

А. В. Борисов, В. К. Бельский, Г. Н. Борисова,
В. К. Османов, Ж. В. Мацулевич, Т. В. Гончарова

СУЛЬФЕНИЛГАЛОГЕНИДЫ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

1. ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ В РЕАКЦИЯХ 1-ФЕНИЛТЕТРАЗОЛ-5-СУЛЬФЕНИЛХЛОРИДА С АРИЛОЛЕФИНАМИ

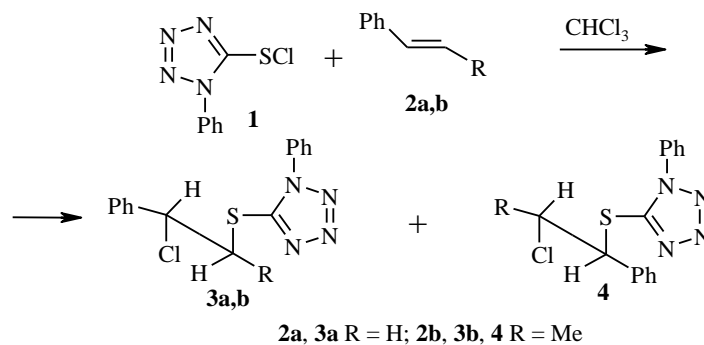
Взаимодействием 1-фенилтетразол-5-сульфенилхлорида со стиролом и *E*-1-фенилпропеном в нитрометане в присутствии перхлората лития синтезированы перхлораты 2,3-дигидротиазоло[3,2-*d*]тетразолия.

Ключевые слова: алкены, перхлораты 2,3-дигидротиазоло[3,2-*d*]-тетразолия, 1-фенилтетразол-5-сульфенилхлорид, гетероциклизация.

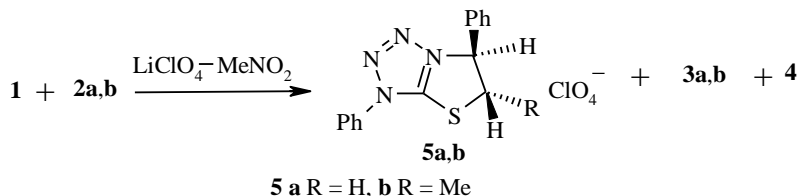
Широко используемым методом синтеза гетероциклов является циклизация в реакциях непредельных соединений с электрофильными реагентами с замыканием цикла нуклеофильной группой, содержащейся в молекуле субстрата [1]. Однако другой тип циклообразования в Ad_E -реакциях алкенов по принципу полярного циклоприсоединения [2] с завершением циклизации за счет нуклеофильного участия фрагментов реагента получил сравнительно меньшее развитие, что, по-видимому, связано с довольно ограниченным ассортиментом подходящих электрофильных реагентов, используемых в практике органического синтеза. Значительный интерес в этом отношении представляют сульфенилхлориды, структуру катионоидной части которых можно широко варьировать и вводить в нее различные потенциально нуклеофильно активные фрагменты [3–5], способные к замыканию цикла при взаимодействии этих реагентов с непредельными соединениями. В то же время характерным направлением реакций таких типично слабых электрофилов, как сульфенилхлориды, с алкенами в обычных условиях является образование продуктов 1,2-присоединения [6, 7]. Разработанные ранее методы стимулирования сопряженного присоединения, перегруппировок и циклизаций в реакциях сульфенилхлоридов с алкенами связаны с воздействием внешних факторов на исходные реагенты (трансформация реагентов) [8] или интермедиаты (трансформация интермедиатов) [9], причем указанное воздействие направлялось в основном на нуклеофильную часть реагента. Недавно нами было показано, что повышение электроотрицательности катионоидной части реагента за счет аккумуляции эффектов сильных акцепторных заместителей и/или координирования ее катионами металла также обуславливает развитие нехарактерных в целом для сульфенилхлоридов направлений реакций с алкенами [10–14], в том числе и циклизации, завершаемой за счет участия электронодонорного центра сульфенильного фрагмента. Учитывая реальные возможности в варьировании структуры сульфенилхлоридов и непредельных соединений, можно полагать, что рассматриваемый подход к синтезу серосодержащих гетероциклов является весьма перспективным.

В настоящей работе изучено взаимодействие 1-фенилтетразол-5-сульфенилхлорида (**1**), содержащего в сульфенильном фрагменте потенциально нуклеофильные центры, со стиролом **2a** и *E*-1-фенилпропеном **2b**. Реакции проводились в хлороформе и в системе перхлорат лития–нитрометан, которая, как нами показано ранее [10–12], обеспечивает стимулирование различных направлений при сульфенилхлорировании алкенов.

Нами установлено, что при взаимодействии сульфенилхлорида **1** с непредельными соединениями **2a,b** в хлороформе с выходами, близкими к количественным, образуются продукты 1,2-присоединения по кратной связи: продукт присоединения по правилу Марковникова (**3a**) в реакции с алкеном **2a** и смесь продуктов присоединения по правилу Марковникова (**3b**) и против правила Марковникова (**4**) в соотношении 3 : 2 в реакции с алкеном **2b**.

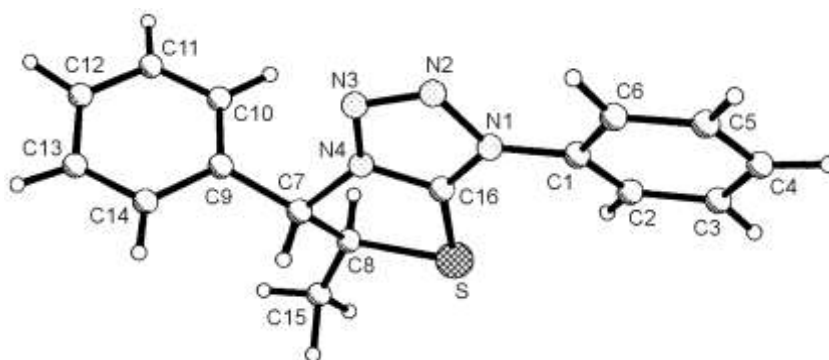


В реакциях сульфенилхлорида **1** с алкенами **2a,b** в нитрометане в присутствии перхлората лития имеет место гетероциклизация с образованием перхлоратов 2,3-дигидротиазоло[3,2-*d*]тетразолия **5a,b** с выходами 47 и 52% соответственно. Наряду с ними образуются β-хлорсульфиды – аддукт **3a** (выход 38%) и региоизомеры **3b** и **4** в соотношении 1 : 1 (суммарный выход 35%), причем, как было показано, эти соединения в условиях реакции не изменяются.



Строение синтезированных соединений доказано методами ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии, данными элементного анализа и с помощью рентгеноструктурного анализа (для соединения **5b**).

На рисунке представлена пространственная модель катиона соли **5b**. Длины связей и валентные углы для этой структуры приведены в табл. 1, координаты атомов и тепловые параметры – в табл. 2. Атомы N₍₁₎, N₍₂₎, N₍₃₎, N₍₄₎, S, C₍₁₆₎ и C₍₁₇₎ копланарны в пределах 0.08Å, атом C₍₁₈₎ выходит из этой плоскости на 0.43Å. С этой плоскостью кольцо C₍₁₎–C₍₆₎ образует угол 17.1°, а кольцо C₍₉₎–C₍₁₄₎ – 80.1°. В ИК спектрах соединений **5a,b** наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения в области 1100 см⁻¹, соответствующая колебаниям связи Cl–O. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР полученных соединений выполнено в соответствии с данными работ [15, 16].



Строение иона *транс*-2-метил-3,7-дифенил-2,3-дигидротиазола[3,2-*d*]тетразолия **5b**

Таким образом, нами показано, что в нитрометане в присутствии перхлората лития развивается принципиально новое направление реагирования сульфенилхлорида **1** с алкенами. Их взаимодействие в хлороформе можно описать в рамках схемы Ad_E -процесса, включающей циклические интермедиаты типа эписульфурана или тесной ионной пары ион эписульфония – хлорид-анион [8, 9]. В реакциях в системе нитрометан–перхлорат лития наряду с указанными частицами, ответственными за образование β -хлорсульфидов, по-видимому, вследствие координирования реагента катионами лития [10–14] могут возникать интермедиаты, в которых обратный

Т а б л и ц а 1

Длины связей и валентные углы в молекуле соединения **5b**

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
S–C ₍₁₆₎	1.71(2)	C ₍₁₆₎ –S–C ₍₁₈₎	88.5(9)	C ₍₁₀₎ –C ₍₉₎ –C ₍₁₄₎	119(2)
S–C ₍₁₈₎	1.87(2)	C ₍₁₆₎ –N ₍₁₎ –N ₍₂₎	106.2(14)	C ₍₁₀₎ –C ₍₉₎ –C ₍₁₇₎	124(2)
N ₍₁₎ –C ₍₁₆₎	1.32(2)	C ₍₁₆₎ –N ₍₁₎ –C ₍₁₎	131(2)	C ₍₁₄₎ –C ₍₉₎ –C ₍₁₇₎	117(2)
N ₍₁₎ –N ₍₂₎	1.38(2)	N ₍₂₎ –N ₍₁₎ –C ₍₁₎	123(2)	C ₍₉₎ –C ₍₁₀₎ –C ₍₁₁₎	121(3)
N ₍₁₎ –C ₍₁₎	1.39(2)	N ₍₃₎ –N ₍₂₎ –N ₍₁₎	110(2)	C ₍₁₂₎ –C ₍₁₁₎ –C ₍₁₀₎	120(3)
N ₍₂₎ –N ₍₃₎	1.29(2)	N ₍₂₎ –N ₍₃₎ –N ₍₄₎	107.4(14)	C ₍₁₃₎ –C ₍₁₂₎ –C ₍₁₁₎	121(3)
N ₍₃₎ –N ₍₄₎	1.36(2)	N ₍₃₎ –N ₍₄₎ –C ₍₁₆₎	107.8(14)	C ₍₁₂₎ –C ₍₁₃₎ –C ₍₁₄₎	121(3)
N ₍₄₎ –C ₍₁₆₎	1.34(2)	N ₍₃₎ –N ₍₄₎ –C ₍₁₇₎	133(2)	C ₍₁₃₎ –C ₍₁₄₎ –C ₍₉₎	117(2)
N ₍₄₎ –C ₍₁₇₎	1.45(2)	C ₍₁₆₎ –N ₍₄₎ –C ₍₁₇₎	118(2)	N ₍₁₎ –C ₍₁₆₎ –N ₍₄₎	109(2)
C ₍₁₎ –C ₍₆₎	1.37(2)	C ₍₆₎ –C ₍₁₎ –C ₍₂₎	119(2)	N ₍₁₎ –C ₍₁₆₎ –S	138(2)
C ₍₁₎ –C ₍₂₎	1.36(2)	C ₍₆₎ –C ₍₁₎ –N ₍₁₎	119(2)	N ₍₄₎ –C ₍₁₆₎ –S	113(2)
C ₍₂₎ –C ₍₃₎	1.36(2)	C ₍₂₎ –C ₍₁₎ –N ₍₁₎	122(2)	N ₍₄₎ –C ₍₁₇₎ –C ₍₁₈₎	102(2)
C ₍₃₎ –C ₍₄₎	1.37(3)	C ₍₁₎ –C ₍₂₎ –C ₍₃₎	120(2)	N ₍₄₎ –C ₍₁₇₎ –C ₍₉₎	114(2)
C ₍₄₎ –C ₍₅₎	1.37(3)	C ₍₂₎ –C ₍₃₎ –C ₍₄₎	121(2)	C ₍₁₈₎ –C ₍₁₇₎ –C ₍₉₎	118(2)
C ₍₅₎ –C ₍₆₎	1.33(2)	C ₍₅₎ –C ₍₄₎ –C ₍₃₎	118(2)	C ₍₁₅₎ –C ₍₁₈₎ –C ₍₁₇₎	121(2)
C ₍₉₎ –C ₍₁₀₎	1.34(3)	C ₍₆₎ –C ₍₅₎ –C ₍₄₎	120(2)	C ₍₁₅₎ –C ₍₁₈₎ –S	116(2)
C ₍₉₎ –C ₍₁₄₎	1.42(3)	C ₍₅₎ –C ₍₆₎ –C ₍₁₎	121(2)	C ₍₁₇₎ –C ₍₁₈₎ –S	107.4(13)
C ₍₉₎ –C ₍₁₇₎	1.49(2)				
C ₍₁₀₎ –C ₍₁₁₎	1.36(4)				
C ₍₁₁₎ –C ₍₁₂₎	1.32(4)				
C ₍₁₂₎ –C ₍₁₃₎	1.34(4)				
C ₍₁₃₎ –C ₍₁₄₎	1.37(3)				
C ₍₁₅₎ –C ₍₁₈₎	1.36(3)				
C ₍₁₇₎ –C ₍₁₈₎	1.47(3)				

Координаты ($\times 10^4$) неводородных атомов и коэффициенты эквивалентного изотропного смещения ($\text{\AA} \times 10^3$) соединения **5b**

Атом	x	y	z	U_{eq}
S	6385(5)	-3364(5)	642	103(2)
N ₍₁₎	4175(14)	-355(11)	626(2)	76(4)
N ₍₂₎	3644(15)	10(14)	796(3)	99(5)
N ₍₃₎	4311(19)	359(16)	984(3)	113(5)
N ₍₄₎	5286(14)	228(13)	942(3)	88(4)
C ₍₁₎	3722(16)	-687(14)	397(3)	72(4)
C ₍₂₎	4106(19)	-1264(17)	249(3)	103(6)
C ₍₃₎	3654(23)	-1545(19)	24(4)	113(6)
C ₍₄₎	2740(22)	-1347(19)	-49(4)	112(7)
C ₍₅₎	2355(20)	-775(19)	105(4)	111(6)
C ₍₆₎	2807(20)	-494(16)	324(3)	98(5)
C ₍₉₎	6337(19)	690(25)	1328(3)	95(6)
C ₍₁₀₎	5679(22)	-300(24)	1469(5)	130(8)
C ₍₁₁₎	5725(34)	-228(39)	1702(7)	178(12)
C ₍₁₂₎	6364(41)	829(49)	1808(5)	157(12)
C ₍₁₃₎	7096(29)	1829(33)	1685(7)	164(11)
C ₍₁₄₎	7052(23)	1825(24)	1441(5)	131(8)
C ₍₁₅₎	8059(27)	205(31)	997(4)	173(11)
C ₍₁₆₎	5189(16)	-191(15)	720(4)	82(5)
C ₍₁₇₎	6427(20)	669(22)	1065(3)	125(8)
C ₍₁₈₎	6902(22)	-64(25)	959(3)	136(10)

перенос электронов с атома серы на атомы углерода кратной связи не реализуется, что и обуславливает нуклеофильное участие атома азота тетраазольного цикла в связывании возникающего электронодефицитного центра. Выявленная нами стереоспецифичность циклообразования свидетельствует о более или менее согласованном процессе образования связей сера–углерод и азот–углерод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker WM-250 (250 МГц), спектры ЯМР ^{13}C – на приборе Bruker AM-300 (75.47 МГц) в CDCl_3 , CD_3CN и DMCO-d_6 .

Рентгеноструктурный анализ соединения 5b. Кристаллы соединения **5b**, полученные из метилхлорида, гексагональные, при 293 К $a = 12.766(2)$, $b = 12.766(2)$, $c = 56.280(11)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 7943(2)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.342$ г/см³, пространственная группа $R\bar{3}$, $Z = 18$, $F(000) = 3297$. Анализ выполнен на автоматическом дифрактометре Syntex P-1 (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\text{max}} = 49.90^\circ$). Структура решена прямым методом по программе SHELXTL. В расчете использовано 978 отражений с $I > 3\sigma(I)$. Уточнение проведено полноматричным МНК. Окончательное значение фактора расходимости $R = 0.11$ (в ходе анализа происходит разрушение кристалла).

(1-Фенилтетразол-5-ил)(2-хлорэтил)сульфиды 3a, b, 4. К раствору 10 ммоль сульфенилхлорида **1** в 15 мл хлороформа при 20 °С добавляют при перемешивании раствор 10 ммоль алкена в 10 мл хлороформа. Через 30 мин растворитель отгоняют в вакууме. β -Хлорсульфиды получают с количественным выходом.

Соединение 3a. Т. пл. 101–103 °С (гексан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 7.75–7.30 (10H, м, 2 Ph), 5.40 (1H, т, СНCl), 3.98 м. д. (2H, д. д., $J_{\text{AX}} = 5.7$, $J_{\text{BX}} = 7.7$, $J_{\text{AB}} = 14.0$ Гц, CH_2S). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 138.87 (C_{Het}); 133.33, 130.20, 129.78, 128.99, 128.79, 127.10, 123.71 (C_{Ph}), 60.55 (СНCl), 41.88 м. д. (CH_2S). Найдено, %: С 56.71; Н 4.08; S 10.16. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 56.87; Н 4.14; S 10.12.

Соединения 3b и 4. Масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 7.65–7.32 (10 H, м, 2 Ph), 5.63 (0.6H, д, $J = 6.4$ Гц, PhCHCl), 4.55 (0.4H, м, CH_2CHCl), 3.75 (0.4H, д, $J = 7.0$ Гц, PhCHS), 3.48 (0.6H, м, CH_2CHS), 1.54 (1.2H, д, $J = 6.9$ Гц, CH_2CHCl), 1.40 м. д. (1.8H, д, $J = 6.2$ Гц, CH_2CHS). Найдено, %: С 57.89; Н 4.47; S 9.78. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 58.09; Н 4.57; S 9.69.

Перхлораты 2,3-дигидро triазоло[3,2-d]тетразолия 5a,b. К раствору 10 ммоль сульфенилхлорида в 10 мл нитрометана при 20 °С при перемешивании добавляют 30 ммоль перхлората лития в 40 мл нитрометана и раствор 10 ммоль алкена в 10 мл нитрометана. Через 15 мин добавляют 100 мл метилхлорида, отфильтровывают осадок LiCl и LiClO_4 и многократно промывают его на фильтре метилхлоридом. Фильтрат упаривают в вакууме. Продукты выделяют дробной кристаллизацией из смеси гексан–метилхлорид.

Соединение 5a. Т. пл. 220–221 °С (хлороформ). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6): 7.83–7.57 (10H, м, 2 Ph), 6.37 (1H, к, $J_{\text{AX}} = 8.3$, $J_{\text{BX}} = 9.9$ Гц, CHN), 4.98 и 4.73 м. д. (2 H, оба д. д, $J_{\text{AB}} = 11.8$ Гц, CH_2S). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6): 160.06 (C_{Het}), 132.53, 131.95, 131.70, 130.73, 130.26, 129.24, 128.18, 121.41 (C_{Ph}), 64.79 (CHN), 49.67 (CH_2S). Найдено, %: С 47.12; Н 3.47; S 8.34. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 47.31; Н 3.44; S 8.42.

Соединение 5b. Т. пл. 205–207 °С (метилхлорид). Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN): 7.82–7.54 (10H, м, 2Ph), 5.99 (1H, д, $J = 9.9$ Гц, CHN), 5.38 (1H, м, CHS), 1.84 м. д. (3H, д, $J = 6.6$ Гц, CH_3). Найдено, %: С 48.50; Н 3.78; S 8.15. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 48.67; Н 3.83; S 8.12.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант 97-9.4-28).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. И. Геваза, В. И. Станинец, Н. С. Зефирова, *Электрофильная внутримолекулярная циклизация олефинов*, Наукова думка, Киев, 1990, 156.
2. R. R. Schmidt, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **12**, 212 (1973).
3. E. Kuhle, *The Chemistry of the Sulfinic Acids*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, 163.
4. Ю. Г. Гололобов, Н. И. Гусарь, *Сульфенилхлориды*, Наука, Москва, 1989, 177.
5. И. В. Коваль, *Успехи химии*, **64**, 781 (1995).
6. G. N. Schmid, D. G. Garratt, *The Chemistry of Double Bonded Functional Groups*, Ed. S. Patai, Wiley, New York, 1977, Ch. 9, 725.
7. Л. П. Растейкене, Д. И. Грейчуте, М. Т. Линькова, И. Л. Кнунянц, *Успехи химии*, **46**, 1041 (1977).
8. W. A. Smit, *Sov. Sci. Rev. B. Chem.*, Harwood, Amsterdam, **7**, 155 (1985).
9. N. S. Zefirov, A. S. Kozmin, *Sov. Sci. Rev. B. Chem.*, Harwood, Amsterdam, **7**, 297 (1985).
10. 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).
11. А. В. Борисов, И. В. Бодриков, Г. Н. Борисова, В. А. Смит, А. И. Луценко, В. К. Бельский, *ЖОрХ*, **31**, 1018 (1995).
12. A. V. Borisov, I. V. Bodrikov, G. N. Borisova, V. K. Belsky, W. A. Smit, A. I. Lutsenko, *Mendeleev Commun.*, No. 2, 52 (1996).
13. V. Ya. Popkova, V. K. Osmanov, A. V. Borisov, B. I. Ugrak, I. V. Bodrikov, *J. Fluorine Chem.*, **77**, 183 (1996).
14. А. В. Борисов, И. В. Бодриков, А. Ю. Субботин, Г. Н. Борисова, В. К. Османов, *ЖОрХ*, **33**, 469 (1997).
15. G. N. Schmid, V. J. Nowlan, *Can. J. Chem.*, **54**, 695 (1976).
16. А. В. Борисов, А. И. Луценко, Л. В. Чумаков, В. А. Смит, И. В. Бодриков, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2346 (1983).

*Нижегородский государственный
технический университет,
Нижний Новгород 603600, Россия
e-mail ifxf@ntu.nnov.ru*

Поступило в редакцию 22.06.2000