

Ю. Г. Шермолович, С. В. Емец, А. А. Толмачев

**ОБРАЗОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  $\alpha$ -ОКСОТИОКЕТОНОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ N-ХЛОРОСУЛЬФЕНИЛСУКЦИНИМИДА**

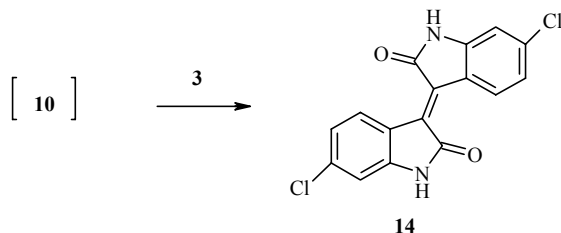
N-Хлоросульфенилсукцинимид является удобным реагентом для генерирования гетероциклических  $\alpha$ -оксотииокетонов. Последние легко вступают в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с 1,3-диенами, давая гетероциклические соединения, содержащие спироциклический тиинный заместитель.

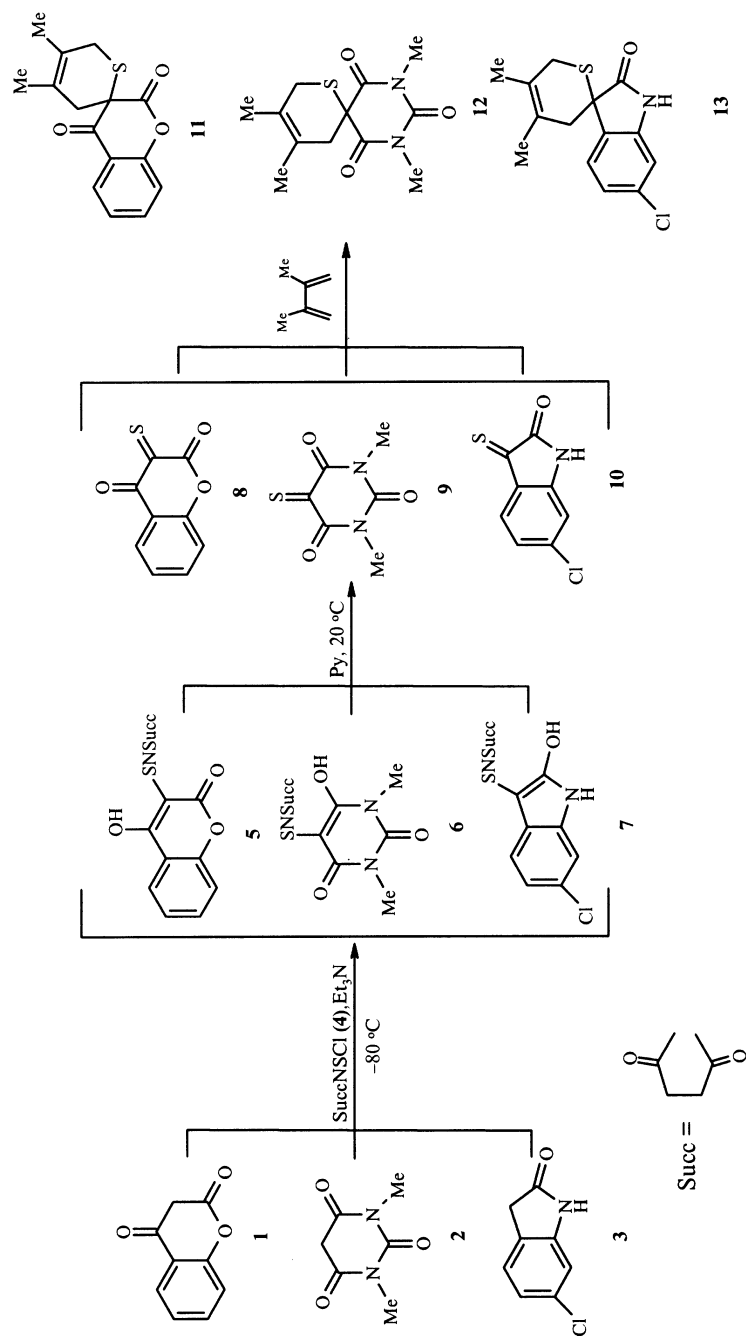
**Ключевые слова:**  $\alpha$ -оксотииокетон, тиин, N-хлоросульфенилсукцинимид.

Ранее нами был исследован синтез спироциклических производных 4-тиоксо-2-пиразолин-5-онов с использованием N-хлоросульфенилфтальмида и 2-пиразолин-5-онов [1]. Мы нашли, что данный метод может быть с успехом применен и для других гетероциклических систем, содержащих активную метиленовую группу в  $\alpha$ -положении к оксо-заместителю. При этом наряду с N-хлоросульфенилфтальмидом может быть использован N-хлоросульфенилсукцинимид **4**, что позволяет повысить выходы целевых соединений, а также облегчить их дальнейшую очистку.

В качестве исходных гетероциклов были использованы хроман-2,4-дион (**1**), N,N'-диметилбарбитуровая кислота (**2**), 6-хлороиндолин-2-он (**3**). Сульфенамиды **5–7** *in situ* подвергались разложению пиридином до соответствующих  $\alpha$ -оксотииокетонов **8–10**. Тионы **8–10** являются высокореакционноспособными нестабильными соединениями и не могут быть выделены в индивидуальном состоянии. Однако их генерирование из сульфенамидов **5–7** в присутствии 2,3-диметилбута-1,3-диена как ловушки диенофила привело к образованию продуктов [4+2]-циклоприсоединения – спироциклических тииннов **11–13**.

В случае индолинона **3** в значительной степени протекает побочный процесс образования 6,6'-дихлороизоиндиго **14**, по-видимому, вследствие конденсации тиокетона **10** с молекулой исходного индолинона **3**.





## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на приборе UR-10 в таблетках KBr; спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  получены на приборе Varian-VXR (300 и 75 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$  (соединения **11–13**) и  $\text{DMCO-d}_6$  (соединение **14**), внутренний стандарт ТМС.

**Тиинь 11–13** (общая методика). При  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  и перемешивании к раствору 3.94 ммоль N-хлоросульфенилсукцинимид в 20 мл хлористого метилена добавляют по каплям в течение 10 мин раствор 3.29 ммоль соответствующего гетероциклического соединения **1–3** и 3.29 ммоль триэтиламина в 20 мл хлористого метилена. Постепенно, в течение 3 ч поднимают температуру реакционной смеси до  $0\text{ }^\circ\text{C}$  и прибавляют 6.58 ммоль 2,3-диметилбута-1,3-диена. Через 1 ч при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  прибавляют 9.87 ммоль пиридина и оставляют реакционную смесь на 12 ч, промывают  $5 \times 50$  мл воды и сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Хлористый метилен упаривают и сырое вещество сушат в вакууме (0.07 мм рт. ст.).

**(5,6-Дигидро-3,4-диметил-2Н-тиин)-6-спиро-3'-(хроман-2',4'-дион) (11)**. Выход твердого сырого вещества коричневого цвета составляет 83%. После перекристаллизации из этилацетата получают бесцветные кристаллы с т. пл.  $131\text{--}134\text{ }^\circ\text{C}$ . Выход 40%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.80 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.84 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.65, 2.99 (2H,  $^2J_{\text{AB}} = 17.7$ ,  $\text{CH}_2$ ); 2.99, 3.21 (2H,  $^2J_{\text{AB}} = 16.8$ ,  $\text{CH}_2$ ); 7.19 (1H, д,  $^3J = 7.7$ , Ar); 7.29 (1H, т,  $^3J = 7.7$ , Ar); 7.65 (1H, т,  $^3J = 7.7$ , Ar); 7.93 (1H, д,  $^3J = 7.7$ , Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 19.33 ( $\text{CH}_3$ ); 20.03 ( $\text{CH}_3$ ); 30.80 ( $\text{CH}_2$ ); 31.23 ( $\text{CH}_2$ ); 54.87 (спиро C); 117.05, 118.31, 121.31, 124.87, 126.39, 127.64, 136.53 (C=C, Ar); 153.87 (C–O); 165.58 (COO); 186.55 (C=O). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1680 (C=O); 1750 (COO). Найдено:  $m/z$  274  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено: M = 274.34. Найдено, %: C 65.03; H 5.03; S 11.88.  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: C 65.67; H 5.14; S 11.69.

**(5,6-Дигидро-3,4-диметил-2Н-тиин)-6-спиро-5'-(1',3'-диметилпергидропиримидин-2',4',6'-трион) (12)**. Выход маслообразного сырого соединений оранжевого цвета составляет 91%, его промывают 10 мл эфира. Эфирный раствор упаривают и остаток сушат в вакууме (0.07 мм рт. ст.). Получают светлое масло, которое твердеет при стоянии на воздухе. Выход 68%. Т. пл.  $61\text{--}65\text{ }^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.81 (6H, с,  $2\text{CH}_3$ ); 2.73 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 3.14 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 3.32 (6H, с,  $2\text{NCH}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1660 (C=O). Найдено:  $m/z$  268  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено: M = 268.34. Найдено, %: C 53.44; H 6.09; N 10.01; S 11.88.  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: C 53.71; H 6.01; N 10.44; S 11.95.

**(5,6-Дигидро-3,4-диметил-2Н-тиин)-6-спиро-3'-(6'-хлороиндолин-2'-он) (13)**. Сырое вещество, которое представляет собой смесь, содержащую изоиндиго **14** и спиросоединение **13**, обрабатывают 15 мл хлороформа и отфильтровывают нерастворимое соединение **14** красно-фиолетового цвета (выход 47%). Хлороформный раствор упаривают и маслообразный остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент хлороформ), получают соединение **13**. Выход 14%. Т. пл.  $193\text{--}196\text{ }^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.76 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.89 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.86 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 3.05, 3.75 (2H,  $^2J_{\text{AB}} = 17.2$ ,  $\text{CH}_2$ ); 6.94 (1H, д,  $^4J = 1.8$ , Ar); 7.01 (1H, д, д,  $^3J = 8.1$ ,  $^4J = 1.8$ , Ar); 7.11 (1H, д,  $^3J = 8.1$ , Ar); 8.63 (1H, с, NH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1700 (C=O), 3200 (NH). Найдено:  $m/z$  280  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClNOS}$ . Вычислено: M = 279.79. Найдено, %: N 5.00; S 11.08.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClNOS}$ . Вычислено, %: N 5.01; S 11.46.

**6,6'-Дихлоро-3,3'-биндолинлиден-2,2'-дион (14)** перекристаллизовывают из ДМСО и получают красно-фиолетовые кристаллы. Выход 35%. Т. пл. выше  $360\text{ }^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.85 (2H, д,  $^4J = 1.5$ , Ar); 7.00 (2H, д, д,  $^3J = 8.7$ ,  $^4J = 1.5$ , Ar); 9.05 (2H, д,  $^3J = 8.7$ , Ar); 10.92 (2H, с, 2NH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1680 (C=O), 3180 (NH). Найдено, %: C 57.97; H 2.52; N 8.11.  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 58.03; H 2.44; N 8.46.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. Г. Шермолович, С. В. Емец, *XTC*, 187 (2000).

*Институт органической химии  
НАН Украины, Киев 02094  
e-mail: sherm@ukrpack.net*

*Поступило в редакцию 03.09.2001*