

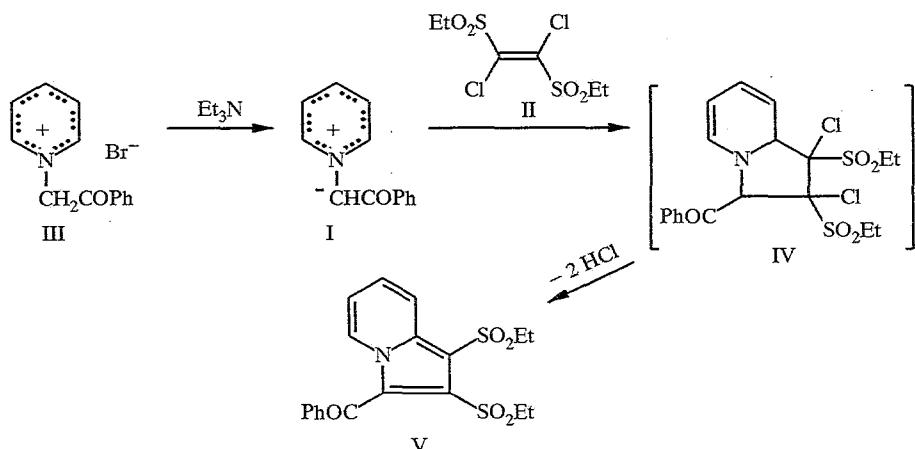
В. Н. Нестеров, Н. Е. Донцова, А. М. Шестопалов,
Ю. Т. Стручков, В. П. Литвинов

СИНТЕЗ,
МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
3-БЕНЗОИЛ-1,2-ДИ(ЭТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИНДОЛИЗИНА

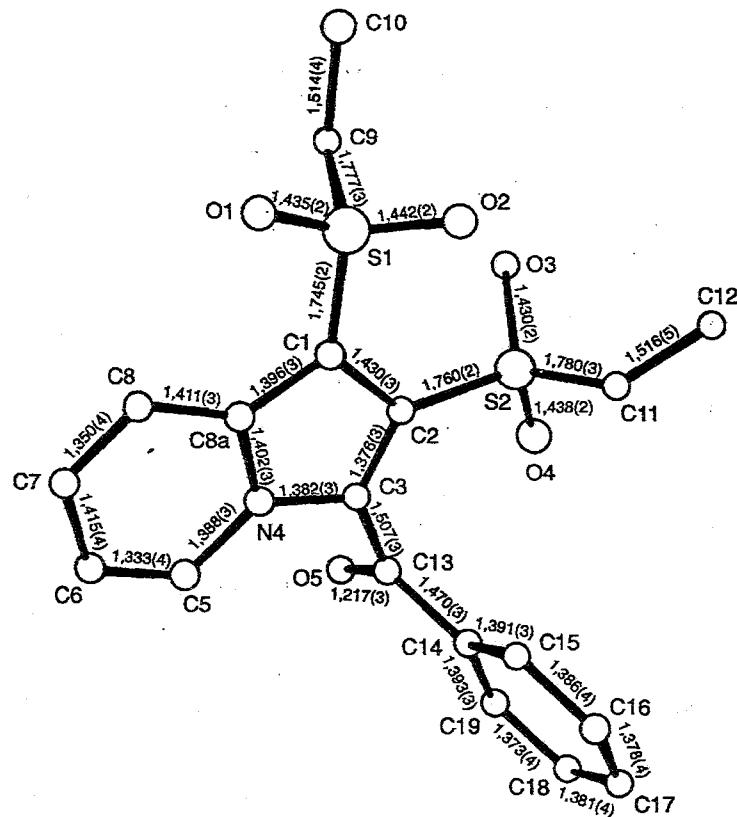
Взаимодействие пиридинийбензоилметилда с (*E*)-1,2-ди(этилсульфонил)-1,2-дихлорэтеном, имеющим четыре нуклеофугных группы, протекает регио- и стереонаправленно по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения и приводит к 3-бензоил-1,2-ди(этилсульфонил)индолизину, строение которого установлено методом РСА. Разворот фенильного заместителя на 72,6° относительно плоскости индолизинового кольца и геометрия этилсульфонильных групп обусловлены стерическими затруднениями из-за укороченных внутримолекулярных невалентных контактов.

При изучении реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения илидов пиридина с электронодефицитными этиленами установлено, что регио- и стереонаправленность этих реакций зависит от строения исходных соединений. Взаимодействие илидов пиридина с этиленами, не содержащими нуклеофугных групп, приводит к образованию тетрагидроиндолизинов [2], а в случае производных этиленов, содержащих нуклеофугные заместители, оно сопровождается реакциями элиминирования, что приводит к ароматической системе индолизина [1].

В настоящей работе изучена реакция полученного из соли 1-фенацилпиридина (III) метилида (I) с (*E*)-1,2-ди(этилсульфонил)-1,2-дихлорэтеном (II), имеющим четыре нуклеофугные группы, и установлена ее региоселективность. Илид I генерировали в реакционной смеси обработкой соли III триэтиламином.



Взаимодействие илида I с дихлорэтеном II, по-видимому, протекает по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения через интермедиат (IV) с последующим дегидрохлорированием и образованием с выходом 85% 3-бензоил-1,2-ди(этилсульфонил)индолизина (V). Известно, что реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения обратимы и часто сопровождаются миграцией функциональных групп [1, 2], поэтому судить об их



Общий вид молекулы индолизина V и длины связей в ней

регионарленности по данным спектроскопии (см. экспериментальную часть) довольно затруднительно. В связи с этим строение продукта V было установлено нами с помощью рентгеноструктурного исследования. Общий вид молекулы V с указанием длин связей показан на рисунке, валентные углы приведены в табл. 1. Геометрические параметры молекулы V имеют соответствующие приведенному строению значения [3].

Индолизиновый фрагмент молекулы соединения V имеет плоское строение (отклонение атомов от средней плоскости не превышает $\pm 0,065 \text{ \AA}$). Стерические затруднения из-за укороченных внутримолекулярных невалентных контактов (табл. 2) не только вызывают разворот заместителя Ph относительно плоскости индолизинового фрагмента на $72,6^\circ$ и оказывают влияние на геометрию этилсульфонильных заместителей (торсионные углы $\text{C}_{(1)}\text{S}_{(1)}\text{C}_{(9)}\text{C}_{(10)}$ и $\text{C}_{(2)}\text{S}_{(2)}\text{C}_{(11)}\text{C}_{(12)}$ равны $-178,5$ и $-164,3^\circ$ соответственно), но и затрудняют сопряжение группы $\text{C}=\text{O}$ с системой индолизина и фенильным циклом (торсионные углы $\text{C}_{(2)}\text{C}_{(3)}\text{C}_{(13)}\text{O}_{(5)}$ $-109,9$ и $\text{O}_{(5)}\text{C}_{(13)}\text{C}_{(14)}\text{C}_{(15)}$ $-170,8^\circ$). Об этом свидетельствуют значения длин связей $\text{C}_{(3)}-\text{C}_{(13)}$ $1,507(3) \text{ \AA}$ и $\text{C}_{(13)}-\text{C}_{(14)}$ $1,470(3) \text{ \AA}$ (стандартная длина связи $\text{C}_{\text{arom}}-\text{C}_{\text{sp}^2}(\text{C}=\text{O})$ $1,480 \text{ \AA}$ [3]).

Наблюданное искажение тетраэдрической конфигурации атомов серы (валентные углы 105,9...117,4(1) и 106,1...118,0(1)° при атомах S₍₁₎ и S₍₂₎ соответственно) обычно для арилсульфонилзамещенных производных [4]. Увеличение валентных углов O₍₁₎S₍₁₎O₍₂₎ и O₍₃₎S₍₂₎O₍₄₎ до 117,4(1) и 118,0(1)° соответственно типично для сульфонильных соединений [5].

В молекуле индолизина V длины связей $Csp2-S$ различны. Так, если длина связи $C(2)-S(2)$ 1,760(2) Å совпадает со стандартным значением ординарной связи $Csp2-S$ 1,763 Å [3], то связь $C(1)-S(1)$ 1,745(2) Å несколько укорочена. Такое различие рассматриваемых связей можно

Таблица 1

Валентные углы ω (град.) в молекуле соединения V

Угол	ω	Угол	ω
O(1)–S(1)–O(2)	117,4(1)	N(4)–C(3)–C(13)	119,5(2)
O(1)–S(1)–C(1)	107,5(1)	C(2)–C(3)–C(13)	132,6(2)
O(2)–S(1)–C(1)	108,4(1)	N(4)–C(5)–C(6)	119,2(2)
O(1)–S(1)–C(9)	107,9(1)	C(5)–C(6)–C(7)	121,2(3)
O(2)–S(1)–C(9)	109,2(1)	C(6)–C(7)–C(8)	120,4(3)
C(1)–S(1)–C(9)	105,9(1)	C(7)–C(8)–C(8a)	119,9(2)
O(3)–S(2)–O(4)	118,0(1)	N(4)–C(8a)–C(1)	106,9(2)
O(3)–S(2)–C(2)	107,5(1)	N(4)–C(8a)–C(8)	117,9(2)
O(4)–S(2)–C(2)	106,1(1)	C(1)–C(8a)–C(8)	135,2(2)
O(3)–S(2)–C(11)	109,3(1)	S(1)–C(9)–C(10)	111,0(2)
O(4)–S(2)–C(11)	109,0(1)	S(2)–C(11)–C(12)	109,7(2)
C(2)–S(2)–C(11)	106,3(1)	O(5)–C(13)–C(3)	117,6(2)
C(3)–N(4)–C(5)	128,7(2)	O(5)–C(13)–C(14)	122,3(2)
C(3)–N(4)–C(8a)	109,9(2)	C(3)–C(13)–C(14)	119,9(2)
C(5)–N(4)–C(8a)	121,4(2)	C(13)–C(14)–C(15)	121,9(2)
S(1)–C(1)–C(2)	128,5(2)	C(13)–C(14)–C(19)	118,9(2)
S(1)–C(1)–C(8a)	124,3(2)	C(15)–C(14)–C(19)	119,1(2)
C(2)–C(1)–C(8a)	107,2(2)	C(14)–C(15)–C(16)	120,1(2)
S(2)–C(2)–C(1)	128,4(2)	C(15)–C(16)–C(17)	119,9(2)
S(2)–C(2)–C(3)	122,7(2)	C(16)–C(17)–C(18)	120,3(2)
C(1)–C(2)–C(3)	108,5(2)	C(17)–C(18)–C(19)	120,1(2)
N(4)–C(3)–C(2)	107,6(2)	C(14)–C(19)–C(18)	120,4(2)

Таблица 2

Укороченные невалентные расстояния в молекуле индолизина V*

Расстояния	d , Å	Расстояния	d , Å
S(1)…C(8)	3,410(2)	O(3)…C(9)	3,136(3)
S(2)…C(13)	3,368(2)	O(3)…C(12)	2,991(3)
O(1)…C(8)	2,986(3)	O(4)…C(3)	2,915(3)
O(1)…C(8a)	2,989(3)	O(4)…C(13)	2,818(3)
O(1)…C(10)	3,156(3)	O(4)…C(14)	3,074(3)
O(1)…H(8)	2,39(5)	O(5)…N(4)	3,000(3)
O(2)…C(2)	3,205(3)	O(5)…C(5)	3,185(3)
O(2)…C(10)	3,140(3)	O(5)…C(19)	2,806(3)
O(2)…C(11)	3,193(3)	C(3)…C(15)	2,964(4)
O(3)…C(1)	3,185(3)	C(5)…C(13)	3,001(4)

* Суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов S и C 3,50 Å, O и C 3,22 Å, O и H 2,72 Å, O и N 3,07 Å; удвоенный ван-дер-ваальсов радиус атома C 3,40 Å [7].

объяснить различной степенью участия сульфонильных групп в сопряжении с π -системой индолизинового цикла, которое, вероятно, зависит от величины отклонения атомов серы от указанной плоскости. Действительно, атом S(1) лежит строго в плоскости гетероцикла (отклонение не превышает $\pm 0,025$ Å), тогда как атом S(2) выходит из этой плоскости на 0,173 Å. Более значительное отклонение атома S(2), по-видимому, обусловлено укороченными внутримолекулярными невалентными контактами (табл. 2) со стороны как соседней этилсульфонильной группы, так и бензоильного заместителя.

Представляет интерес внутримолекулярный невалентный контакт $O_{(1)}\cdots H_{(8)}$ (2,39(5) Å), который, согласно данным работы [6], можно рассматривать как водородную связь типа $O\cdots H-C$ с довольно обычными геометрическими параметрами $O_{(1)}\cdots C_{(8)}$ 2,986(3), $C_{(8)}-H_{(8)}$ 0,91(5) Å, углы $S_{(1)}-O_{(1)}\cdots H_{(8)}$ 108 и $C_{(8)}-H_{(8)}\cdots O_{(1)}$ 123°.

Таблица 3

Координаты атомов ($\times 10^4$; для $H \times 10^3$) молекулы соединения V

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
$S_{(1)}$	2538(1)	781(1)	8839(1)
$S_{(2)}$	3881(1)	1031(1)	12503(1)
$O_{(1)}$	2606(2)	730(1)	7310(2)
$O_{(2)}$	2531(2)	222(1)	9655(2)
$O_{(3)}$	2327(2)	1084(1)	12336(2)
$O_{(4)}$	4622(2)	1366(1)	13650(2)
$O_{(5)}$	6598(3)	2525(1)	12258(2)
$N_{(4)}$	5946(2)	1859(1)	9490(2)
$C_{(1)}$	4030(2)	1219(1)	9463(2)
$C_{(2)}$	4608(2)	1294(1)	10906(2)
$C_{(3)}$	5779(2)	1687(1)	10896(2)
$C_{(5)}$	6982(3)	2246(1)	8948(3)
$C_{(6)}$	6966(4)	2347(1)	7539(3)
$C_{(7)}$	5910(3)	2068(1)	6591(3)
$C_{(8)}$	4897(3)	1690(1)	7101(2)
$C_{(8a)}$	4886(2)	1572(1)	8587(2)
$C_{(9)}$	962(3)	1216(1)	9199(3)
$C_{(10)}$	-421(3)	875(2)	8738(4)
$C_{(11)}$	4365(3)	246(1)	12658(3)
$C_{(12)}$	3446(4)	-60(2)	13756(4)
$C_{(13)}$	6721(3)	1978(1)	12079(3)
$C_{(14)}$	7800(2)	1608(1)	12915(2)
$C_{(15)}$	8077(3)	1002(1)	12571(3)
$C_{(16)}$	9107(3)	670(1)	13382(3)
$C_{(17)}$	9868(3)	942(1)	14524(3)
$C_{(18)}$	9604(3)	1544(1)	14867(3)
$C_{(19)}$	8586(3)	1876(1)	14067(3)
$H_{(5)}$	760(3)	242(1)	966(3)
$H_{(6)}$	760(3)	258(1)	720(3)
$H_{(7)}$	591(3)	218(1)	557(3)
$H_{(8)}$	419(3)	151(1)	652(3)
$H_{(91)}$	108(3)	159(1)	865(3)
$H_{(92)}$	104(3)	130(1)	1017(3)
$H_{(101)}$	-129(4)	113(2)	903(4)
$H_{(102)}$	-42(4)	80(2)	772(5)
$H_{(103)}$	-44(3)	52(2)	931(3)
$H_{(111)}$	420(3)	10(1)	1175(3)
$H_{(112)}$	544(3)	25(1)	1288(3)
$H_{(121)}$	356(4)	19(2)	1464(4)
$H_{(122)}$	380(4)	-45(2)	1393(4)
$H_{(123)}$	239(4)	-7(2)	1343(3)
$H_{(15)}$	757(3)	82(1)	1180(3)
$H_{(16)}$	929(3)	24(1)	1314(3)
$H_{(17)}$	1058(3)	71(1)	1507(3)
$H_{(18)}$	840(3)	228(1)	1429(1)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрометре Specord M-80 в таблетках КВг, спектры ПМР — на приборе Jeol FX-90 Q в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС.

Рентгеноструктурное исследование соединения V. Кристаллы соединения V моноклинные, при 20°C $a = 9,169(2)$, $b = 21,901(3)$, $c = 9,329(4)$ Å, $\beta = 92,98(2)^\circ$, $V = 1871(2)$ Å 3 , $d_{\text{выч}} = 1,440$ г/см 3 , $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/n$. Параметры ячейки и интенсивности 3624 независимых отражений измерены на 4-кружном автоматическом дифрактометре Siemens P3/PC $\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, до $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$. Структура расшифрована прямым методом по программам SHELXTL и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов по 3283 отражениям с $I > 3\sigma$ (σ). Все атомы водорода объективно выявлены разностным синтезом и включены в уточнение в изотропном приближении. Окончательные значения факторов расходимости R 0,036 и R_w 0,036. Все расчеты проведены по программам SHELXTL PLUS (версия PC) [8]. Координаты атомов даны в табл. 3 (данные о тепловых параметрах атомов могут быть получены у авторов).

3-Бензоил-1,2-ди(этилсульфонил)индолизин (V). К смеси 1,2 г (4 ммоль) бромида 1-фенацилпирдиния III и 1,2 г (4 ммоль) производного этена II в 20 мл спирта добавляют 1,7 мл (8 ммоль) Et_3N и реакционную массу выдерживают при 20°C в течение 0,5 ч. Остаток после удаления спирта растворяют в хлороформе, раствор промывают водой и сушат MgSO_4 . Хлороформ удаляют, остаток растирают со спиртом, осадок продукта отфильтровывают. Получают 1,0 г (81,6%) соединения V. $T_{\text{пл}}$ 161...162 °C (из хлороформа). ИК спектр: 1148, 1156, 1308, 1316 (SO₂), 1654 см $^{-1}$ (CO). Спектр ПМР: 1,25 (3H, т, CH₃), 1,35 (3H, т, CH₃), 3,60 (4H, к, 2CH₂), 6,78...7,85 (8H, м, Ph, 6-H, 7-H, 8-H), 8,40 м. д. (1H, д, 5-H). Найдено, %: C 42,00, H 6,02, N 5,05, S 21,03. C₁₉H₁₉NS₂O₅. Вычислено, %: C 41,97, H 6,27, N 4,58, S 20, 99.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 94-03-08338).

С ПИС О К Л И Т Е Р А Т У РЫ

1. Tominaga Y., Shiroshita Y., Hosomi A. // Heterocycles. — 1988. — Vol. 27. — P. 2251.
2. Tsuge O., Kanemasa S., Takenaka S. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1985. — Vol. 58. — P. 3320.
3. Allen F. H., Kennard O., Watson D. J., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — P1.
4. O' Connell A. M., Maslen E. N. // Acta crystallogr. — 1967. — Vol. 22. — P. 134.
5. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. — М.: Мир, 1975. — 278 с.
6. Berkovitch-Yellin Z., Leiserowitz L. // Acta crystallogr. — 1984. — Vol. B40. — P. 159.
7. Bondi A. // J. Phys. Chem. — 1966. — Vol. 70. — P. 3006.
8. Robinson W., Sheldrick G. M. // Crystallographic Computing-techniques and new technologies. — Oxford: Oxford Univ. Press, 1988. — P. 366.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва 117813

Поступило в редакцию 05.05.96

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 117913