

SUMMARY. The products of additions to cinnamyl moiety and of cyclization to trihydrothiazinopyrimidinones were prepared by reaction of 2-cinnamylthiopyrimidin-4(3H)-ones with arylsulphenyl chlorides. It was stated that *p*-nitrophenylsulphenyl chloride reacts less selectively than phenyl- and *p*-tolylsulphenyl chlorides which possess lesser electrophilic properties than the former one.

1. Коваль И.В. // Успехи химии. -1995. -**64**, № 8. -С. 781—803.
2. Бодриков И.В., Суботин А.Ю. // Журн. орган. химии. -2002. -**38**, № 6. -С. 807—810.
3. Зефиоров Н.С., Смит В.А., Бодриков И.В., Кример Н.З. // Докл. АН СССР. -1978. -**240**, № 4. -С. 858—861.

4. Васькевич Р.И., Хрипак С.М., Станинец В.И. и др. // Журн. орган. химии. -2000. -**36**, № 7. -С. 1091—1096.
5. Ким Д.Г., Шмыгарев В.И. // Химия гетероцикл. соединений. -1995. -№ 2. -С. 211—213.
6. Васькевич Р.И., Хрипак С.М., Станинец В.И. и др. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 11. -С. 47—52.
7. Орыськ В.В., Зборовский Ю.Л., Станинец В.И. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -2003. -№ 5. -С. 739—744.
8. Сливка Н.Ю., Гезаза Ю.И., Станинец В.И. // Там же. -2004. -№ 5. -С. 776—783.
9. Zincke T. // Ann. -1913. -№ 9. -S. 400.
10. Hofschneider F. // Berichte. -1925. -**58**. -S. 411—412.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 14.07.2004

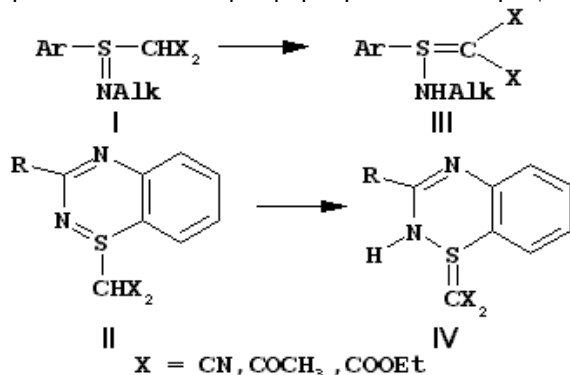
УДК 547.542 + 547.446.6

Н.П. Колесник, Н.В. Брюховецкая, Ю.Г. Шермолович

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРАНГИДРИДОВ СУЛЬФИНИМИДОВЫХ КИСЛОТ С 3-ХЛОРАЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

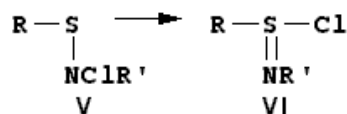
Исследована реакция хлорангидридов сульфенимидовых кислот с 3-хлорацетилацетоном. Образующиеся сульфилимины, по-видимому, в результате 1.2-хлоротропного сдвига превращаются в неустойчивые хлорангидриды кислот шестивалентной серы ранее неизвестного типа. Изучено строение продуктов превращения этих хлорангидридов.

Диадные и триадные миграции широко используются в современной органической химии для синтеза соединений новых типов. Например, ранее [1, 2] мы сообщали о синтезе аминоклидов серы ациклического и циклического строения, основанном на прототропной миграции в триаде С–S–N, в результате которой сульфилимины (I, II) превращаются в илиды (III и IV) соответственно. Помимо прототропных триадных превращений хорошо известны фосфоротропные миграции в



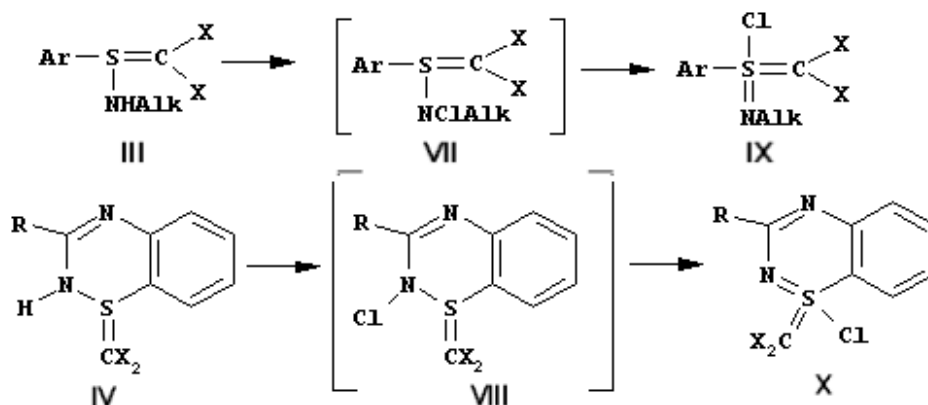
триадах N–C–N, C–N–C [3], диадах C–N [4] и хлоротропные миграции в триаде C–N–C [5].

Характерным примером диадных миграций, приводящих к получению соединений новых типов, могут служить также превращения N-хлорсульфенамидов (V) в хлорангидриды сульфенимидовых кислот (VI) [6] вследствие миграции хлора от азота к сере.



Можно было предположить, что применение этого принципа для N-хлораминоилидов (VII, VIII), получаемых из аминоклидов (III, IV), позволит нам синтезировать хлорангидриды кислот серы новых типов (IX, X), являющихся формальными аналогами сульфохлоридов, в которых атомы кислорода заменены на имино- и метиленовые группы.

Мы изучили реакции хлорирования аминоклидов *трет*-бутилгипохлоритом. Реакция ацикли-

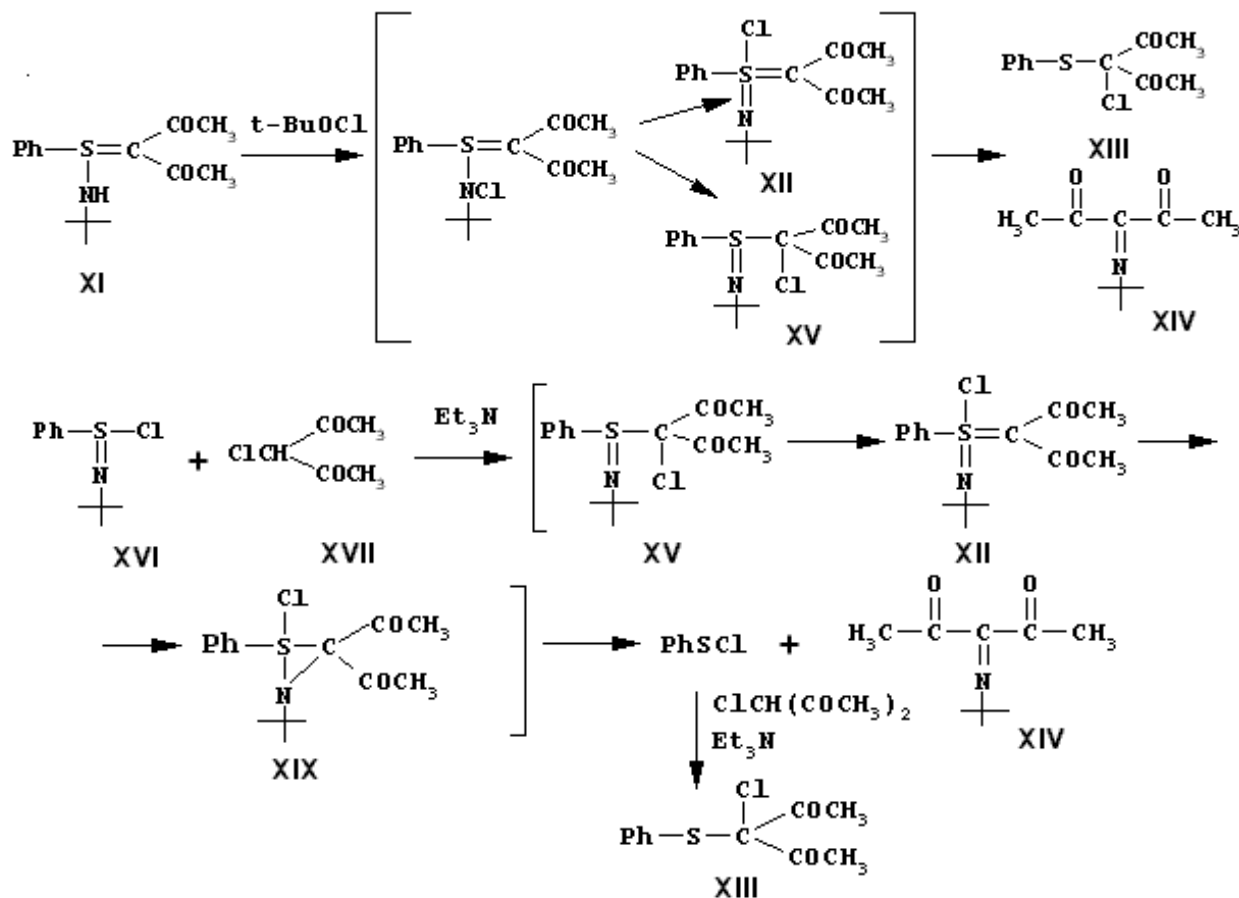


ческого аминоида (XI) с *трет*-бутилгипохлоритом протекает при 0 °С в растворе четыреххлористого углерода, но приводит к образованию не ожидаемого хлорангирида (XII), а смеси продуктов. В этой смеси методом ПМР-спектроскопии мы идентифицировали соединения XIII и XIV, синтез которых будет описан ниже.

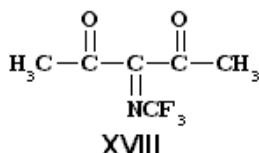
Образование соединения XIII, содержащего связь С–Cl, позволяет предположить, что, по крайней мере, одним из направлений превращения продукта хлорирования ида XI является хлор-

тропная миграция в триаде N–S–C, приводящая к образованию сульфимиона (XV). Для выяснения возможности существования и превращений сульфимиона XV мы изучили реакцию хлорангирида *N*-*трет*-бутил-фенилсульфинимидовой кислоты (XVI) с 3-хлорацетилацетоном (XVII).

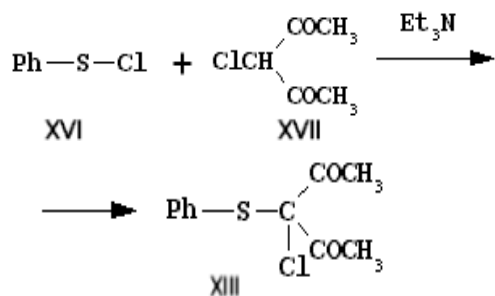
Оказалось, что хлорангидрид (XVI) реагирует с 3-хлорацетилацетоном (XVII) в присутствии триэтиламина с образованием соединений XIII и XIV. Наибольшие выходы этих соединений (по 80 % соответственно) наблюдаются при мольном



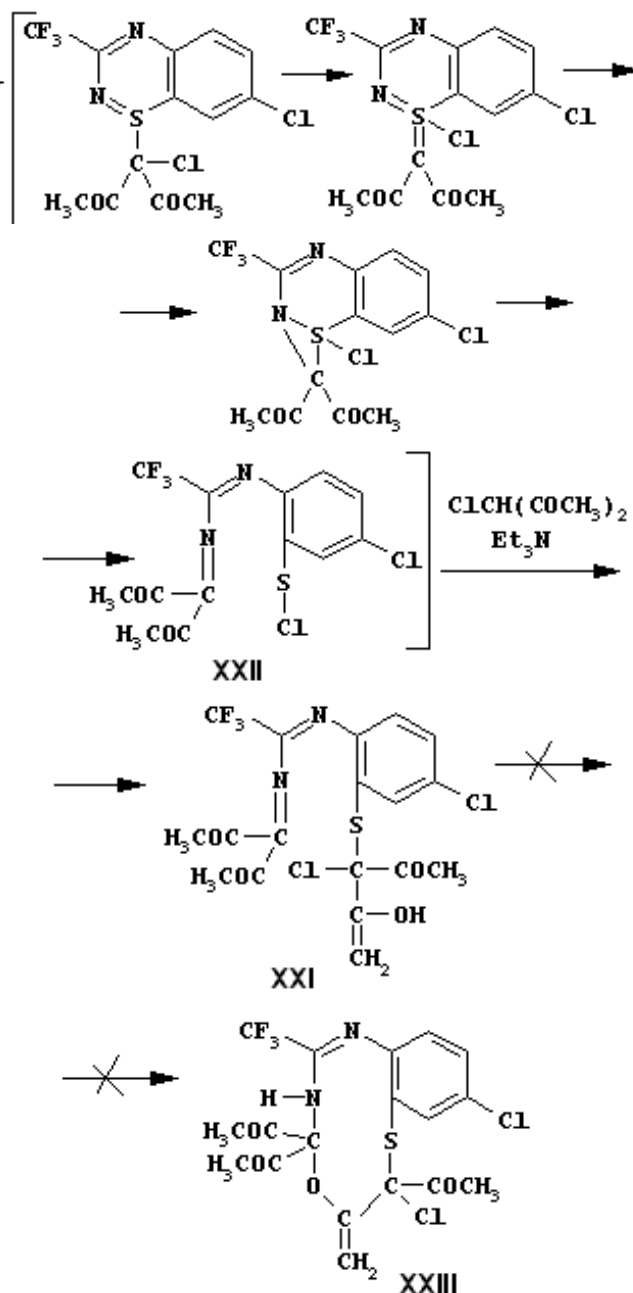
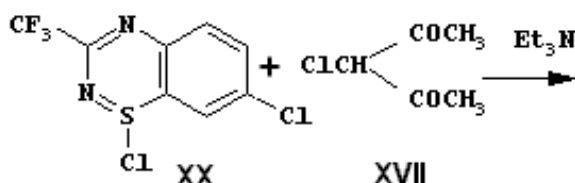
соотношении хлорангидрид (XVI) : 3-хлорацетилацетон (XVII) : триэтиламин, равном 1:2:2. Соединение XIV представляет практически не известный ранее тип N-алкиламещенных 2-иминопроизводных 1,3-дикетон. Известен только один пример соединений этого типа — трифторметилимин диацетилакетона (XVIII), полученный из ацетилацетона и трифторнитрозометана [7]:



Образование соединений XIII и XIV позволило нам предположить, что получающийся в результате реакции хлорангидрида XVI с 3-хлорацетилацетоном XVII сульфилмин XV в результате 1,2-хлоротропного сдвига превращается в хлорангидрид XII. Изомеризация этого соединения в трехчленный циклический интермедиат (XIX) и его последующее разложение приводят к фенилсульфенилхлориду и имину (XIV). Взаимодействие фенилсульфенилхлорида со второй молекулой 3-хлорацетилацетона дает соединение XIII. Оно получено нами также независимым путем из 3-хлорацетилацетона и фенилсульфенилхлорида в присутствии триэтиламина (см. экспериментальную часть, метод Б).



Реакция циклического хлорангидрида (XX) с 3-хлорацетилацетоном, по-видимому, протекает по такой же схеме. В результате образуется соединение XXI, являющееся продуктом реакции сульфенилхлорида (XXII) с второй молекулой 3-хлорацетилацетона. Обращает на себя внимание тот факт, что соединение XXI, в отличие от ими-

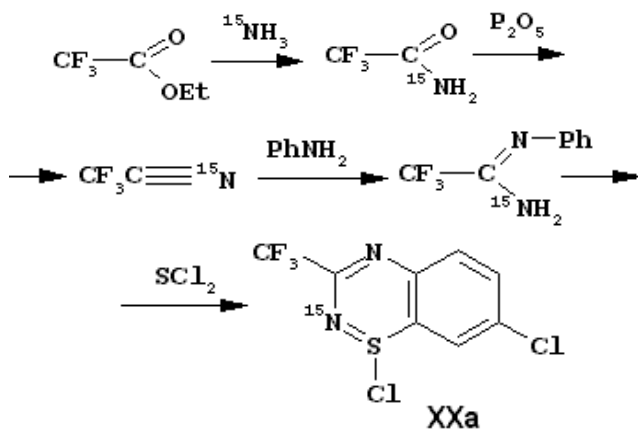


нопроизводного XIV, полностью енолизировано как в растворе дейтерохлороформа, так и в твердом виде. В ИК-спектре соединения XXI, снятом в КВг, наблюдается полоса поглощения ОН-группы при 3385 см<sup>-1</sup>, а спектре ПМР — сигналы протонов группы =CH<sub>2</sub> (см. экспериментальную часть). Причины, вызывающие эту енолизацию, не ясны. Можно было предположить, что образующийся енол циклизуется путем внутримолекулярного присоединения ОН-группы по активированной связи С=N, и соединение XXI имеет стро-

ение цикла XXIII. Полоса при  $3385\text{ см}^{-1}$  в таком случае могла бы соответствовать группе NH.

Для выяснения этого вопроса мы синтезировали соединение XXI а, содержащее изотоп азота  $^{15}\text{N}$ , и показали, что в ИК-спектре этого соединения наблюдается изотопный сдвиг полосы поглощения при  $1720\text{ см}^{-1}$ , характерной для группы C=N. Этот факт однозначно указывает на ациклическое строение соединения XXI.

Соединение XXI а с изотопом  $^{15}\text{N}$  было получено нами из хлорангирида (XX а), синтезированного по приведенной ниже схеме, аналогичной описанной нами ранее [2] для хлорангидрида (XX):



Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  регистрировались на приборе Varian-VXR-300 с рабочими частотами 299.943 и 282.203 МГц соответственно. Растворители — дейтерохлороформ и дейтеробензол. Внутренние стандарты — тетраметилсилан и гексафторбензол ( $-162.9$  м.д. относительно трихлорфторметана). ИК-спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках KBr. Масс-спектры регистрировались на приборе MX-1321 при электронном ударе 70 эВ. Все работы выполнялись в атмосфере аргона и с использованием безводных растворителей.

*А. 3-Хлор-3-фенилтиопентан-2.4-дион (XIII), N-(3-трет-бутилимино) пентан-2.4-дион (XIV).* К раствору 0.002 моль *N*-трет-бутилфенилсульфинимидоилхлорида в 5 мл бензола при  $20^\circ\text{C}$  и перемешивании прибавляли по каплям раствор смеси 0.004 моль 3-хлорацетилацетона и 0.004 моль триэтиламина в 10 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали 12 ч при  $20^\circ\text{C}$ . Осадок отфильтровывали и растворитель упаривали в вакууме 40—45 мм.рт.ст. при  $20^\circ\text{C}$ . К остатку прибавляли 8 мл гексана и перемешивали на магнитной мешалке в течение 20 мин. Гексановый раствор отделяли и упаривали.

*Соединение XIV.* Выход 80 %, желтая жид-

кость, т.кип.  $38^\circ\text{C}/0.06\text{ мм.рт.ст.}$  Спектр ПМР ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.064 с (3H, C(O)Me); 2.011 с (3H, C(O)Me); 1.113 с (9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{CN}=\text{}$ ).

Найдено, %: C 63.78; H 8.75; N 8.34.  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: C 63.88; H 8.93; N 8.28.

Не растворимое в гексане масло фракционировали в вакууме.

*Соединение XIII.* Выход 80 %, желтая жидкость, т.кип.  $95\text{--}97^\circ\text{C}/0.06\text{ мм.рт.ст.}$  Спектр ПМР ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.437–6.908 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1.854 с (6H, C(O)Me).

Найдено, %: C 54.55; H 4.80; Cl 14.80; S 13.34.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClO}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 54.43; H 4.57; Cl 14.61; S 13.21.

*Б. Соединение XIII.* К раствору 0.01 моль *N*-трет-бутилфенилсульфинимидоилхлорида в 20 мл бензола при  $20^\circ\text{C}$  и перемешивании прибавляли по каплям раствор смеси 0.01 моль 3-хлорацетилацетона и 0.01 моль триэтиламина в 35 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали 12 ч при  $20^\circ\text{C}$ . Осадок отфильтровывали и растворитель упаривали в вакууме 40—45 мм.рт.ст. при  $40^\circ\text{C}$ . В остатке желтое масло. Выход 100 %.

*N*-[2-(1-Ацетил-1-хлор-2-гидроксиаллилтио)-4-хлорфенил]-*N'*-(1-ацетил-2-оксо-пропилиден)-2,2,2-трифтор-ацетамидин (XXI). К суспензии 0.01 моль 1.7-дихлор-3-трифторметил-1.2.4-бензотиадиазина в 30 мл диэтилового эфира при  $0^\circ\text{C}$  и при перемешивании прибавляли по каплям раствор смеси 0.02 моль 3-хлорацетилацетона и 0.02 моль триэтиламина в 60 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при  $20^\circ\text{C}$  и хлористоводородную соль триэтиламина отфильтровывали. Фильтрат упаривали в вакууме 15—20 мм.рт.ст при  $20^\circ\text{C}$  и соединение очищали кристаллизацией из гексана. Выход 80 %. Т.пл.  $60\text{--}61^\circ\text{C}$  (гексан).

Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 2.185 с (3H,  $-\text{N}=\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ); 2.229 с (3H, с (3H,  $-\text{N}=\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ); 2.500 с (3H,  $-\text{S}-\text{C}(\text{Cl})-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ); 5.054 д (1H,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ,  $J=2.70$ ); 5.363 д (1H,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ,  $J=2.70$ ); 6.395 шс (1H, OH); 6.811 д (1H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $J=9.00$ ); 7.160 дд (1H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $J_{\text{HC-CH}}=9.00$ ;  $J_{\text{HCCSH}}=2.40$ ); 7.389 д (1H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $J=2.40$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.д.):  $-82.748$  с ( $\text{CF}_3$ ). ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 1700, 3385.

Найдено, %: C 44.93; H 3.25; Cl 14.80; N 5.93; S 6.73.  $M$  (масс-спектрометрически) 483.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 44.73; H 3.13; Cl 14.67; N 5.80; S 6.63.  $M$  483.

РЕЗЮМЕ. Досліджено реакцію хлороангидридів сульфінимідових кислот з 3-хлороацетилацетоном. Сульфіліміни в результаті 1.2-хлоротропного зсуву, певно, пере-

творюються в нестійкі хлороангідриди кислот шести-валентної сірки раніше невідомого типу. Вивчена будова продуктів перетворення цих хлороангідридів.

**SUMMARY.** Reactions of chlorahydrides of sulfimide acids with 3-chloroacetylacetone lead to sulfilimine, which are undergoing in a unknown carler unstable chlorides of S<sup>VI</sup> acids in a result of 1.2-clorotropic shift. The structures of products of these chloranhydrides transformations are studied.

1. Марковский Л.Н., Васильев В.В., Шермолович Ю.Г. и др. // Журн. орган. химии. -1978. -14, № 8. -С. 1659—1664.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

2. Колесник Н.П., Брюховецкая Н.В., Шермолович Ю.Г. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 12. -С. 80—83.
3. Онысько П.П., Ким Т.В., Киселева Е.И., Синица А.Д. // Журн. общ. химии. -1996. -66. -С. 936—941.
4. Rassukana Yu.V., Onisko P.P., Davidova K.O. Sinitza A.D. // Tetrahedron Lett. -2004. -45, № 20. -P. 3899—3902.
5. Gorbatenko V.I., Samarai L.I. // Synthesis. -1980. -№ 2. -P. 85—110.
6. Левченко Е.С., Марковский Л.Н., Шермолович Ю.Г. // Журн. орган. химии. -1996. -32, № 10. -С. 1447—1459.
7. Белоусова С.П., Васильев Н.В., Коломиец А.Ф. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1984. -№ 5. -С. 1198—1199.

Поступила 27.07.2005

УДК 547.825

**В.Д. Дяченко**

## **СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 4,5-транс-2-АЛКИЛТИО-4-АРИЛ-6-ГИДРОКСИ-5-ТЕНОИЛ-6-ТРИФТОРМЕТИЛ-3-ЦИАНО-1,4,5,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИНОВ**

Взаимодействием арилметиленцианотиоацетамидов с 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетоном и алкилгалогенидами синтезированы 4,5-транс-2-алкилтио-4-арил-6-гидрокси-5-теноил-6-трифторметил-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридины.

Органические соединения с фторалкильными заместителями привлекают внимание исследователей в связи с возможностью создания на их основе уникальных лекарственных средств и пестицидов [1]. Ранее нами получены новые представители указанного выше класса органических соединений — 6-трифторметил замещенные пиридин-2-тиолаты N-метилморфолина [2, 3], 3,4-дигидропиридин-2(1H)-селенон [4] и тетрагидропиридин-2-тиолаты N-метилморфолина [5].

Развивая исследования по разработке новых методов синтеза производных пиридинхалькогенонов с трифторметильной группой, мы изучили конденсацию 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона (I) с арилметиленцианотиоацетамидами (II) и алкилгалогенидами (III) в этаноле при 20 °С в присутствии N-метилморфолина. Найдено, что данное взаимодействие, в ходе которого возможно возникновение аддуктов Михаэля (IV) и солей (V), приводит к образованию 4,5-транс-2-алкилтио-4-арил-6-гидрокси-5-теноил-6-трифторметил-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридинов (VI). Применение в этой реакции в качестве растворителя

ДМФА, а в качестве алкилирующего агента 1,2-дибромэтана позволяет получать замещенные 6,7-транс-7-арил-5-гидрокси-6-теноил-5-трифторметил-8-циано-2,3,4,5,6,7-гексагидротиазоло[3,2-а]-пиридины (VII).

Стереоселективность реакции закладывается, по-видимому, на стадии образования аддуктов Михаэля (IV), хемоселективно циклизующихся в замещенные тетрагидропиридин-2-тиолаты N-метилморфолина (V). Алкилирование последних соединениями III и 1,2-дибромэтаном протекает региоселективно с образованием тиоэфиров (VI) и тиазоло[3,2-а]пиридинов (VII) соответственно.

Спектральные характеристики подтверждают строение соединений VI и VII. Характерным для их ПМР-спектров является наличие сигналов протонов C<sup>4</sup>H и C<sup>5</sup>H тетрагидропиридинового ядра в виде дублетов с КССВ <sup>3</sup>J в области 11.60—11.96 м.д. Сравнение этих констант с таковыми для изоструктурных аналогов [5—7] позволило сделать вывод о стереоселективном образовании продуктов VI и VII. Особенностью ПМР-спектров соединений VI является расщепление

© В.Д. Дяченко, 2006