

Н. А. Недоля, Л. Брандсма<sup>a</sup>, Б. А. Трофимов**НЕОБЫЧНЫЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ  
N-ЦИКЛОГЕКСИЛИДЕН-4-МЕТИЛ-1-(МЕТИЛТИО)-  
ПЕНТА-1,3-ДИЕН-1-АМИНА\***

Обнаружены необычные термические перегруппировки N-циклогексил-иден-4-метил-1-(метилтио)пента-1,3-диен-1-амина в 4,4-диметил-2-(метилтио)-3,3а,4,4а,5,6,7,8-октагидробензо[4,1]циклобута[1,2-*b*]пиррол и 1-циклогексил-5-метилпиридин-2(1H)-тион.

**Ключевые слова:** 1,1-диметилаллен, 4,4-диметил-2-(метилтио)-3,3а,4,4а,5,6,7,8-октагидробензо[4,1]циклобута[1,2-*b*]пиррол, 1-циклогексил-5-метилпиридин-2(1H)-тион, циклогексизотиоцианат, алкилирование, литирование, перегруппировка.

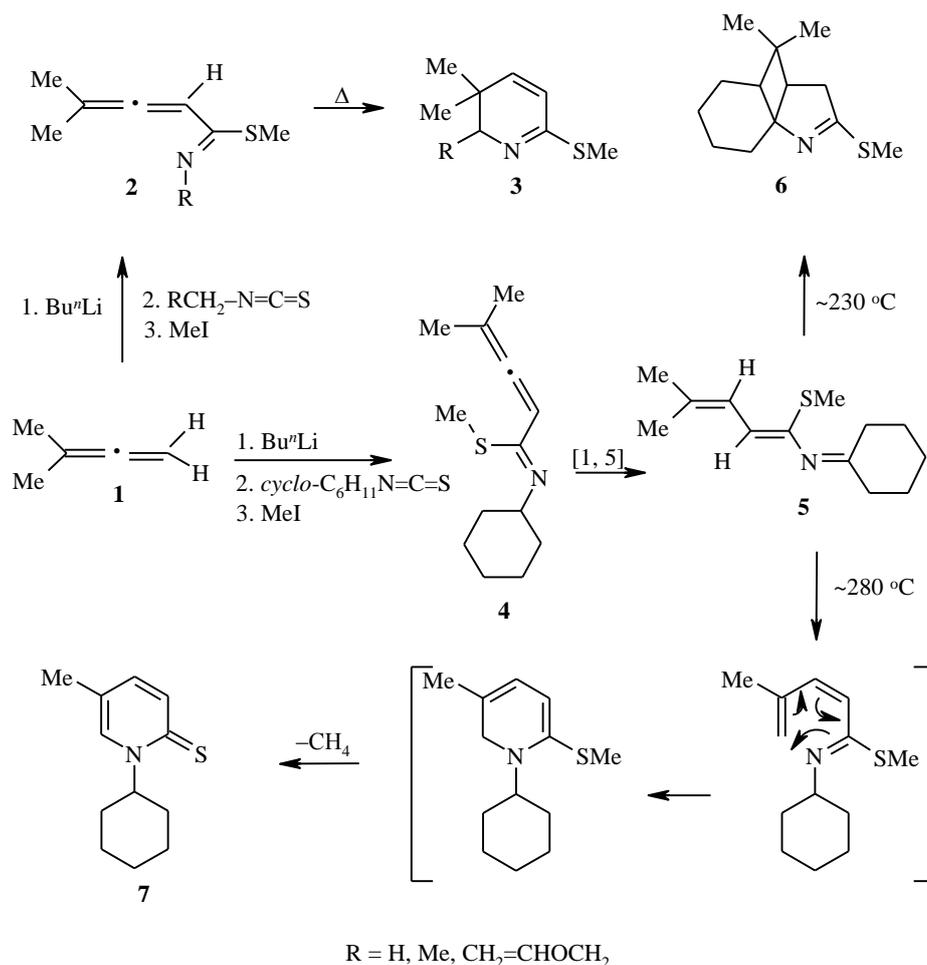
Как впервые показано нами [2–4], электроциклизация продуктов реакции S-алкилированных аддуктов депротонированного 1,1-диметилаллена (**1**) с метил-, этил- и 2-(винилокси)этилизоцианатами пента-2,3-диенимидотиоатов **2**, приводит к труднодоступным 2,3-дигидропиридинам **3**.

Недавно [5] нами была обнаружена необычная термическая (~230 °С, 10–15 мин) перегруппировка N-циклогексил-иден-4-метил-1-(метилтио)пента-1,3-диен-1-амина (**5**), легко получаемого присоединением литированного аллена **1** к циклогексизотиоцианату с последующим S-алкилированием аддукта и [1,5]-прототропной изомеризацией образующегося пента-2,3-диенимидотиоата **4**, в ранее не известный 4,4-диметил-2-(метилтио)-3,3а,4,4а,5,6,7,8-октагидробензо[4,1]циклобута[1,2-*b*]пиррол (**6**) (выход ~75%). Соответствующие циклобута[1,2-*b*]пирролы были получены нами также из пента-2,3-диенимидотиоатов **2**, когда R = *i*-Pr или *cyclo*-C<sub>3</sub>H<sub>9</sub> [2, 6].

Однако нагревание амина **5** при более высокой температуре (~280–285 °С, ~10–15 мин) неожиданно привело также и к другому гетероциклическому продукту – 1-циклогексил-5-метилпиридин-2(1H)-тиону (**7**) (выход ~30%). Возможный маршрут реакции включает перегруппировку пента-1,3-диен-1-амина **5** в пента-2,4-диенимидотиоат с последующей электроциклизацией в 1,2-дигидропиридин, сопровождающейся элиминированием метана (схема).

Амин **5** [5], циклобута[1,2-*b*]пиррол **6** [5] и пиридин-2(1H)-тион **7** выделены перегонкой, их состав и структура подтверждены данными элементного анализа, спектрами ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C и масс-спектрами.

\* Сообщение 6 серии "Реакции изотиоцианатов с металлоорганическими реагентами"; сообщение 5 см. [1].



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Spexord IR-75 в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C получены на спектрометрах Varian EM-390 (90 МГц, ~20% растворы в CCl<sub>4</sub>, внутренний стандарт ТМС) и Jeol FX-90Q (<sup>1</sup>H – 90 и <sup>13</sup>C – 22 МГц, ~10% растворы в CDCl<sub>3</sub> и ацетоне-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ГМДС) при комнатной температуре. Масс-спектры записаны на спектрометре Jeol AX-505 (ускоряющее напряжение 3 кВ, ток эмиссии 100 мА, энергия ионизации 70 эВ, газ-носитель гелий).

Все реакции проводили в атмосфере азота. ТГФ очищали механически диспергированным КОН (~50 г/л) и перегонкой над LiAlH<sub>4</sub> в присутствии бензофенона в атмосфере азота. Бутиллитий (1.6 М раствор в гексане) – коммерческий продукт.

Циклогексизотиоцианат и 1,1-диметилаллен (1) получены по разработанным нами методикам [4, 7]. N-Циклогексиден-4-метил-1-(метилтио)пента-1,3-диен-1-амин (5) синтезирован, как описано ранее в [5].

**1-Циклогексил-5-метилпиридин-2(1H)-тион (7).** Нагревают 7.2 г (0.03 моль) амина 5 в атмосфере азота при ~280–285 °С в течение ~10–15 мин. Перегонкой в вакууме выделяют 4.2 г (~63%) циклобута[1,2-*b*]пиррола 6 (т. кип. 95–100 °С (1 мм рт. ст.), *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5360, спектр ЯМР <sup>1</sup>H идентичен описанному нами ранее [5]) и 2.1 г (~34%) пиридинтиона 7 в виде вязкой жидкости с т. кип. ~160–170 °С (1 мм рт. ст.), которая при охлаждении полностью закристаллизовывается. Т. пл. 135–139 °С (из этанола). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 470, 525,

630, 650, 700, 745, 800, 850, 875, 920, 1000, 1020, 1045, 1065, 1100, 1145, 1170, 1200, 1240, 1255, 1335, 1360, 1400, 1440, 1460, 1520, 1635, 2850, 2930, 3030. Масс-спектр:  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %) 207 (45.64,  $[\text{M}]^+$ ), 126 (46.91,  $[\text{M C}_6\text{H}_9]^+$ ), 125 (100,  $[\text{M C}_6\text{H}_{10}]^+$ ), 81 (27,  $[\text{C}_6\text{H}_9]^+$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц), ( $\text{CCl}_4$ ): 7.48 (1H, с, 4-CH=); 7.40 (1H, д, 3-CH=); 6.85 (1H, д, д, 6-CH=); 5.85 (1H, м, NCH); 2.20 (3H, с, Me); 2.05–1.35 (10H, м,  $(\text{CH}_2)_5$ ); ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.64 (1H, д,  $J = 8.9$ , 4-CH=); 7.49 (1H, уз. м, 3-CH=); 6.97 (1H, д, д,  $J = 2.1$ , 6-CH=); 5.95 (1H, м, NCH); 2.16 (3H, с, Me); 1.81 и 1.45 (10H, м и м,  $(\text{CH}_2)_5$ ); (ацетон- $d_6$ ): 7.83 (1H, уз. м, 4-CH=); 7.46 (1H, д,  $^3J = 8.7$ , 3-CH=); 7.02 (1H, д, д,  $^4J = 2.1$ , 6-CH=); 5.90 (1H, м, NCH); 2.14 (3H, с, Me); 2.06–0.98 (10H, м,  $(\text{CH}_2)_5$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $\text{CDCl}_3$ ): 176.66 (C=S), 135.30 ( $\text{C}_{(4,6)}$ ), 134.52 ( $\text{C}_{(3)}$ ), 123.66 ( $\text{C}_{(5)}$ ), 61.49 (NCH), 32.10 (циклогексил,  $\text{C}_{(2,6)}$ ), 25.47 (циклогексил,  $\text{C}_{(3,5)}$ ), 25.14 (циклогексил,  $\text{C}_{(4)}$ ), 17.60 (Me); (ацетон- $d_6$ ): 179.39 (C=S), 136.66 ( $\text{C}_{(6)}$ ), 136.47 ( $\text{C}_{(4)}$ ), 136.27 ( $\text{C}_{(3)}$ ), 124.50 ( $\text{C}_{(5)}$ ), 62.53 (NCH), 33.00, 30.40, 27.15 (циклогексил), 17.98 (Me). Найдено, %: C 69.75; H 8.19; N 6.69; S 15.37.  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NS}$ . Вычислено, %: C 69.51; H 8.26; N 6.76; S 15.47.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-03-32941а). Авторы признательны кандидату химических наук А. И. Албанову за запись спектров ЯМР.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. Брандсма, О. А. Тарасова, В. Ю. Введенский, Р. Л. П. де Йонг, Х. Д. Веркрюйссе, Л. В. Клыба, Н. А. Недоля, Б. А. Трофимов, *ЖОрХ*, **35**, 1255 (1999).
2. L. Brandsma, N. A. Nedolya, H. D. Verkruijse, N. L. Owen, Du Li, B. A. Trofimov, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6905 (1997).
3. Н. А. Недоля, Л. Брандсма, В. П. Зиновьева, Б. А. Трофимов, *ЖОрХ*, **34**, 1559 (1998).
4. N. A. Nedolya, *Thesis of Utrecht University*, The Netherlands, 1999.
5. Л. Брандсма, Н. А. Недоля, В. Хеерма, А. С. Х. Т. М. Ван дер Керк, Е. Т. Х. Г. Лутз, дэ Р.-Ж. Ланг, А. В. Афонин, Б. А. Трофимов, *ХТС*, 572 (1997).
6. B. A. Trofimov, N. A. Nedolya, L. Brandsma, Yu. L. Frolov, E. Yu. Larionova, D.-S. D. Toryashinova, V. B. Kobychiev, N. M. Vitkovskaya, *Sulfur Lett.*, **22**, 249 (1999).
7. L. Brandsma, H. D. Verkruijse, *Studies in Organic Chemistry*, **8. Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes: A Laboratory Manual, Elsevier, Amsterdam, 1981, 190.**

Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
Иркутск 664033, Россия  
e-mail: nina@irioch.irk.ru

Поступило в редакцию 29.05.2000

<sup>a</sup>Utrecht University,  
3584 CH Utrecht, The Netherlands  
e-mail: l.brandsma@chem.uu.nl