

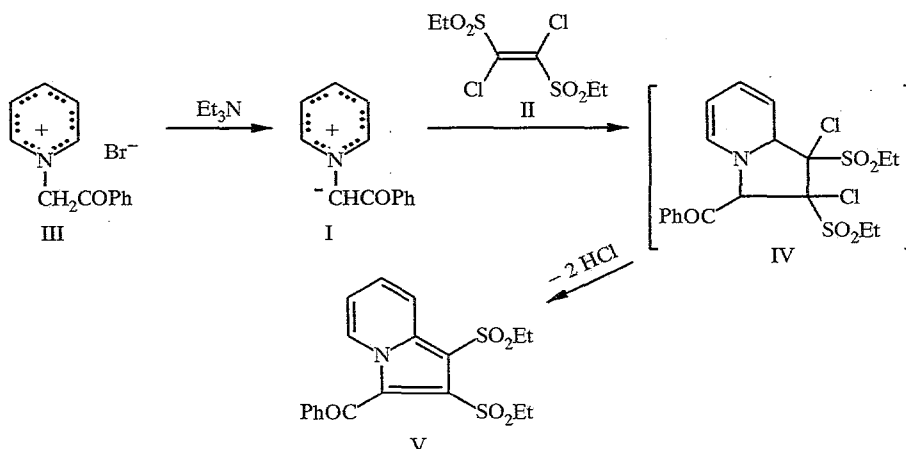
В. Н. Нестеров, Н. Е. Донцова, А. М. Шестопапов,
Ю. Т. Стручков, В. П. Литвинов

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

Взаимодействие пиридинийбензоилметилида с (*E*)-1,2-ди(этилсульфонил)-1,2-дихлорэтенем, 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 пиридиния с электронодефицитными этиленами установлено, что регио- и стереонаправленность этих реакций зависит от строения исходных соединений. Взаимодействие илидов пиридиния 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-фенацилпиридиния (III) метилида (I) с (*E*)-1,2-ди(этилсульфонил)-1,2-дихлорэтенем (II), имеющим четыре нуклеофугные группы, и установлена ее региоселективность. Илид I генерировали в реакционной смеси обработкой соли III триэтиламином.



Взаимодействие илида I с дихлорэтенем 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



Индолизиновый фрагмент молекулы соединения V имеет плоское строение (отклонение атомов от средней плоскости не превышает $\pm 0,065$ Å). 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 $C_{(1)}S_{(1)}C_{(9)}C_{(10)}$ и $C_{(2)}S_{(2)}C_{(11)}C_{(12)}$ равны $-178,5$ и $-164,3^\circ$ соответственно), но и затрудняют сопряжение группы $C=O$ с системой индолизина и фенильным циклом (торсионные углы $C_{(2)}C_{(3)}C_{(13)}O_{(5)}$ $-109,9$ и $O_{(5)}C_{(13)}C_{(14)}C_{(15)}$ $-170,8^\circ$). Об этом свидетельствуют значения длин связей $C_{(3)}-C_{(13)}$ $1,507(3)$ Å и $C_{(13)}-C_{(14)}$ $1,470(3)$ Å (стандартная длина связи $C_{аром}-C_{sp^2}$ ($C=O$) $1,480$ Å [3]).

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

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

Таблица 3

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

Атом	x	y	z
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 KBr, спектры ПМР — на приборе Jeol FX-90 Q в CDCl₃, 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, $\beta = 92,98(2)^\circ$, $V = 1871(2)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,440$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа P2₁/n. Параметры ячейки и интенсивности 3624 независимых отражений измерены на 4-кружном автоматическом дифрактометре Siemens R3/PC (МоК α , 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 $I > 3\sigma(I)$. 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) бромид 1-фенацилпиридиния III и 1,2 г (4 ммоль) производного этена II в 20 мл спирта добавляют 1,7 мл (8 ммоль) Et₃N и реакционную массу выдерживают при 20 °C в течение 0,5 ч. Остаток после удаления спирта растворяют в хлороформе, раствор промывают водой и сушат MgSO₄. Хлороформ удаляют, остаток растирают со спиртом, осадок продукта отфильтровывают. Получают 1,0 г (81,6%) соединения V. $T_{\text{пл}} 161\text{--}162$ °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).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tominaga Y., Shiroshita Y., Hosomi A. // Heterocycles. — 1988. — Vol. 27. — P. 2251.
2. Tsuce 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. — P. 1.
4. O'Connell A. M., Maslen E. N. // Acta crystallogr. — 1967. — Vol. 22. — P. 134.
5. Гиллеспі 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