

А. В. Борисов*, Ж. В. Мацулевич, В. К. Османов, Г. Н. Борисова,
Г. З. Мамедова^а, А. М. Магеррамов^а, В. Н. Хрусталеv^б

СУЛЬФЕНИЛГАЛОГЕНИДЫ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

4*. ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ В РЕАКЦИЯХ АЛКЕНОВ С СУЛЬФЕНИЛИРУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ДИ(2-ПИРИДИЛ)ДИСУЛЬФИДА

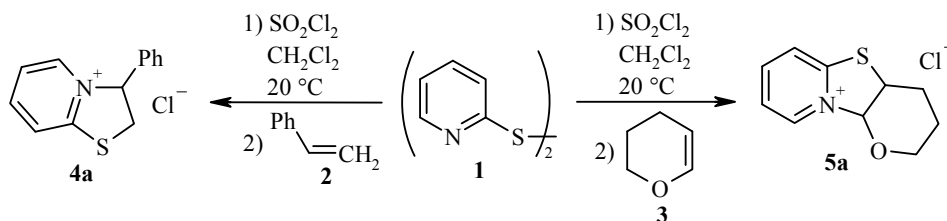
При действии сульфурилхлорида или пентахлорида сурьмы на ди(2-пиридил)-дисульфид получены сульфенилирующие реагенты, взаимодействие которых с алкенами протекает по схеме присоединения–циклизации с замыканием цикла атомом азота пиридинового фрагмента серусодержащего электрофила с образованием производных 2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридиния.

Ключевые слова: алкены, ди(2-пиридил)дисульфид, сульфенилхлориды, гетероциклизация.

В последние годы нами был сформирован подход к синтезу халькоген-, азотсодержащих гетероциклов на основе циклизации в *Ad_E*-реакциях непредельных соединений с халькогенцентрированными электрофилами, которая протекает с замыканием цикла атомом азота, содержащимся в молекуле исходного реагента [1–6].

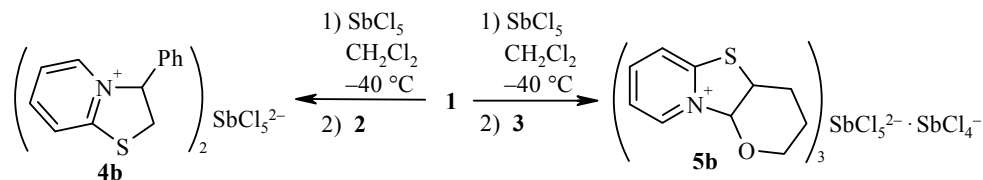
В развитие предложенного подхода в настоящей работе в качестве потенциального прекурсора новых серусодержащих электрофилов, подходящих для реализации тандемных процессов присоединения–циклизации использован ди(2-пиридил)дисульфид (**1**). Известно, что при действии хлора или сульфурилхлорида на дисульфид **1** образуется соответствующий сульфенилхлорид [7, 8]. Насколько мы знаем, реакции этого весьма неустойчивого сульфенилхлорида с непредельными соединениями ранее не изучались, и поэтому такое исследование представлялось интересным. Как мы показали, пригодные для гетероциклизации указанного типа реагенты генерируются при действии пентахлорида сурьмы на ди(2-пиридил)диселенид и его теллурсодержащий аналог [9, 10]. В настоящей работе эта методика апробирована и для дисульфида **1**.

Мы установили, что при последовательном прибавлении к раствору дисульфида **1** в метиленхлориде при 20 °С сначала сульфурилхлорида, а затем стирола (**2**) или 3,4-дигидро-2*H*-пирана (**3**) образуются производные 2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридиния – гетероциклы **4a** и **5a** с выходами 93 и 97% соответственно.



* Сообщение 3 см. [1].

Сульфенилирование непредельных соединений **2** и **3** в условиях, когда в качестве окислителя дисульфида **1** использовался пентахлорид сурьмы (метиленхлорид, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$), также приводит к образованию продуктов циклизации – солей **4b** и **5b** с выходами 86 и 88% соответственно.



Строение синтезированных соединений подтверждено методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии, данными элементного анализа, а для соединений **4b** и **5b** доказано также с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 1 и 2).

Соединения **4b** и **5b** – соли, содержащие пиридиниевые катионы и анионы SbCl_5^{2-} и $\text{SbCl}_5^{2-} \cdot \text{SbCl}_4^-$ соответственно. Соединение **4b** является изоструктурным недавно изученному нами селеновому аналогу [9]. Пятичленный гетероцикл катиона в молекуле **4b** принимает конформацию "конверт" с выходом атома углерода C(7) из плоскости, проведенной через остальные атомы цикла, на $0.552(4)\text{ \AA}$. Объемистый фенильный заместитель занимает менее стерически выгодное аксиальное положение, которое определяется направлением присоединения сульфенилирующего реагента к стирилу. Анионы SbCl_5^{2-} в соединении **4b** принимают слегка искажённую тетрагонально-пирамидальную конфигурацию (диапазон значений валентных углов Cl–Sb–Cl $86.87(3)$ – $93.13(3)^{\circ}$). Экваториальные длины связей между атомом сурьмы и атомами хлора, расположенными в основании пирамиды (среднее значение $2.6014(7)\text{ \AA}$), значительно превышают длину аксиальной связи атома сурьмы с атомом хлора, находящимся в её вершине ($2.3037(13)\text{ \AA}$). Подобное

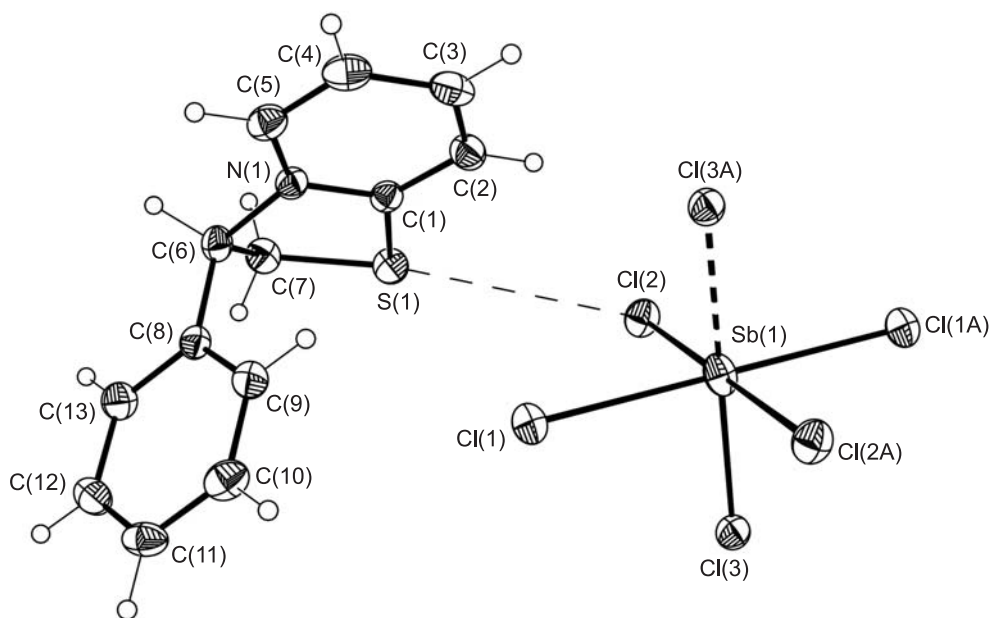


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения **4b** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Альтернативное положение разупорядоченного атома хлора показано толстым пунктиром

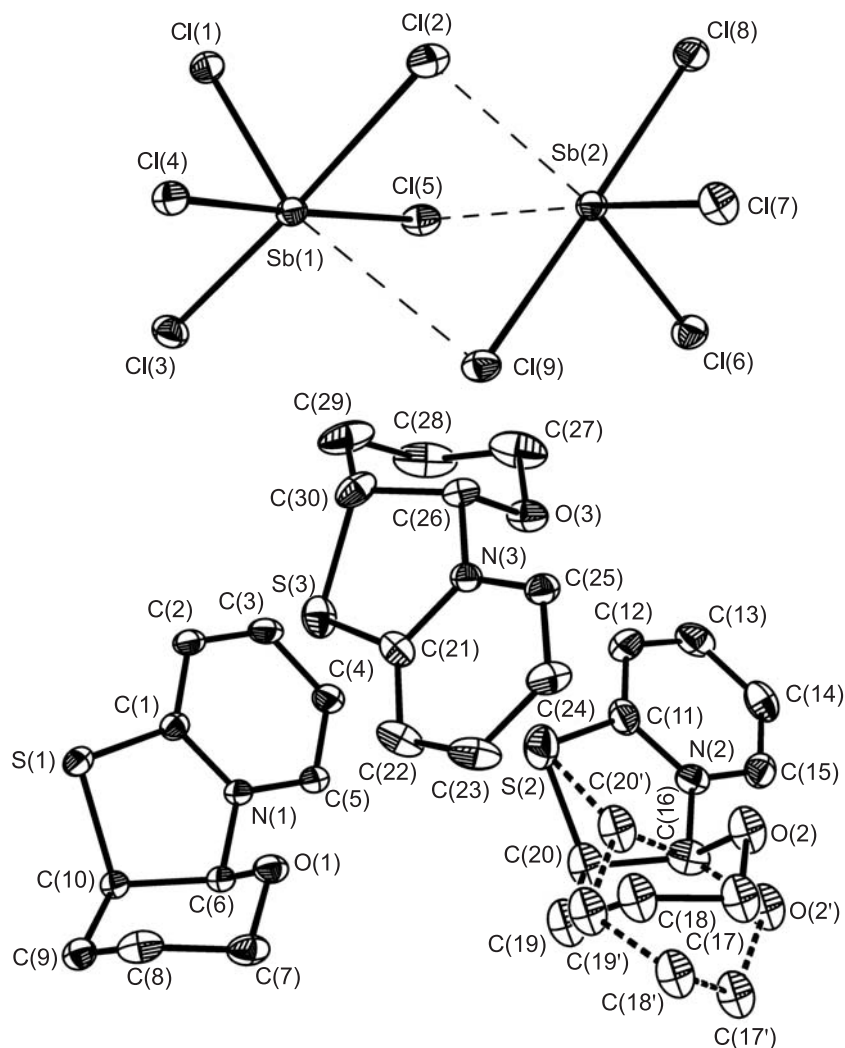


Рис. 2. Кристаллическая структура соединения **5b** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью без сольватных молекул метилхлорида и атомов водорода. Альтернативное положение разупорядоченного фрагмента одного из катионов (S^*, S^* -диастереомер) показано толстым пунктиром. Короткие контакты $Sb \cdots Cl$ между анионами $SbCl_5^{2-}$ и $SbCl_4^-$ показаны тонкими пунктирами

строение является характерным для изолированного аниона $SbCl_5^{2-}$ [9, 11–14] и объясняется влиянием стереохимически активной неподелённой электронной пары атома сурьмы(III), занимающей *транс*-положение по отношению к короткой (аксиальной) связи $Sb-Cl$ и дополняющей окружение атома сурьмы(III) до октаэдрического.

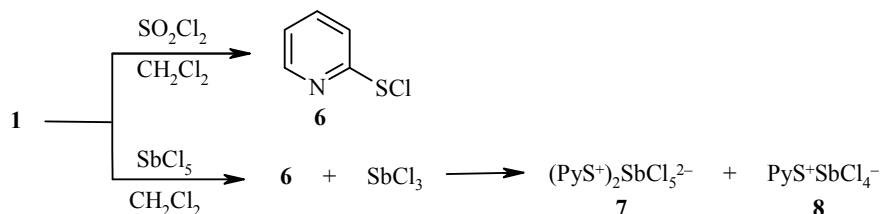
Катион соединения **4b** имеет асимметрический атом углерода C(6). Кристалл соединения **4b** представляет собой рацемат. Катионы и анионы в структуре **4b** упаковываются в стопки.

Кристалл соединения **5b** содержит три кристаллографически независимых пиридиниевых катиона, имеющих близкую геометрию. Пятичленные гетероциклы этих катионов принимают конформацию "конверт" с выходами атомов углерода C(10), C(20) [C(20')] и C(30) из плоскостей, проведённых через остальные атомы циклов, на 0.585(4), 0.561(4) [0.439(5)] и 0.579(4) Å соответственно. Пирановые циклы имеют конформацию почти идеального "кресла".

Анионы SbCl_5^{2-} и SbCl_4^- в соединении **5b** образуют комплексный анион $\text{SbCl}_5^{2-} \cdot \text{SbCl}_4^-$ посредством взаимодействий $\text{Sb}(1) \cdots \text{Cl}(9)$ (3.2476(7) Å), $\text{Sb}(2) \cdots \text{Cl}(2)$ (3.0277(8) Å) и $\text{Sb}(2) \cdots \text{Cl}(5)$ (3.0400(7) Å), вследствие чего приобретают сильно искажённую октаэдрическую координацию (рис. 2). Длины связей атомов сурьмы с μ^2 -мостиковыми атомами хлора (Cl(2), Cl(5) и Cl(9)) значительно превосходят длины остальных (терминальных) связей Sb–Cl. При этом короткие контакты между атомами серы катионов и атомами хлора комплексных анионов отсутствуют. Характерное строение анионов SbCl_5^{2-} (тетрагональная пирамида) и SbCl_4^- ("качели") вместе с достаточно длинными расстояниями $\text{Sb} \cdots \text{Cl}$ между ними (более 3.0 Å) позволяет рассматривать комплексный анион именно в виде $\text{SbCl}_5^{2-} \cdot \text{SbCl}_4^-$, а не как $\text{Sb}_2\text{Cl}_9^{3-}$ [15]. На сегодняшний день он представляет единственный пример аниона подобного типа.

Катионы соединения **5b** имеют два асимметрических атома углерода C(6) [C(16), C(26)] и C(10) [C(20) (C(20')), C(30)] и потенциально могут образовывать четыре диастереомера. Кристалл соединения **5b** представляет собой рацемат. Интересно отметить, однако, что в кристалле энантиомерная пара (*S,R*)- и (*R,S*)-диастереомеров является превалирующей, в то время как образование энантиомерной пары (*S,S*)- и (*R,R*)-диастереомеров незначительно (соотношение соответствующих энантиомерных пар равно 2.8:0.2). Катионы и комплексные анионы в структуре **5b** упаковываются в стопки.

Исходя из результатов настоящей работы и ранее полученных нами данных [9, 10], вероятная схема образования продуктов гетероциклизации представляется следующей. По-видимому, при действии на дисульфид **1** как сульфурилхлорида, так и пентахлорида сурьмы, который может служить хлорирующим реагентом [16–21], генерируется 2-пиридинсульфенилхлорид (**6**). Далее, в зависимости от реакционных условий, при взаимодействии с непредельными соединениями в качестве сульфенилирующего реагента выступают либо сульфенилхлорид **6** непосредственно, либо комплексы указанного сульфенилхлорида с хлоридом сурьмы(III) – соединения типа **7** и **8**.



Таким образом, нами разработана эффективная и лёгкая в реализации методика синтеза производных 2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридиния на основе взаимодействия алкенов с сульфенилирующими реагентами, генерируемыми при действии сульфурилхлорида или пентахлорида сурьмы на ди(2-пиридил)дисульфид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H получены на приборе Bruker AM-300 (300 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Carlo Erba EA1108 CHNS-O. Температуры плавления полученных соединений определены на приборе Voetius.

Реакции системы ди(2-пиридил)дисульфид (1) – SO₂Cl₂ с непредельными соединениями 2, 3 (общая методика). К раствору 0.11 г (0.5 ммоль) дисульфида **1** в 10 мл абс. CH₂Cl₂ при 20 °С прибавляют при перемешивании раствор 0.07 г (0.5 ммоль) SO₂Cl₂ в 10 мл CH₂Cl₂. Ярко-жёлтую реакционную смесь перемешивают 15 мин, затем прибавляют по каплям раствор 1 ммоль непредельного соединения **2** или **3** в 5 мл CH₂Cl₂. Через 15 мин растворитель упаривают в вакууме. После перекристаллизации остатка из CH₂Cl₂ получают соединения **4а** и **5а**.

Хлорид 3-фенил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридиния-4 (4а). Выход 0.23 г (93%). Т. пл. 209–211 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1607 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 8.47 (1H, д, ³*J* = 5.9, H-5); 8.40 (1H, д, д, ³*J* = 8.8, ³*J* = 7.3, H-7); 8.28 (1H, д, ³*J* = 8.8, H-8); 7.69 (1H, д, д, ³*J* = 7.3, ³*J* = 5.9, H-6); 7.59–7.32 (5H, м, H Ph); 6.60 (1H, д, д, ³*J* = 8.3, ³*J* = 7.3, H-3); 4.35 (1H, д, д, ²*J* = 11.7, ³*J* = 8.3) и 3.89 (1H, д, д, ²*J* = 11.7, ³*J* = 7.3, 2-CH₂). Найдено, %: C 62.31; H 4.72; N 5.45. C₁₃H₁₂ClNS. Вычислено, %: C 62.52; H 4.84; N 5.61.

Хлорид цис-3,4,4а,10а-тетрагидро-2H-пирано[2',3':4,5][1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридиния-10 (5а). Выход 0.22 г (97%). Т. пл. 103–105 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1605 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 8.91 (1H, д, ³*J* = 5.9, H-9); 8.45 (1H, д, д, ³*J* = 8.8, ³*J* = 7.3, H-7); 8.25 (1H, д, ³*J* = 7.3, H-6); 7.84 (1H, д, д, ³*J* = 7.3, ³*J* = 5.9, H-8); 6.54 (1H, д, ³*J* = 5.9, H-10а); 4.52–4.40 (1H, м, H-4а); 3.95–3.87 (1H, м) и 3.80–3.69 (1H, м, 2-CH₂); 2.27–2.19 (1H, м) и 1.98–1.87 (1H, м, 4-CH₂); 1.78–1.63 (2H, м, 3-CH₂). Найдено, %: C 52.11; H 5.21; N 6.01. C₁₀H₁₂ClNOS. Вычислено, %: C 52.28; H 5.27; N 6.10.

Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений 4b и 5b

Параметр	4b	5b · 2CH₂Cl₂
Брутто-формула	C ₂₆ H ₂₄ Cl ₃ N ₂ S ₂ Sb	C ₃₂ H ₄₀ Cl ₁₃ N ₃ O ₃ S ₃ Sb ₂
Молекулярная масса, <i>M</i>	727.59	1315.20
<i>T</i> , К	100	100
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
Параметры элементарной ячейки:		
<i>a</i> , Å	6.6857(3)	9.6380(3)
<i>b</i> , Å	12.1709(6)	10.8230(3)
<i>c</i> , Å	17.2833(8)	23.5605(7)
α , град.	90	97.690(1)
β , град.	92.062(1)	98.885(1)
γ , град.	90	91.002(1)
<i>V</i> , Å ³	1405.45(11)	2404.49(12)
<i>Z</i>	2	2
<i>d</i> _{выч.} , г·см ⁻³	1.719	1.817
<i>F</i> (000)	724	1296
μ , мм ⁻¹	1.626	2.013
2 θ _{max} , град.	56	56
Число измеренных отражений	15186	26946
Число независимых отражений	3366	11583
Число отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2751	10049
Число уточняемых параметров	169	496
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0319	0.0376
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0716	0.0950
<i>GOOF</i>	1.003	1.007
<i>T</i> _{min} ; <i>T</i> _{max}	0.641; 0.758	0.689; 0.824

Реакции системы ди(2-пиридил)дисульфид (1) – SbCl₅ с неопределёнными соединениями 2, 3 (общая методика). К раствору 0.11 г (0.5 ммоль) дисульфида **1** в 10 мл абс. CH₂Cl₂ при –40 °С в атмосфере сухого Ar прибавляют при перемешивании раствор 0.15 г (0.5 ммоль) SbCl₅ в 10 мл CH₂Cl₂. Бесцветную реакционную смесь перемешивают 15 мин, затем прибавляют по каплям раствор 1 ммоль неопределённого соединения **2** или **3** в 5 мл CH₂Cl₂. Смесь нагревают до комнатной температуры, около 70% растворителя упаривают в вакууме и оставляют на 4–6 ч. Выпавшие белые кристаллы соединений **4b** и **5b** отделяют фильтрованием.

Пентахлорантимонат(III) бис(3-фенил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-а]пиридиния-4) (4b). Выход 0.31 г (86%). Т. пл. 240–241 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1603 (C=N). Спектр ЯМР ¹H идентичен спектру соединения **4a**. Найдено, %: С 42.87; Н 3.25; N 3.79. C₂₆H₂₄Cl₅N₂S₂Sb. Вычислено, %: С 42.92; Н 3.32; N 3.85.

Кристаллосольват пентахлорантимонат(III)-тетрахлорантимонат(III) трис(3,4,4a,10a-тетрагидро-2H-пирано[2',3':4,5][1,3]тиазоло[3,2-а]пиридиния-10) · 2CH₂Cl₂ (5b). Выход 0.29 г (88%). Т. пл. 102–103 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1605 (C=N). Спектр ЯМР ¹H идентичен спектру соединения **5a**. Найдено, %: С 29.09; Н 3.02; N 3.12. C₃₂H₄₀Cl₁₃N₃O₃S₃Sb₂. Вычислено, %: С 29.22; Н 3.07; N 3.19.

Рентгеноструктурное исследование соединений 4b и 5b. Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для соединений **4b** и **5b** измерены на автоматическом трёхкружном дифрактометре с двухкоординатным детектором Bruker APEX-II CCD (T 100 К, λ MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ϕ - и ω -сканирование). Основные кристаллоструктурные данные представлены в таблице.

Полные таблицы координат атомов, длин связей, валентных углов и анизотропных температурных параметров для соединений **4b** и **5b** · 2CH₂Cl₂ депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 832558 и CCDC 832557 соответственно).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Борисов, В. К. Бельский, В. К. Османов, Г. Н. Борисова, Ж. В. Мацулевич, *XTC*, 1558 (2006). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **42**, 1346 (2006).]
2. А. В. Борисов, В. К. Бельский, Г. Н. Борисова, В. К. Османов, Ж. В. Мацулевич, Т. В. Гончарова, *XTC*, 763 (2001). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **37**, 702 (2001).]
3. А. В. Борисов, В. К. Бельский, Т. В. Гончарова, Г. Н. Борисова, В. К. Османов, Ж. В. Мацулевич, Н. Г. Фролова, Е. Д. Савин, *XTC*, 893 (2005). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **41**, 771 (2005).]
4. А. В. Борисов, Ж. В. Мацулевич, В. К. Османов, Г. Н. Борисова, Е. В. Савихина, *XTC*, 628 (2007). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **43**, 525 (2007).]
5. А. В. Борисов, Ж. В. Мацулевич, *XTC*, 1103 (2009). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **45**, 884 (2009).]
6. A. V. Borisov, V. K. Osmanov, G. N. Borisova, Z. V. Matsulevich, G. K. Fukin, *Mendeleev Commun.*, **19**, 49 (2009).
7. J. V. Castell, A. Tun-Kyi, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 2507 (1979).
8. V. V. Samukov, *Synth. Commun.*, **28**, 3213 (1998).
9. А. В. Борисов, Ж. В. Мацулевич, В. К. Османов, Г. Н. Борисова, Г. З. Мамедова, А. М. Магеррамов, В. Н. Хрусталева, *XTC*, 1034 (2012).
10. А. В. Борисов, Ж. В. Мацулевич, В. К. Османов, Г. Н. Борисова, Г. З. Мамедова, А. М. Магеррамов, В. Н. Хрусталева, *XTC*, 1167 (2012).
11. A. Ohta, Y. Yamashita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **296**, 1 (1997).
12. H. L. Byers, K. B. Dillon, A. E. Goeta, *Inorg. Chim. Acta*, **344**, 239 (2003).
13. S. Chaabouni, J. M. Savariault, A. B. Salah, *J. Chem. Crystallogr.*, **34**, 661 (2004).
14. A. Angeloni, P. C. Crawford, A. G. Orpen, T. J. Podesta, B. J. Shore, *Chem.–Eur. J.*, **10**, 3783 (2004).

15. A. Earnshaw, N. Greenwood, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, p. 567.
16. P. Kovacic, A. K. Sparks, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5740 (1960).
17. J. Bertin, J. L. Luche, H. B. Kagan, R. Setton, *Tetrahedron Lett.*, **9**, 763 (1974).
18. S. Uemura, A. Onoe, M. Okano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 692 (1974).
19. S. Uemura, A. Onoe, M. Okano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 145 (1976).
20. V. L. Heasley, K. D. Rold, D. R. Titterington, C. T. Leach, B. T. Gipe, D. B. McKee, G. E. Heasley, *J. Org. Chem.*, **41**, 3997 (1976).
21. W. A. Nugent, *J. Org. Chem.*, **45**, 4533 (1980).

*Нижегородский государственный технический,
университет им. П. Е. Алексеева,
ул. Минина, 24, Нижний Новгород 603950, Россия
e-mail: avb1955@rambler.ru*

Поступило 23.09.2011

^a *Бакинский государственный университет,
ул. 3. Халилова, 23, Баку AZ-1148, Азербайджан
e-mail: bsu@bsu.az*

^b *Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва 119991, Россия
e-mail: vkh@xray.ineos.ac.ru*
