

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

СУЛЬФЕНИЛГАЛОГЕНИДЫ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

3*. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРФТОР-2-МЕТИЛ-1-ЭТИЛ-1-ПРОПЕНИЛ- ИМИНОХЛОРЕТАНСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДА С 1-АЛЛИЛ-2-МЕТОКСИБЕНЗОЛОМ

При взаимодействии перфтор-2-метил-1-этил-1-пропенилиминохлорметансульфенилхлорида с 1-аллил-2-метоксибензолом в метиленхлориде и нитрометане образуются в основном β - и γ -хлорсульфиды, а также производное 2,3-дигидробензофурана. Реакция в нитрометане в присутствии перхлората лития приводит преимущественно к продукту циклоприсоединения серосодержащего электрофила по кратной связи – производному 1,3-тиазолидин-2-она.

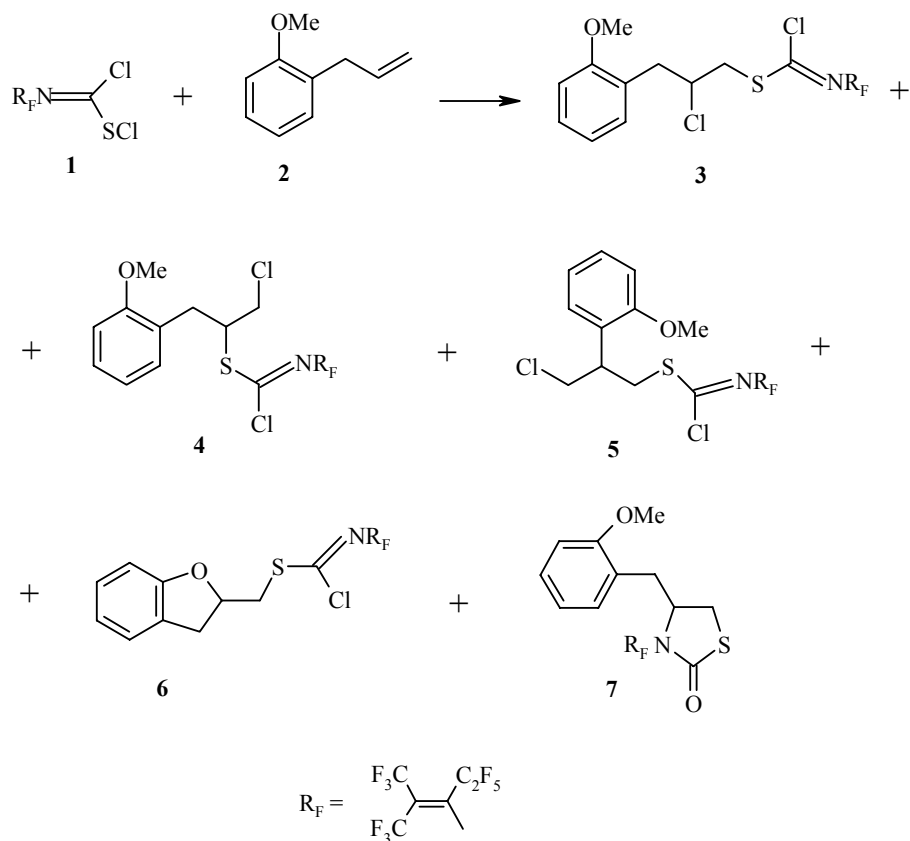
Ключевые слова: алкены, сульфенилхлориды, гетероциклизация.

Иминохлорметансульфенилхлориды являются весьма перспективными синтонами для получения гетероциклов [2–10], однако при исследовании реакций этого класса соединений с алкенами использовался, как правило, лишь *N*-фенилиминохлорметансульфенилхлорид.

В настоящей работе получен первый представитель перфторированных α,β -непредельных *N*-замещенных иминохлорметансульфенилхлоридов – перфтор-2-метил-1-этил-1-пропенилиминохлорметансульфенилхлорид (**1**) и изучены его реакции с 1-аллил-2-метоксибензолом (**2**).

Нами установлено, что при взаимодействии сульфенилхлорида **1** с аллиланисолом **2** при 20 °С образуется ряд продуктов, соотношение которых зависит от условий реакции. Так, в метиленхлориде образуются продукты 1,2-присоединения сульфенилхлорида по правилу Марковникова и против правила Марковникова – β -хлорсульфиды **3** и **4**, соответственно, присоединения с 1,2-сдвигом арильной группы – γ -хлорсульфид **5**, и циклизации, завершаемой за счет нуклеофильного участия содержащейся в молекуле субстрата *o*-метоксигруппы – производное 2,3-дигидробензофурана **6**. В нитрометане наряду с указанными выше соединениями получается в незначительном количестве продукт циклизации с замыканием цикла атомом азота сульфенильного фрагмента – производное 1,3-тиазолидин-2-она (**7**). Образование гетероцикла **7** является

* Сообщение 2 см. [1].



основным направлением реакции сульфенилхлорида **1** с аллилизолом **2** в нитрометане в присутствии перхлората лития. Состав полученных реакционных смесей, определенный методом спектроскопии ЯМР ^1H , и выходы отдельных продуктов реакций приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Результаты взаимодействия сульфенилхлорида **1** с 1-аллил-2-метоксибензолом **2** (20 °С)

Среда	Состав реакционной смеси (выход, %)				
	3	4	5	6	7
CH_2Cl_2	22 (12)	9 (3)	60 (38)	9 (5)	–
MeNO_2	20	18	49	10	3
$\text{MeNO}_2\text{--LiClO}_4$	13 (5)	15 (9)	5	5	62 (47)

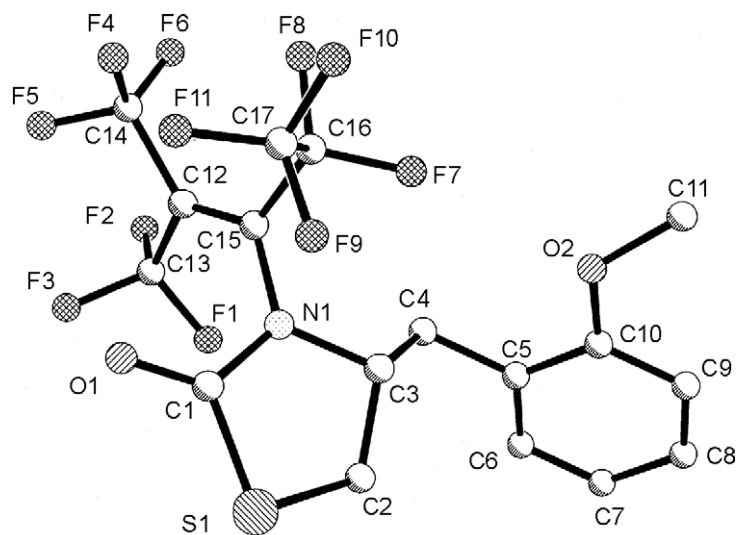


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения 7

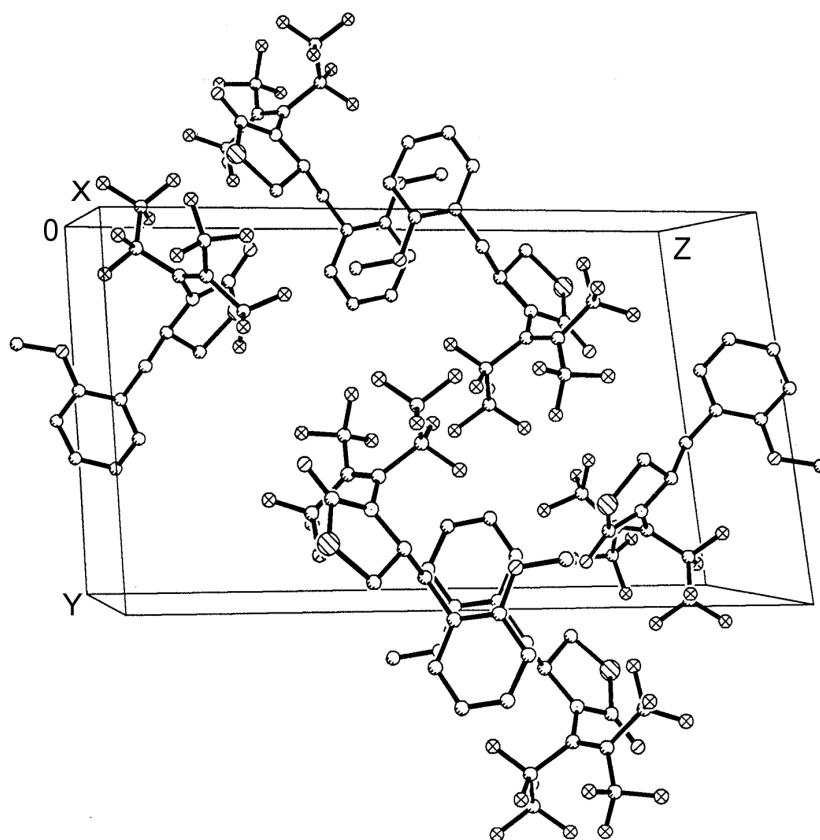


Рис. 2. Упаковка кристаллической структуры соединения 7 вдоль оси OY (атомы Н не приведены)

При взаимодействии сульфенилхлоридов с алкенами продукты перегруппировок и циклизаций могут получаться как непосредственно в Ad_E -реакциях, так и в результате превращений продуктов 1,2-присоединения – β -хлорсульфидов [1, 9–12]. В связи с этим исследована устойчивость аддуктов **3** и **4** в условиях реакций и установлено, что они не претерпевают каких-либо заметных превращений. Следовательно, все полученные соединения образуются в Ad_E -процессе.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа, спектров ИК, ЯМР 1H и ^{13}C и масс-спектров. Пространственная и молекулярная структура гетероцикла **7** установлена с помощью РСА (табл. 2 и 3).

В кристаллическом состоянии в элементарной ячейке находятся две симметрически независимые молекулы соединения **7**. Общий вид одной из независимых молекул представлен на рис. 1. Упаковка молекул в кристалле показана на рис. 2. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР полученных соединений согласуется с литературными характеристиками продуктов сульфенилирования замещенных в кольцо аллилбензолов [13–15].

Т а б л и ц а 2

Длины связей (d) в молекуле соединения **7**

Связь	d , Å	Связь	d , Å
S(1)–C(1)	1.750(5)	F(10)–C(17)	1.322(6)
S(1)–C(2)	1.805(5)	F(11)–C(17)	1.303(6)
O(1)–C(1)	1.207(5)	C(2)–C(3)	1.512(6)
O(2)–C(10)	1.358(5)	C(3)–C(4)	1.517(5)
O(2)–C(11)	1.415(6)	C(4)–C(5)	1.509(6)
N(1)–C(1)	1.397(5)	C(5)–C(10)	1.384(6)
N(1)–C(15)	1.415(5)	C(5)–C(6)	1.379(6)
N(1)–C(3)	1.492(5)	C(6)–C(7)	1.399(7)
F(1)–C(13)	1.319(6)	C(7)–C(8)	1.359(8)
F(2)–C(13)	1.332(5)	C(8)–C(9)	1.347(7)
F(3)–C(13)	1.329(6)	C(9)–C(10)	1.399(6)
F(4)–C(14)	1.311(6)	C(12)–C(15)	1.334(6)
F(5)–C(14)	1.328(6)	C(12)–C(13)	1.504(7)
F(6)–C(14)	1.313(6)	C(12)–C(14)	1.540(7)
F(7)–C(16)	1.340(5)	C(15)–C(16)	1.529(6)
F(8)–C(16)	1.341(5)	C(16)–C(17)	1.522(7)
F(9)–C(17)	1.324(6)		

Т а б л и ц а 3

Валентные углы (ω) в молекуле соединения 7

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(1)–S(1)–C(2)	92.1(2)	F(1)–C(13)–F(2)	105.0(5)
C(10)–O(2)–C(11)	118.2(4)	F(3)–C(13)–F(2)	106.0(4)
C(1)–N(1)–C(15)	116.7(3)	F(1)–C(13)–C(12)	115.6(4)
C(1)–N(1)–C(3)	115.8(3)	F(3)–C(13)–C(12)	113.4(5)
C(15)–N(1)–C(3)	126.4(3)	F(2)–C(13)–C(12)	109.0(5)
O(1)–C(1)–N(1)	124.6(4)	F(4)–C(14)–F(6)	108.6(6)
O(1)–C(1)–S(1)	125.0(3)	F(4)–C(14)–F(5)	106.1(4)
N(1)–C(1)–S(1)	110.4(3)	F(6)–C(14)–F(5)	107.4(4)
C(3)–C(2)–S(1)	107.4(3)	F(4)–C(14)–C(12)	113.7(4)
N(1)–C(3)–C(2)	104.4(3)	F(6)–C(14)–C(12)	112.2(4)
N(1)–C(3)–C(4)	112.7(3)	F(5)–C(14)–C(12)	108.4(5)
C(2)–C(3)–C(4)	112.1(3)	F(1)–C(13)–F(3)	107.2(5)
C(5)–C(4)–C(3)	111.9(3)	C(12)–C(15)–N(1)	119.8(4)
C(10)–C(5)–C(6)	118.2(4)	C(12)–C(15)–C(16)	125.8(4)
C(10)–C(5)–C(4)	120.2(4)	N(1)–C(15)–C(16)	114.1(4)
C(6)–C(5)–C(4)	121.6(4)	F(8)–C(16)–F(7)	105.9(4)
C(5)–C(6)–C(7)	120.8(5)	F(8)–C(16)–C(17)	108.3(4)
C(8)–C(7)–C(6)	119.4(5)	F(7)–C(16)–C(17)	106.4(4)
C(9)–C(8)–C(7)	121.2(5)	F(8)–C(16)–C(15)	111.3(4)
C(8)–C(9)–C(10)	120.0(5)	F(7)–C(16)–C(15)	109.3(4)
O(2)–C(10)–C(5)	115.8(4)	C(17)–C(16)–C(15)	115.0(4)
O(2)–C(10)–C(9)	123.8(4)	F(11)–C(17)–F(10)	108.9(4)
C(5)–C(10)–C(9)	120.4(4)	F(11)–C(17)–F(9)	107.9(5)
C(15)–C(12)–C(13)	122.2(4)	F(10)–C(17)–F(9)	106.9(5)
C(15)–C(12)–C(14)	125.1(5)	F(11)–C(17)–C(16)	112.7(4)
C(13)–C(12)–C(14)	112.7(4)	F(10)–C(17)–C(16)	110.3(4)
F(1)–C(13)–F(3)	107.2(5)	F(9)–C(17)–C(16)	109.9(4)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на приборе Specord M-80, для таблетки КВг или пленки соединения. Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре Bruker WM-250 (250 МГц), спектры ЯМР ^{13}C – на приборе Bruker AM-300 (75 МГц), спектры ЯМР ^{19}F – на приборе Bruker WP-200 SY (188 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС (спектры ЯМР ^1H и ^{13}C) и CF_3COOH (спектры ЯМР ^{19}F).

Перфтор-2-метил-1-этил-1-пропенилиминохлорметансульфенилхлорид (1). К 13.6 г

(40 ммоль) перфтор-2-метил-1-этил-1-пропенилотиоцианата, охлажденного в ампуле до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, полученного по методике [16], добавляют 2 мл (44 ммоль) жидкого хлора и каталитическое количество порошка железа. Ампулу запаивают и нагревают 4 ч на водяной бане при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далее отгоняют избыток хлора на роторном испарителе. Остаток перегоняют в вакууме. Получают 11.8 г (72%) сульфенилхлорида **1** с т. кип. $90\text{--}93\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 мм рт. ст.). ИК спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 1660 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: -23.2 (м, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$), -19.6 (м, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$), 2.3 (м, CF_3CF_2), 33.2 (м, CF_2). Найдено, %: C 19.88; F 49.95; N 3.25; S 7.51. $\text{C}_7\text{Cl}_2\text{F}_{11}\text{NS}$. Вычислено, %: C 20.50; F 50.97; N 3.42; S 7.82.

Реакции соединений 1 и 2. А. В метиленхлориде или нитрометане. К раствору 2.05 г (5 ммоль) сульфенилхлорида **1** в 30 мл растворителя при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ прибавляют раствор 0.74 г (5 ммоль) неопределенного соединения **2** в 30 мл растворителя. Через 15 ч растворитель упаривают в вакууме. Остаток хроматографируют на колонке с силикагелем L 40/100 (40×2 см) смесью гексан–метиленхлорид, 10:1.

Б. В системе перхлорат лития – нитрометан. К раствору 2.05 г (5 ммоль) сульфенилхлорида **1** в 15 мл нитрометана при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ прибавляют раствор 2.12 г (20 ммоль) LiClO_4 в 50 мл нитрометана и раствор 0.74 г (5 ммоль) соединения **2** в 10 мл нитрометана. Через 3 ч растворитель упаривают в вакууме. К реакционной смеси добавляют 50 мл метиленхлорида, осадок LiCl и LiClO_4 отфильтровывают и многократно промывают на фильтре метиленхлоридом. Фильтрат упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силика-гелем, как в методе А.

N-(Перфтор-2-метил-1-этилпропен-1-ил)-3-(2-метоксифенил)-2-хлорпропилсульфанилхлорметанимин (3). Масло, R_f 0.62. ИК спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 1660 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.34–6.84 (4H, м, Ar); 4.40 (1H, м, CHCl); 3.82 (3H, с, CH_3O); 3.48 (1H, д, д, $^3J = 5.5$, $^2J = 14.5$, CH_2S); 3.31 (1H, м, CH_2S); 3.17 (2H, д, $^2J = 7.0$, CH_2Ar). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: -23.6 (м, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$), -19.9 (м, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$), 1.9 (м, CF_3CF_2), 32.6 (м, CF_2). Найдено, %: C 35.88; H 2.05; F 36.79; N 2.35; S 5.87. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{F}_{11}\text{NOS}$. Вычислено, %: C 36.58; H 2.17; F 37.44; N 2.51; S 5.74.

N-(Перфтор-2-метил-1-этилпропен-1-ил)-1-(2-метоксибензил)-2-хлорэтилсульфанилхлорметанимин (4). Масло, R_f 0.66. ИК спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 1660 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.35–6.87 (4H, м, Ar); 4.28 (1H, м, CHS); 3.81 (3H, с, CH_3O); 3.73 и 3.68 (2H, оба д, д, $^3J = 5.5$, $^3J = 3.8$, $^2J = 11.5$, CH_2Cl); 3.18 и 3.10 (2H, оба д, д, $^3J = 8.0$, $^3J = 7.0$, $^2J = 14.0$, CH_2Ar). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: -23.6 (м, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$), -19.9 (м, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$), 1.8 (м, CF_3CF_2), 32.3 (м, CF_2). Найдено, %: C 36.12; H 2.09; F 37.15; N 2.39; S 5.51. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{F}_{11}\text{NOS}$. Вычислено, %: C 36.58; H 2.17; F 37.44; N 2.51; S 5.74.

N-(Перфтор-2-метил-1-этилпропен-1-ил)-2-(2-метоксифенил)-3-хлорпропилсульфанилхлорметанимин (5). Масло, R_f 0.54. ИК спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 1660 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.37–6.90 (4H, м, Ar); 3.90 (1H, м, CH_2Cl); 3.84 (3H, с, CH_3O); 3.55 (2H, м, CH_2S); 3.20 (1H, м, CHAr). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 157.34, 129.25, 128.88, 126.50, 120.63 (Ar); 55.19 (CH_3O); 46.54 (CH_2Cl); 41.09 (CHAr); 36.29 (CH_2S). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: -23.7 (м, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$), -20.1 (м, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$), 1.7 (м, CF_3CF_2), 32.5 (м, CF_2). Найдено, %: C 35.98; H 2.07; F 37.20; N 2.42; S 5.45. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{F}_{11}\text{NOS}$. Вычислено, %: C 36.58; H 2.17; F 37.44; N 2.51; S 5.74.

N-(Перфтор-2-метил-1-этилпропен-1-ил)-2,3-дигидробензо[*b*]фуран-2-илметилсульфанилхлорметанимин (6). Масло, R_f 0.44. ИК спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 1660 (C=C, C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.25–6.80 (4H, м, Ar); 5.01 (1H, м, CHO); 3.43 и 3.01 (2H, оба д, д, $^3J = 7.0$, $^3J = 7.0$, $^2J = 16.0$, CH_2Ar); 3.38 (2H, м, CH_2S). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 158.95, 128.53, 125.36, 125.10, 121.19, 109.79 (Ar); 79.32 (CHO); 39.33 (CH_2S); 34.84 (CH_2Ar). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: -23.6 (м, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$), -20.0 (м, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$), 1.8 (м, CF_3CF_2), 32.5 (м, CF_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 507 $[\text{M}]^+$ (4); 472 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (12); 132 (100); 69 (10). Найдено, %: C 37.27; H 1.65; F 40.91; N 2.55; S 6.50. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{ClF}_{11}\text{NOS}$. Вычислено, %: C 37.85; H 1.79; F 41.16; N 2.76; S 6.31.

4-(2-Метоксибензил)-3-(перфтор-2-метил-1-этилпропен-1-ил)-1,3-тиазолидин-2-он (7). Т. пл. $65\text{--}66\text{ }^{\circ}\text{C}$ (гексан). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1730 (C=O), 1640 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., (J , Гц): 7.35–6.87 (4H, м, Ar); 4.69 (1H, м, CHN); 3.88 (3H, с, CH_3O); 3.25 (2H, м, CH_2S); 3.11 (1H, д, д, $^3J = 6.8$, $^2J = 11.2$, CH_2Ar); 2.88 (1H, т, $^2J = 11.2$, CH_2Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 171.43 (C=O); 157.74, 131.15, 129.25, 123.14, 120.95, 110.86 (Ar); 61.81 (CHN); 55.14 (CH_3O); 34.14 (CH_2S); 32.25 (CH_2Ar). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: -23.4 (м, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$), -17.6 (м, $\text{CF}_3\text{C}=\text{C}$), 1.8 (м, CF_3CF_2), 29.3 и 31.8 (оба уш. д, $J = 286.6$, CF_2).

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 503 $[M]^+$ (12); 362 (7); 121 (100); 91 (36). Найдено, %: С 40.25; Н 2.30; F 41.05; N 2.59; S 6.19. $C_{17}H_{12}F_{11}NO_2S$. Вычислено, %: С 40.57; Н 2.40; F 41.52; N 2.78; S 6.37.

Рентгеноструктурный анализ соединения 7. Кристаллы соединения 7, полученные из гексана, триклинные, при 293 К: $a = 8.861(2)$, $b = 12.164(2)$, $c = 19.784(4)$ Å, $\alpha = 87.16$, $\beta = 85.17$, $\gamma = 71.65^\circ$, $V = 2016.2(7)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.658$ г/см³, пространственная группа $P\bar{1}$, $Z = 4$, $F(000) = 1008$ (в элементарной ячейке две симметрически независимые молекулы). Анализ выполнен на автоматическом дифрактометре Enraf Nonius CAD-4 (MoK α -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$). Структура решена прямым методом по программе SHELXTL. Массив экспериментальных отражений составил 3011 рефлексов. В расчете использовано 2840 отражений с $I > 3\sigma(I)$. Уточнение проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении. Окончательное значение фактора расходимости $R = 0.029$. Полные данные РСА депонированы в Кембриджском банке структурных данных (деPOSITный номер CCDC 299726).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Борисов, В. К. Бельский, Т. В. Гончарова, Г. Н. Борисова, В. К. Османов, Ж. В. Мацулевич, Н. Г. Фролова, Е. Д. Савин, *ХГС*, 893 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 771 (2005)].
2. G. Ottmann, H. Hooks, *Angew. Chem.*, **78**, 210 (1966).
3. E. Kuhle, B. Anders, G. Zumach, *Angew. Chem.*, **79**, 663 (1967).
4. G. Ottmann, H. Hoberrecht, H. Hooks, *Angew. Chem.*, **79**, 1063 (1967).
5. E. Kuhle, G. Zumach, *Angew. Chem.*, **82**, 63 (1970).
6. E. Kuhle, *The Chemistry of the Sulfenic Acids*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, 163 p.
7. И. В. Коваль, *Успехи химии*, **64**, 781 (1995).
8. A. V. Borisov, I. V. Bodrikov, G. N. Borisova, V. K. Belsky, W. A. Smit, A. I. Lutsenko, *Mendeleev Commun.*, 52 (1996).
9. 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).
10. А. В. Борисов, В. К. Османов, И. Г. Соколов, Г. Н. Борисова, Ж. В. Мацулевич, *ХГС*, 1307 (2002). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **38**, 1150 (2002)].
11. А. В. Борисов, И. В. Бодриков, Г. Н. Борисова, В. А. Смит, А. И. Луценко, В. К. Бельский, *ЖОрХ*, **31**, 1018 (1995).
12. А. В. Борисов, В. К. Бельский, Г. Н. Борисова, В. К. Османов, Ж. В. Мацулевич, Т. В. Гончарова, *ХГС*, 763 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 702 (2001)].
13. H. Kwart, D. Drayer, *J. Org. Chem.*, **39**, 2157 (1974).
14. G. Capozzi, V. Lucchini, F. Macuzzi, G. Modena, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3106 (1981).
15. M. Tiecco, M. Tingoli, L. Testaferri, R. Balducci, *J. Org. Chem.*, **57**, 4025 (1992).
16. В. Я. Попкова, Е. И. Мысов, М. В. Галахов, В. К. Османов, Л. С. Герман, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2861 (1990).

Нижегородский государственный
технический университет,
Нижний Новгород 603606, Россия
e-mail: ifxf@nntu.nnov.ru

Поступило 11.11.2004
После доработки 24.03.2006