>	1.532(7)

Валентные углы ( $\omega$ ) в молекуле соединения **5a**

Угол	$\omega$ , град.	Угол	$\omega$ , град.
C <sub>(5)</sub> –S–C <sub>(6)</sub>	91.2(2)	N <sub>(1)</sub> –C <sub>(5)</sub> –S	114.2(3)
C <sub>(5)</sub> –N <sub>(1)</sub> –C <sub>(1)</sub>	122.2(3)	C <sub>(4)</sub> –C <sub>(5)</sub> –S	125.7(3)
C <sub>(5)</sub> –N <sub>(1)</sub> –C <sub>(7)</sub>	113.6(3)	C <sub>(7)</sub> –C <sub>(6)</sub> –C <sub>(8)</sub>	116.7(3)
C <sub>(1)</sub> –N <sub>(1)</sub> –C <sub>(7)</sub>	123.7(3)	C <sub>(7)</sub> –C <sub>(6)</sub> –S	103.6(3)
N <sub>(1)</sub> –C <sub>(1)</sub> –C <sub>(2)</sub>	117.9(4)	C <sub>(8)</sub> –C <sub>(6)</sub> –S	113.3(3)
N <sub>(1)</sub> –C <sub>(1)</sub> –C <sub>(14)</sub>	118.3(4)	N <sub>(1)</sub> –C <sub>(7)</sub> –C <sub>(6)</sub>	107.5(3)
C <sub>(2)</sub> –C <sub>(1)</sub> –C <sub>(14)</sub>	123.8(4)	C <sub>(10)</sub> –C <sub>(8)</sub> –C <sub>(9)</sub>	110.1(5)
C <sub>(1)</sub> –C <sub>(2)</sub> –C <sub>(3)</sub>	122.3(4)	C <sub>(10)</sub> –C <sub>(8)</sub> –C <sub>(11)</sub>	110.3(5)
C <sub>(2)</sub> –C <sub>(3)</sub> –C <sub>(4)</sub>	117.8(4)	C <sub>(9)</sub> –C <sub>(8)</sub> –C <sub>(11)</sub>	107.8(4)
C <sub>(2)</sub> –C <sub>(3)</sub> –C <sub>(13)</sub>	121.5(5)	C <sub>(10)</sub> –C <sub>(8)</sub> –C <sub>(6)</sub>	112.3(4)
C <sub>(5)</sub> –C <sub>(4)</sub> –C <sub>(3)</sub>	119.3(4)	C <sub>(9)</sub> –C <sub>(8)</sub> –C <sub>(6)</sub>	108.6(4)
C <sub>(5)</sub> –C <sub>(4)</sub> –C <sub>(12)</sub>	118.1(4)	C <sub>(11)</sub> –C <sub>(8)</sub> –C <sub>(6)</sub>	107.5(4)
C <sub>(3)</sub> –C <sub>(4)</sub> –C <sub>(12)</sub>	122.6(4)	N <sub>(2)</sub> –C <sub>(12)</sub> –C <sub>(4)</sub>	177.9(4)
N <sub>(1)</sub> –C <sub>(5)</sub> –C <sub>(4)</sub>	120.1(3)	C <sub>(4)</sub> –C <sub>(3)</sub> –C <sub>(13)</sub>	120.7(5)

Координаты неводородных атомов ( $x, y, z$ ) и коэффициенты эквивалентного изотропного смещения ( $U_{eq}$ ) соединения **5a**

Атом	$x \times 10^4$	$y \times 10^4$	$z \times 10^4$	$U_{eq} \times 10^3, \text{Å}^2$
Cl	6379(1)	4394(1)	5000	51(1)
S	4923(1)	7745(1)	4899(2)	49(1)
N <sub>(1)</sub>	5753(3)	6570(2)	6697(3)	38(1)
N <sub>(2)</sub>	7711(4)	8854(4)	3793(4)	66(1)
C <sub>(1)</sub>	6537(3)	6064(3)	7438(4)	42(1)
C <sub>(2)</sub>	7666(4)	6371(3)	7303(4)	49(1)
C <sub>(3)</sub>	8024(3)	7126(4)	6413(4)	47(1)
C <sub>(4)</sub>	7203(3)	7554(3)	5605(4)	42(1)
C <sub>(5)</sub>	6055(3)	7272(3)	5782(4)	40(1)
C <sub>(6)</sub>	3886(3)	7247(3)	6052(4)	42(1)
C <sub>(7)</sub>	4515(3)	6285(4)	6705(4)	42(1)
C <sub>(8)</sub>	3412(3)	8214(4)	6866(4)	46(1)
C <sub>(9)</sub>	2890(6)	9122(5)	6042(5)	69(2)
C <sub>(10)</sub>	4223(5)	8735(6)	7675(7)	66(1)
C <sub>(11)</sub>	2451(5)	7711(5)	7651(5)	61(1)
C <sub>(12)</sub>	7485(4)	8295(4)	4607(4)	49(1)
C <sub>(13)</sub>	9253(5)	7482(6)	6307(7)	67(2)
C <sub>(14)</sub>	6133(4)	5205(4)	8328(5)	58(1)

Таким образом, выявлены  $\sigma$ - и  $\pi$ -пути циклообразования при взаимодействии гетаренсульфенилхлоридов **2a–d** с алкеном **1**, в котором принимает участие атом азота тиогетарильного фрагмента.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на приборе Specord M-80 для таблеток КВг или пленки соединения. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре Bruker WM-250 (250 МГц), спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  – на приборе Bruker AM-300 (75 МГц).

**Рентгеноструктурный анализ соединения 5a.** Кристаллы соединения **5a**, полученного из метиленхлорида, орторомбические, при температуре 293 К:  $a = 11.698(2)$ ,  $b = 11.748(2)$ ,  $c = 10.914(4)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1499(5)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{выч}} = 1.252$  г/см<sup>3</sup>, пространственная группа  $Pca2_1$ ,  $Z = 4$ ,  $F(000) = 600$ . Анализ выполнен на автоматическом дифрактометре Enraf–Nonius CAD-4 (MoK $\alpha$ -излучение,  $\theta/2\theta$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ). Структура решена прямым методом по программе SHELXTL. В расчете использовано 896 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ . Уточнение проведено полноматричным МНК. Окончательное значение фактора расхождености  $R = 0.023$ .

**Гетарил-3,3-диметил-1-хлорбутил-2-сульфиды 3a–d.** К перемешиваемому раствору 10 ммоль сульфенилхлорида **2** в 20 мл хлороформа при 20 °С добавляют раствор 10 ммоль алкена **1** в 10 мл хлороформа. Через 15 мин растворитель отгоняют в вакууме и получают с количественным выходом продукты **3a–d**.  $\beta$ -Хлорсульфид **3d** перекристаллизовывают из

смеси гексан–метиленхлорид.

**Внутримолекулярная гетероциклизация  $\beta$ -хлорсульфидов 3a–d.** А. Синтез солей **4a–7a**. Растворяют 10 ммоль хлорсульфида **3** в 60 мл хлороформа и раствор выдерживают при комнатной температуре, контролируя каждые 12–24 ч его состав (снимают спектр ЯМР  $^1\text{H}$  остатка после упаривания 0.5 мл раствора). Раствор, содержащий только продукты **4a–6a** или смесь соединений **3d** и **7a**, упаривают, из остатка кристаллизацией из смеси гексан–метиленхлорид выделяют соли **4a–7a**.

Б. Синтез солей **4b–7b**. Циклизацию соединений **3a–d** осуществляют аналогично методике А, но вместо хлороформа используют 60 мл нитрометана, содержащего 30 ммоль перхлората лития. К остатку после упаривания раствора добавляют 100 мл метиленхлорида и отфильтровывают  $\text{LiCl}$  и  $\text{LiClO}_4$ . Фильтрат упаривают, из остатка дробной кристаллизацией из метиленхлорида выделяют соли **4b–7b**.

**Циклоприсоединение гетаренсульфенилхлоридов 2a–d к алкену 1.** К перемешиваемому раствору 10 ммоль сульфенилхлорида **2** в 10 мл нитрометана при 20 °С добавляют 10 ммоль перхлората лития в 40 мл нитрометана и раствор 10 ммоль алкена **1** в 10 мл нитрометана. Через 15 мин к реакционной смеси добавляют 100 мл метиленхлорида, осадок  $\text{LiCl}$  и  $\text{LiClO}_4$  отфильтровывают и многократно промывают на фильтре метиленхлоридом. Фильтрат упаривают, из остатка дробной кристаллизацией из метиленхлорида выделяют соли **4b–7b** и **8**.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Борисов, В. К. Бельский, Г. Н. Борисова, В. К. Османов, Ж. В. Мацулевич, Т. В. Гончарова, *ХГС*, 763 (2001).
2. А. В. Борисов, Т. В. Гончарова, Г. Н. Борисова, В. К. Османов, Ж. В. Мацулевич, *ХГС*, 407 (2001).
3. А. В. Борисов, Т. В. Гончарова, Ж. В. Мацулевич, Г. Н. Борисова, В. К. Османов, *ХГС*, 847 (2001).
4. Г. Н. Борисова, А. В. Борисов, И. В. Бодриков, В. К. Бельский, А. И. Луценко, В. А. Смит, Г. А. Кутырев, *ЖОрХ*, **30**, 760 (1994).
5. А. В. Борисов, И. В. Бодриков, Г. Н. Борисова, В. А. Смит, А. И. Луценко, В. К. Бельский, *ЖОрХ*, **31**, 1018 (1995).
6. A. V. Borisov, I. V. Bodrikov, G. N. Borisova, V. K. Belsky, W. A. Smit, A. I. Lutsenko, *Mendeleev Commun.*, 52 (1996).
7. G. A. Olah, P. R. Clifford, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6067 (1973).

Нижегородский государственный  
технический университет,  
Нижний Новгород 603606, Россия  
e-mail: ifxf@nntu.nnov.ru

Поступило в редакцию 28.03.2002  
После доработки 18.11.2003

<sup>a</sup>Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,  
Москва 119991