

Ю. Г. Шермолович, С. В. Емец, А. А. Толмачев

**ОБРАЗОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ α -ОКСОТИОКЕТОНОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ N-ХЛОРОСУЛЬФЕНИЛСУКЦИНИМИДА**

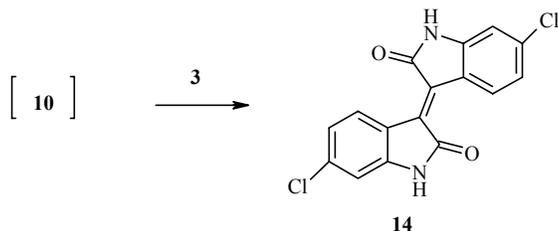
N-Хлоросульфенилсукцинимид является удобным реагентом для генерирования гетероциклических α -оксотииокетонов. Последние легко вступают в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с 1,3-диенами, давая гетероциклические соединения, содержащие спироциклический тиинный заместитель.

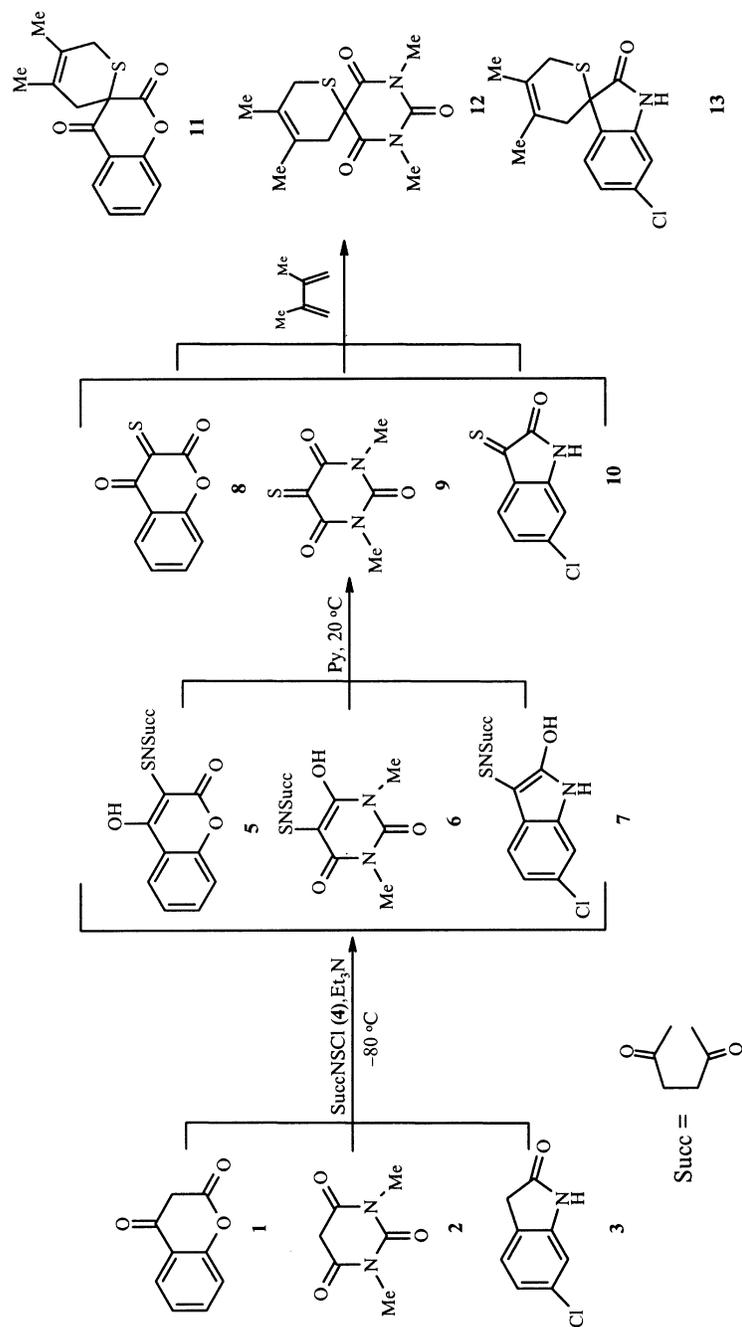
Ключевые слова: α -оксотииокетон, тиин, N-хлоросульфенилсукцинимид.

Ранее нами был исследован синтез спироциклических производных 4-тиоксо-2-пиразолин-5-онов с использованием N-хлоросульфенилфтальмида и 2-пиразолин-5-онов [1]. Мы нашли, что данный метод может быть с успехом применен и для других гетероциклических систем, содержащих активную метиленовую группу в α -положении к оксо-заместителю. При этом наряду с N-хлоросульфенилфтальмидом может быть использован N-хлоросульфенилсукцинимид **4**, что позволяет повысить выходы целевых соединений, а также облегчить их дальнейшую очистку.

В качестве исходных гетероциклов были использованы хроман-2,4-дион (**1**), N,N'-диметилбарбитуровая кислота (**2**), 6-хлороиндолин-2-он (**3**). Сульфенамиды **5–7** *in situ* подвергались разложению пиридином до соответствующих α -оксотииокетонов **8–10**. Тионы **8–10** являются высокореакционноспособными нестабильными соединениями и не могут быть выделены в индивидуальном состоянии. Однако их генерирование из сульфенамидов **5–7** в присутствии 2,3-диметилбута-1,3-диена как ловушки диенофила привело к образованию продуктов [4+2]-циклоприсоединения – спироциклических тииннов **11–13**.

В случае индолинона **3** в значительной степени протекает побочный процесс образования 6,6'-дихлороизоиндиго **14**, по-видимому, вследствие конденсации тиокетона **10** с молекулой исходного индолинона **3**.





ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на приборе UR-10 в таблетках KBr; спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на приборе Varian-VXR (300 и 75 МГц соответственно) в CDCl_3 (соединения **11–13**) и DMCO-d_6 (соединение **14**), внутренний стандарт ТМС.

Тиинь 11–13 (общая методика). При $-80\text{ }^\circ\text{C}$ и перемешивании к раствору 3.94 ммоль N-хлоросульфенилсукцинимид в 20 мл хлористого метилена добавляют по каплям в течение 10 мин раствор 3.29 ммоль соответствующего гетероциклического соединения **1–3** и 3.29 ммоль триэтиламина в 20 мл хлористого метилена. Постепенно, в течение 3 ч поднимают температуру реакционной смеси до $0\text{ }^\circ\text{C}$ и прибавляют 6.58 ммоль 2,3-диметилбута-1,3-диена. Через 1 ч при $20\text{ }^\circ\text{C}$ прибавляют 9.87 ммоль пиридина и оставляют реакционную смесь на 12 ч, промывают 5×50 мл воды и сушат Na_2SO_4 . Хлористый метилен упаривают и сырое вещество сушат в вакууме (0.07 мм рт. ст.).

(5,6-Дигидро-3,4-диметил-2Н-тиин)-6-спиро-3'-(хроман-2',4'-дион) (11). Выход твердого сырого вещества коричневого цвета составляет 83%. После перекристаллизации из этилацетата получают бесцветные кристаллы с т. пл. $131\text{--}134\text{ }^\circ\text{C}$. Выход 40%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.80 (3H, с, CH_3); 1.84 (3H, с, CH_3); 2.65, 2.99 (2H, $^2J_{\text{AB}} = 17.7$, CH_2); 2.99, 3.21 (2H, $^2J_{\text{AB}} = 16.8$, CH_2); 7.19 (1H, д, $^3J = 7.7$, Ar); 7.29 (1H, т, $^3J = 7.7$, Ar); 7.65 (1H, т, $^3J = 7.7$, Ar); 7.93 (1H, д, $^3J = 7.7$, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.33 (CH_3); 20.03 (CH_3); 30.80 (CH_2); 31.23 (CH_2); 54.87 (спиро C); 117.05, 118.31, 121.31, 124.87, 126.39, 127.64, 136.53 (C=C, Ar); 153.87 (C–O); 165.58 (COO); 186.55 (C=O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (C=O); 1750 (COO). Найдено: m/z 274 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$. Вычислено: M = 274.34. Найдено, %: C 65.03; H 5.03; S 11.88. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 65.67; H 5.14; S 11.69.

(5,6-Дигидро-3,4-диметил-2Н-тиин)-6-спиро-5'-(1',3'-диметилпергидропиримидин-2',4',6'-трион) (12). Выход маслообразного сырого соединений оранжевого цвета составляет 91%, его промывают 10 мл эфира. Эфирный раствор упаривают и остаток сушат в вакууме (0.07 мм рт. ст.). Получают светлое масло, которое твердеет при стоянии на воздухе. Выход 68%. Т. пл. $61\text{--}65\text{ }^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.81 (6H, с, 2CH_3); 2.73 (2H, с, CH_2); 3.14 (2H, с, CH_2); 3.32 (6H, с, 2NCH_3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (C=O). Найдено: m/z 268 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено: M = 268.34. Найдено, %: C 53.44; H 6.09; N 10.01; S 11.88. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 53.71; H 6.01; N 10.44; S 11.95.

(5,6-Дигидро-3,4-диметил-2Н-тиин)-6-спиро-3'-(6'-хлороиндолин-2'-он) (13). Сырое вещество, которое представляет собой смесь, содержащую изоиндиго **14** и спиросоединение **13**, обрабатывают 15 мл хлороформа и отфильтровывают нерастворимое соединение **14** красно-фиолетового цвета (выход 47%). Хлороформный раствор упаривают и маслообразный остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент хлороформ), получают соединение **13**. Выход 14%. Т. пл. $193\text{--}196\text{ }^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.76 (3H, с, CH_3); 1.89 (3H, с, CH_3); 1.86 (2H, с, CH_2); 3.05, 3.75 (2H, $^2J_{\text{AB}} = 17.2$, CH_2); 6.94 (1H, д, $^4J = 1.8$, Ar); 7.01 (1H, д, д, $^3J = 8.1$, $^4J = 1.8$, Ar); 7.11 (1H, д, $^3J = 8.1$, Ar); 8.63 (1H, с, NH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1700 (C=O), 3200 (NH). Найдено: m/z 280 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClNOS}$. Вычислено: M = 279.79. Найдено, %: N 5.00; S 11.08. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClNOS}$. Вычислено, %: N 5.01; S 11.46.

6,6'-Дихлоро-3,3'-биндолинлиден-2,2'-дион (14) перекристаллизовывают из ДМСО и получают красно-фиолетовые кристаллы. Выход 35%. Т. пл. выше $360\text{ }^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.85 (2H, д, $^4J = 1.5$, Ar); 7.00 (2H, д, д, $^3J = 8.7$, $^4J = 1.5$, Ar); 9.05 (2H, д, $^3J = 8.7$, Ar); 10.92 (2H, с, 2NH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (C=O), 3180 (NH). Найдено, %: C 57.97; H 2.52; N 8.11. $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 58.03; H 2.44; N 8.46.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. Г. Шермолович, С. В. Емец, *XTC*, 187 (2000).

*Институт органической химии
НАН Украины, Киев 02094
e-mail: sherm@ukrpack.net*

Поступило в редакцию 03.09.2001