

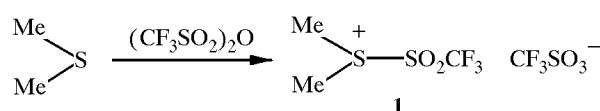
Н. Е. Шевченко, А. С. Карпов, Е. П. Закурдаев,
В. Г. Ненайденко, Е. С. Баленкова

**СИНТЕЗ МЕТИЛТИОЗАМЕЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА
ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНОВОГО АНГИДРИДА
С ДИМЕТИЛСУЛЬФИДОМ**

Разработан новый метод электрофильного введения метилтиогруппы в ряд ароматических гетероциклических соединений через гетарил(диметил)-сульфониевые соли, образующиеся при реакции соответствующих гетероциклов с комплексом диметилсульфида с трифторметансульфоновым ангидридом. Деметилирование последних действием триэтиламина позволяет получить метилтиозамещенные гетероциклы.

Ключевые слова: гетарил(диметил)сульфониевые соли, илиды серы, метилсульфанилзамещенные гетарены, трифторметилсульфонилсульфоний, электрофильное ароматическое замещение.

Начиная с первого сообщения о получении трифторметансульфокислоты и по настоящее время огромное количество публикаций посвящается изучению теоретических аспектов и синтетических приложений активации различных органических субстратов с использованием трифторметансульфонового ангидрида. Уникальные электронные и нуклеофугные свойства трифлатной группы подробно изучены, широко известны и определяют ее чрезвычайно широкое применение в синтетической органической химии (см., например, обзор [1]), однако окислительные свойства трифторметансульфонового ангидрида изучены недостаточно. Работы по его использованию как окислителя опубликованы сравнительно недавно [2, 3]. Нами показано [4], что при окислении диметилсульфида ангидридом трифторметансульфокислоты образуется новый электрофильный реагент, представляющий собой трифторметилсульфонилсульфониевую соль (**1**):

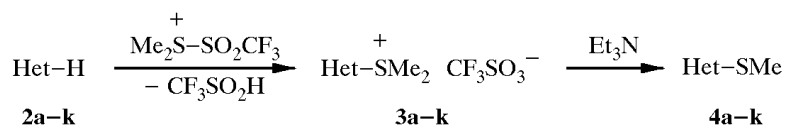


Комплекс **1** содержит два электрофильных атома серы – сульфониевый и сульфонатный, однако реагирует с нуклеофилами исключительно по сульфониевому центру. Взаимодействие соли **1** с первичными и вторичными спиртами дает соответствующие карбонильные соединения, а гидролиз водным раствором ацетата натрия приводит к образованию сульфоксидов [4]. Мы предположили, что данный реагент также может быть использован для получения гетарил(диметил)сульфониевых солей из соответствующих гетероциклов. Известные методы получения соединений данного класса основаны либо на окислительной активации диметилсульфида [5], либо на электрофильной активации диметилсульфоксида [6, 7]. Наиболее простой путь синтеза таких сульфониевых солей через алкилирование арилалкилсульфидов не может считаться универсальным, так как получение последних представляет собой самостоятельную синтетическую задачу [8].

Синтез гетарил(диметил)сульфониевых солей, основанный на окислительной активации диметисульфида хлором или бромом, не имеет препаративного значения из-за побочных процессов окисления, хлорирования или бромирования субстрата и продуктов реакции [5]. Более универсальный путь синтеза арилсульфониевых солей по реакции диметилсульфоксида с ароматическими соединениями в присутствии протонных кислот (HCl, HBr, HClO₄) или кислот Льюиса (AlBr₃, AlCl₃) позволяет вводить в реакцию активные ароматические субстраты (анизол, азулен) [6, 7], а также тиофен и 2-метилтиофен [9], однако наличие в реакционной смеси сильных кислот не позволяет проводить реакцию с неустойчивыми в кислых условиях соединениями. Таким образом, несмотря на большое количество реагентов и методов получения арилдиалкилсульфониевых солей, разработка “мягких” реагентов, позволяющих проводить реакции с лабильными субстратами, остается актуальной.

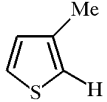
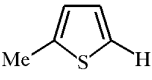
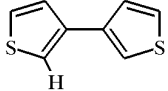
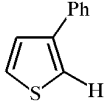
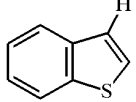
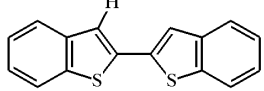
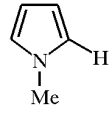
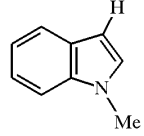
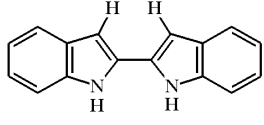
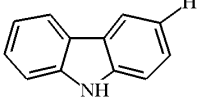
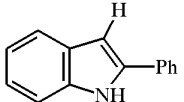
В продолжение исследований реакционной способности комплекса **1** нами изучено его взаимодействие с рядом гетероароматических соединений. Реакция протекает в мягких условиях при охлаждении в хлористом метиле и приводит к соответствующим арил(диметил)сульфониевым солям (**3a-k**). В большинстве случаев образуется один региоизомер – продукт электрофильного замещения по наиболее нуклеофильному атому углерода гетероцикла. Лишь в реакциях с бензотиофеном (**2e**) и N-метилпирролом (**2g**), имеющими стерически доступные и сравнимые по активности положения 2 и 3 гетероциклического кольца, спектрально обнаружены примеси изомерных сульфониевых солей.

С целью получения гетарил(метил)сульфидов мы исследовали возможность деметилирования указанных солей. Ранее для мягкого деметилирования диметилвинилсульфониевых солей был использован диметилсульфид [10], однако в данном случае реакция при комнатной температуре протекала медленно. Поэтому было целесообразнее использовать более сильный нуклеофил – триэтиламин, реакция с которым протекает в мягких условиях и с приемлемой скоростью. Избыток последнего легко может быть удален из реакционной смеси. Введение метилтиогруппы в гетероциклическое соединение может быть осуществлено в одну стадию без предварительного выделения сульфониевых солей.



Предложенный реагент позволяет проводить реакции в значительно менее кислых условиях, чем описанные ранее. Так, в отличие от широко используемого для введения диметилсульфониевой группы в ароматические субстраты и близкого по строению комплекса диметилсульфоксида с трифторметансульфоновым ангидридом [11], при реакции с которым в реакционной среде образуется сильная трифторметансульфоновая кислота, при реакции комплекса **1** выделяется значительно более слабая трифторметансульфиновая кислота. Однако нам не удалось получить индивидуальные соединения из кислотолабильных гетероциклов фуранового ряда – наблюдалось сильное осмоление реакционной смеси. В некоторых случаях из-за сложности очистки и недостаточной устойчивости в чистом

Синтез гетарил(диметил)сульфониевых солей и гетарил(метил)сульфидов*

Соединение	Гетероцикл Het-H	Соль сульфония Het-S ⁺ Me ₂ CF ₃ SO ₃ ⁻	Выход, %	Сульфид * ² Het-SMe	Выход, %
2a		3a	78	4a	76
2b		3b	83	4b	75
2c		3c	82	4c	50
2d		3d	87	4d	45
2e		3e	65	4e	81
2f		3f	81	4f	88
2g		3g	70	4g	43
2h		3h	–	4h	45
2i		3i	–	4i	46
2j		3j	83	4j	61
2k		3k	78	4k	84

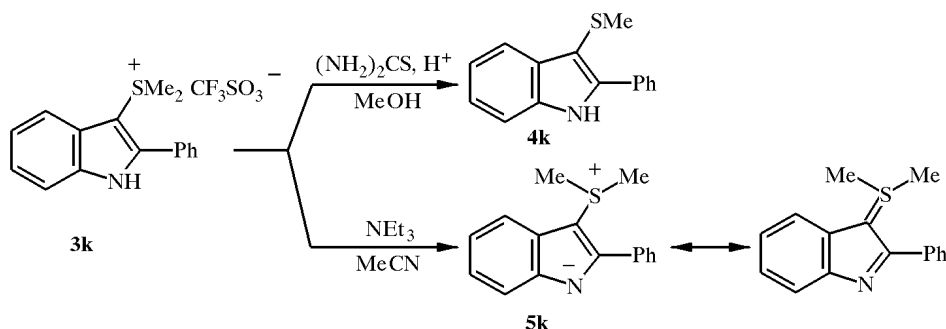
* Показан водород, замещаемый на диметилсульфониевую группу.

*² При проведении реакции без выделения соответствующих сульфониевых солей указан общий выход сульфида.

виде сульфониевые соли не были получены, однако соответствующие сульфиды могут быть синтезированы без промежуточного выделения

сульфониевых солей. Кроме того, реакция комплекса **1** с бииндолом **2i** даже при большом разбавлении, низкой температуре и избытке субстрата приводит к образованию только продукта двойного замещения – сульфида **4i**. Такое направление реакции связано, по-видимому, с чрезвычайно высокой активностью бииндола **2i** в реакциях электрофильного замещения.

При попытке деметилирования сульфониевой соли **3k**, полученной из 2-фенилиндола, действием триэтиламина вместо ожидаемого сульфида был выделен сульфониевый илид **5k**. Несмотря на то, что в случае обычных алкилсульфониевых солей для получения илидов необходимы основания (NaH, KOH) [12], диметилсульфонилзамещенные производные пиррола и индола проявляют повышенную NH-кислотность и образование соответствующих илидов может происходить под действием более слабых оснований [13, 14]. Таким образом, для получения целевого сульфида из соли **3h** необходимы другие, малоосновные нуклеофилы. Ранее для деметилирования циклических сульфониевых солей, содержащих лабильную в основных условиях карбонильную функцию, использовалась тиомочевина [15]. Действительно, деметилирование соединения **3h** в кислых условиях с использованием тиомочевины дает соответствующий сульфид с выходом 84 %:



Таким образом, изучено взаимодействие комплекса диметилсульфида с трифторметансульфоновым ангидридом с рядом гетероароматических соединений. На основе данной реакции разработан новый метод электрофильного введения метилтиогруппы в ряд ароматических гетероциклических соединений через деметилирование первоначально образующихся гетарил(диметил)сульфониевых солей действием триэтиламина или, в случае производных индола с повышенной NH-кислотностью, тиомочевины в кислой среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометрах Varian VXR-400, Bruker AMX 300 (рабочая частота на ядрах ^{13}C 100 и 75 МГц) в CDCl_3 , CD_3COCD_3 и CD_3CN , в качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. ТСХ анализ проводили на пластинках Silufol UV-254, проявляли в подкисленном растворе KMnO_4 и парами иода. Препаративное хроматографическое выделение проводили с использованием силикагеля фирмы Merck (230–400 меш). Трифторметансульфоновый ангидрид синтезировали по методике работы [1] из трифторметансульфоновой кислоты (Merck).

Синтез гетарил(диметил)сульфонийтрифторметансульфонатов (Общая методика). К раствору 0.84 мл (5 ммоль) трифторметансульфонового ангидрида в 50 мл абсолютного хлористого метилена при перемешивании и охлаждении до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ добавляют 0.37 мл (5 ммоль) диметилсульфида. Сразу образуется белый осадок комплекса. После 15 мин перемешивания к реакционной смеси при охлаждении до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ добавляют по каплям раствор 5 ммоль соответствующего гетероароматического соединения в 20 мл абсолютного дихлорметана.

Температуру смеси повышают до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и оставляют на 1/4–4 ч до завершения реакции (контроль ТСХ). Растворитель упаривают в вакууме при комнатной температуре до 1/4 первоначального объема, затем сульфониевую соль осаждают эфиром, промывают, сушат в вакуум-эксикаторе. Очищают переосаждением эфиром из ацетонитрила.

Диметил(3-метил-2-тиенил)сульфонийтрифторметансульфонат (3а). Выход 78 %. Т. пл. 110–111 $^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN): 8.00 (1H, д, $^3J = 5.2$ Гц, 5-H); 7.08 (1H, д, $^3J = 5.2$ Гц, 4-H); 3.21 (6H, с, $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$); 2.43 м. д. (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN): 151.58 ($\text{C}_{(3)}$); 136.91 ($\text{C}_{(4)}$); 132.13 ($\text{C}_{(5)}$); 122.61 (к, $^1J_{\text{CF}} = 320.6$ Гц, CF_3SO_3^-); 117.66 ($\text{C}_{(2)}$); 32.59 ($(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$); 15.24 м. д. (CH_3). Найдено, % : C 30.55; H 3.63. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}_3$. Вычислено, % : C 31.16; H 3.60.

Диметил(5-метил-2-тиенил)сульфонийтрифторметансульфонат (3б). Выход 83 %. Т. пл. 114–116 $^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H идентичен описанному для диметил(5-метил-2-тиенил)сульфонийперхлората [9]. Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN): 153.93 ($\text{C}_{(5)}$); 140.07 ($\text{C}_{(4)}$); 128.35 ($\text{C}_{(3)}$); 121.97 (к, $^1J_{\text{CF}} = 318.2$ Гц, CF_3SO_3^-); 118.99 ($\text{C}_{(2)}$); 32.70 ($(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$); 16.10 м. д. (CH_3).

Диметил(3-(3'-тиенил)тиен-2-ил)сульфонийтрифторметансульфонат (3с). Выход 82 %, масло. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN): 8.13 (1H, д, $^3J = 5.3$ Гц, 5-H); 7.20 (1H, д, д, $^4J = 2.9$ Гц, $^4J = 1.4$ Гц, 2'-H); 7.61 (1H, д, д, $^3J = 5.1$ Гц, $^4J = 2.9$ Гц, 4'-H); 7.39 (1H, д, $^3J = 5.3$ Гц, 4-H); 7.36 (1H, д, д, $^3J = 5.1$ Гц, $^4J = 1.4$ Гц, 5'-H); 3.24 м. д. (6H, с, $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN): 148.71 ($\text{C}_{(2)}$); 137.39 ($\text{C}_{(5)}$); 133.71 ($\text{C}_{(3)}$); 131.26 ($\text{C}_{(4)}$); 129.69 ($\text{C}_{(3')}$); 128.93 ($\text{C}_{(5)}$); 128.69 ($\text{C}_{(4)}$); 128.52 ($\text{C}_{(2)}$); 124.00 (к, $^1J_{\text{C-F}} = 312.3$ Гц, CF_3); 33.16 м. д. ($(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$). Найдено, % : C 34.55; H 3.00. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}_4$. Вычислено, % : C 35.09; H 2.95.

Диметил(3-фенил-2-тиенил)сульфонийтрифторметансульфонат (3д). Выход 87 %, масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 8.17 (1H, д, $^3J = 5.3$ Гц, 4-H); 7.56–7.45 (5H, м, 2',3',4',5',6'-H); 7.35 (1H, д, $^3J = 5.3$ Гц, 5-H); 3.22 м. д. (6H, с, $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 154.56 ($\text{C}_{(3)}$); 137.55 ($\text{C}_{(5)}$); 133.43 ($\text{C}_{(1)}$); 131.48 ($\text{C}_{(4)}$); 130.54 ($\text{C}_{(4)}$); 130.23 ($\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(6)}$); 130.04 ($\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(5)}$); 129.92 ($\text{C}_{(2)}$); 21.19 м. д. ($(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$). Найдено, % : C 41.72; H 3.54. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}_3$. Вычислено, % : C 42.15; H 3.54.

1-Бензотрифен-3-ил(диметил)сульфонийтрифторметансульфонат (3е). Выход 65 %. Т. пл. 109–111 $^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN): 8.81 (1H, с, 2-H); 8.04 (1H, д, $^3J = 8.0$ Гц, 4-H); 8.01 (1H, д, $^3J = 8.5$ Гц, 7-H); 7.65–7.56 (2H, м, 5-H и 6-H); 3.42 м. д. (6H, с, $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN): 140.36 ($\text{C}_{(3a)}$); 137.61 ($\text{C}_{(2)}$); 135.09 ($\text{C}_{(7a)}$); 127.10 ($\text{C}_{(5)}$ или $\text{C}_{(6)}$); 126.91 ($\text{C}_{(5)}$ или $\text{C}_{(6)}$); 124.17 ($\text{C}_{(7)}$); 122.02 (к, $^1J_{\text{CF}} = 319.2$ Гц, CF_3SO_3^-); 121.06 ($\text{C}_{(4)}$); 119.05 ($\text{C}_{(2)}$); 29.40 м. д. ($(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$). Найдено, % : C 37.89; H 3.25. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}_3$. Вычислено, % : C 38.36; H 3.22.

[2-(1-Бензотрифен-2-ил)-1-бензотрифен-3-ил](диметил)сульфонийтрифторметансульфонат (3ф). Выход 81 %. Т. пл. 163–165 $^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN): 8.25 (1H, д, $^3J = 7.85$ Гц, 4-H); 8.12 (1H, д, $^3J = 8.18$ Гц, 4'-H); 8.00 (1H, д, $^3J = 6.2$ Гц, 7'-H); 7.98 (1H, д, $^3J = 6.2$ Гц, 7-H); 7.88 (1H, с, 3'-H); 7.71–7.60 (2H, м, 5-H и 5'-H); 7.52–7.48 (2H, м, 6-H и 6'-H); 3.45 м. д. (6H, с, $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN): 151.78; 142.37; 140.69; 140.40; 136.09; 131.73; 109.93 (7C аром. четв.); 129.91; 128.36; 128.23; 127.99; 126.93; 126.34; 125.40; 123.64; 123.39 (9CH аром.); 28.04 м. д. (2C, $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$). Найдено, % : C 47.57; H 3.12. $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}_4$. Вычислено, % : C 47.88; H 3.17.

Диметил(1-метил-1Н-пиррол-2-ил)сульфонийтрифторметансульфонат (3г). Выход 70%. Т. пл. 110–112 $^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H идентичен описанному для диметил(1-метил-1Н-пиррол-2-ил)сульфонийперхлората [14]. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 131.62 ($\text{C}_{(3)}$); 122.03 (к, $^1J_{\text{C-F}} = 321.3$ Гц, CF_3); 118.07 ($\text{C}_{(4)}$); 112.32 ($\text{C}_{(5)}$); 110.70 ($\text{C}_{(2)}$); 35.63 (NCH_3); 32.36 м. д. ($(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$).

Диметил(9Н-карбазол-3-ил)сульфонийтрифторметансульфонат (3j). Выход 83 %, масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 8.65–7.23 (7H, м, аром.); 7.03 (1H, с, NH); 3.27 м. д. (6H, с, $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 143.78 ($\text{C}_{(9a)}$); 141.70 ($\text{C}_{(8a)}$); 128.70 ($\text{C}_{(3)}$); 127.62 ($\text{C}_{(2)}$); 127.21 ($\text{C}_{(4a)}$); 127.02 ($\text{C}_{(7)}$); 126.23 ($\text{C}_{(4b)}$); 124.27 ($\text{C}_{(4)}$); 121.72 ($\text{C}_{(5)}$); 121.64 ($\text{C}_{(6)}$); 114.17 ($\text{C}_{(1)}$); 112.81 ($\text{C}_{(8)}$); 30.68 м. д. ($(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$). Найдено, % : C 47.53; H 3.77. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NO}_3\text{S}_2$. Вычислено, % : C 47.74; H 3.74.

Диметил(2-фенил-1Н-индол-3-ил)сульфонийтрифторметансульфонат (3к). Выход 78 %. Т. пл. 147–149 $^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H идентичен описанному для диметил(2-фенил-1Н-индол-3-ил)сульфонийиодида [16]. Спектр ЯМР ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 148.14 ($\text{C}_{(7a)}$); 138.20 ($\text{C}_{(2)}$); 131.18 ($\text{C}_{(4)}$); 130.56 (2C, $\text{C}_{(3)}$, $\text{C}_{(5)}$); 129.88 (2C, $\text{C}_{(2)}$, $\text{C}_{(6)}$); 129.34 ($\text{C}_{(3a)}$); 125.57 ($\text{C}_{(5)}$ или $\text{C}_{(6)}$); 125.22 ($\text{C}_{(5)}$ или $\text{C}_{(6)}$); 123.43 ($\text{C}_{(4)}$); 121.91 (к, $^1J_{\text{CF}} = 318.9$ Гц, CF_3SO_3^-); 119.51 ($\text{C}_{(7)}$); 114.74 ($\text{C}_{(3)}$); 28.65 м. д. ($(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$).

Превращения сульфониевых солей в сульфиды (Общая методика). К охлажденному до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствору 2 ммоль сульфониевой соли в 10 мл ацетонитрила при перемешивании добавляют 1.4 мл (10 ммоль) триэтиламина. Температуру реакционной смеси медленно повышают до комнатной и выдерживают 1 ч. Растворитель упаривают в вакууме, остаток обрабатывают эфиром, эфирный раствор пропускают через короткую колонку с силикагелем. После отгонки растворителя в некоторых случаях сульфид дополнительно очищают хроматографией (элюент гексан – этилацетат, 9 : 1).

3-Метил-2-(метилтио)тиофен (4а). Выход 76 %, масло. Спектральные данные ЯМР ^1H идентичны литературным [17]. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 141.08 ($\text{C}_{(3)}$); 130.24 ($\text{C}_{(2)}$); 129.82 ($\text{C}_{(4)}$); 126.46 ($\text{C}_{(2)}$); 21.54 (CH_3S); 14.31 м. д. (CH_3).

5-Метил-2-(метилтио)тиофен (4б). Выход 75 %, масло. Спектральные данные ЯМР ^1H и ^{13}C идентичны литературным [18].

2-Метилтио-3-(3'-тиенил)тиофен (4с). Выход 50 %, масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 7.68 (1H, д, д, $^4J = 3.0$ Гц, $^4J = 1.4$ Гц, 2'-H); 7.53 (1H, д, д, $^3J = 5.1$ Гц, $^4J = 1.4$ Гц, 5'-H); 7.61 (1H, д, д, $^3J = 5.1$ Гц, $^4J = 3.0$ Гц, 4'-H); 7.28 (1H, д, $^3J = 5.5$ Гц, 5-H); 7.19 (1H, д, $^3J = 5.5$ Гц, 4-H); 2.41 м. д. (3H, с, CH_3S). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 137.38 ($\text{C}_{(3)}$); 135.92 ($\text{C}_{(3)}$); 131.07 ($\text{C}_{(2)}$); 129.03 ($\text{C}_{(5)}$); 127.63 ($\text{C}_{(4)}$); 126.18 ($\text{C}_{(5)}$); 126.05 ($\text{C}_{(4)}$); 122.53 ($\text{C}_{(2)}$); 21.13 м. д. (CH_3S). Найдено, % : C 50.95; H 3.78. $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}_3$. Вычислено, % : C 50.90; H 3.80.

2-Метилтио-3-фенилтиофен (4д). Выход 45 %, масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 7.6 (2H, м, 2'-H и 6'-H); 7.46 (2H, м, 3'-H и 5'-H); 7.38 (1H, м, 4'-H); 7.33 (1H, д, $^3J = 5.3$ Гц, 4-H); 7.02 (1H, д, $^3J = 5.3$ Гц, 5-H); 2.41 м. д. (3H, с, CH_3S). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 142.94 ($\text{C}_{(3)}$); 135.50 ($\text{C}_{(1)}$); 131.72 ($\text{C}_{(2)}$); 129.37 ($\text{C}_{(4)}$); 128.56 ($\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(6)}$); 128.00 ($\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(5)}$); 127.00 ($\text{C}_{(4)}$); 125.91 ($\text{C}_{(5)}$); 21.19 м. д. (CH_3S). Найдено, % : C 64.14; H 4.89. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{S}_2$. Вычислено, % : C 64.03; H 4.89.

3-Метилтио-1-бензо[*b*]тиофен (4е). Выход 81 %, масло. Спектральные данные ЯМР ^1H и ^{13}C идентичны литературным [19].

2-(1-Бензотиофен-2-ил)-3-(метилсульфанил)бензо[*b*]тиофен (4ф). Выход 88 %. Т. пл. 108–110 °C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 7.99 (1H, д, $^3J = 7.93$ Гц, 4-H); 7.83–7.67 (3H, м, H аром.); 7.45–7.28 (4H, м, H аром.); 7.37 (1H, с, 3'-H); 2.33 м. д. (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 141.39; 140.89; 140.34; 138.67; 137.72; 135.59; 124.62 (7C четв. аром.); 125.54; 125.05; 124.99; 124.80; 124.57; 124.32; 123.73; 123.38; 122.03; 122.01 (9CH аром.); 19.17 м. д. (CH_3S). Найдено, % : C 65.45; H 3.84. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{S}_3$. Вычислено, % : C 65.34; H 3.87.

2-Метилтио-1-Н-пиррол (4г). Выход 43 %, масло. Спектральные данные ЯМР ^1H и ^{13}C идентичны литературным [20].

1-Метил-3-(метилтио)-1Н-индол (4h). Выход 45 %, масло. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN): 7.89 (1H, д, 4-H); 7.38–7.27 (3H, м, 5-H, 6-H и 7-H); 7.17 (1H, с, 7-H); 3.68 (3H, с, CH_3); 2.47 м. д. (3H, с, CH_3S). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN): 137.30 ($\text{C}_{(7a)}$); 132.57 ($\text{C}_{(2)}$); 129.41 ($\text{C}_{(3a)}$); 122.30 ($\text{C}_{(5)}$ или $\text{C}_{(6)}$); 119.94 ($\text{C}_{(5)}$ или $\text{C}_{(6)}$); 119.28 ($\text{C}_{(4)}$); 109.78 ($\text{C}_{(7)}$); 105.99 ($\text{C}_{(3)}$); 32.72 (CH_3); 20.66 м. д. (CH_3S). Найдено, % : C 67.26; H 6.12. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NS}$. Вычислено, % : C 67.75; H 6.25.

3,3'-Ди(метилтио)-2,2'-биндол (4i). Выход 46 %. Т. пл. 222–224 °C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 11.33 (2H, с, 2 N-H); 7.81 (2H, д, $^3J = 7.7$ Гц, 7-H, 7'-H); 7.50 (2H, д, $^3J = 7.8$, 4-H, 4'-H); 7.34–7.22 (4H, м, 5-H, 6-H, 5'-H, 6'-H); 2.44 м. д. (6H, с, 2 CH_3S). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 135.59 (2C, $\text{C}_{(7a)}$, $\text{C}_{(7a)}$); 131.73 (2C, $\text{C}_{(3a)}$, $\text{C}_{(3a)}$); 129.77 (2C, $\text{C}_{(2)}$, $\text{C}_{(2)}$); 123.73; 120.83; 118.87; 111.54; 104.04 (2C, $\text{C}_{(3)}$, $\text{C}_{(3)}$); 20.33 м. д. (2C, 2 CH_3S). Найдено, % : C 66.47; H 4.99. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено, % : C 66.63; H 4.97.

3-Метилтио-9Н-карбазол (4j). Выход 61 %. Т. пл. 113–117 °C. Лит. 117–119 °C [21]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 8.04–7.97 (3H, м, аром., NH); 7.40–7.17 (5H, м, аром.); 2.52 м.д. (6H, с, CH_3S). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 139.67 ($\text{C}_{(9a)}$); 138.17 ($\text{C}_{(8a)}$); 127.76 ($\text{C}_{(2)}$); 127.36 ($\text{C}_{(3)}$); 126.08 ($\text{C}_{(7)}$); 123.94 ($\text{C}_{(4a)}$); 122.48 ($\text{C}_{(4b)}$); 121.12 ($\text{C}_{(4)}$); 120.26 ($\text{C}_{(5)}$); 119.51 ($\text{C}_{(6)}$); 111.22 ($\text{C}_{(1)}$); 110.68 ($\text{C}_{(8)}$); 18.84 м.д. (CH_3S). Найдено, % : C 73.11; H 5.23. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NS}$. Вычислено, % : C 73.20; H 5.20.

3-(Диметил- λ^4 -сульфанилиден)-2-фенил-3Н-индол (4к). Выход 84 %. Т. пл. 177–178 °C. Лит. 125–129 °C [16]. Спектральные данные ЯМР ^1H и ^{13}C идентичны литературным [16].

3-Метилтио-2-фенил-1Н-индол (4l). Получен из сульфониевой соли **3k** по методике [15]. Выход 85 %. Т. пл. 110–112 °C. Лит. 106–107 °C [22].

Исследование, описанное в данной публикации, стало возможным благодаря гранту N 97-03-32959 Российского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis*, 85 (1982).
2. G. Maas, P. J. Stang, *J. Org. Chem.*, **46**, 1606 (1981).
3. X. Creary, *J. Org. Chem.*, **45**, 2727 (1980).
4. V. G. Nenajdenko, P. V. Verteletzkiy, A. B. Koldobskij, I. V. Alabugin, E. S. Balenkova, *J. Org. Chem.*, **62**, 2483 (1997).
5. P. Claus, W. Rieder, *Tetrah. Lett.*, N 37, 3879 (1972).
6. M. J. Hatch, M. Yoshimine, D. L. Schmidt, H. B. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 4671 (1971).
7. G. H. Wiegand, W. E. McEwen, *J. Org. Chem.*, **33**, 2671 (1968).
8. Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme-Verlag, Stuttgart, **E11**, 469 (1985).
9. Я. Л. Гольдфарб, Н. С. Ксенжек, Л. И. Бельский, *ХГС*, № 2, 165 (1972).

10. V. G. Nenajdenko, E. S. Balenkova, *Tetrahedron*, **50**, 12407 (1994).
11. V. G. Nenajdenko, P. V. Vertelezkij, E. S. Balenkova, *Sulfur Lett.*, **20**, 75 (1996).
12. E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 867 (1962).
13. K. H. Park, G. D. Daves, *J. Org. Chem.*, **45**, 780 (1980).
14. H. H. Wendebourg, K. Hartke, *Synthesis*, 329 (1989).
15. M.V. Lebedev, V. G. Nenajdenko, E. S. Balenkova, *Tetrahedron*, **54**, 5599 (1998).
16. K. H. Park, G. A. Gray, G. D., Daves, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 7475 (1978).
17. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, *ЖОХ*, **29**, 2034 (1959).
18. F. J. Schuetz, *J. Org. Chem.*, **27**, 1301 (1962).
19. B. Capon, S. O. Lew, *Tetrahedron*, **48**, 7823 (1992).
20. R. M. Acheson, M. J. Ferris, S. R. Critchley, D. J. Watkin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 326 (1980).
21. Н. И. Баранова, В. И. Шишкина, *ХГС*, № 8, 1076 (1971).
22. P. G. Gassmen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 5495 (1974).

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Москва 119899
e-mail: nen@acylium.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 25.06.99
После доработки 12.07.99