

Посвящается академику М. Г. Воронкову в связи с его 90-летием

Н. А. Недоля\*, О. А. Тарасова, О. Г. Волостных,  
А. И. Албанов, Б. А. Трофимов

**РЕАКЦИИ 2-АЗА-1,3,5-ТРИЕНОВ СО СВЕРХОСНОВАНИЯМИ:  
КОНКУРЕНЦИЯ МЕЖДУ ОБРАЗОВАНИЕМ  
ТИАЗОЛОВ И АЗЕПИНОВ**

На примере 1-(аллилсульфанил)-*N*-(1-метилэтилиден)-2-метоксибута-1,3-диен-1-амина, полученного из  $\alpha$ -литиированного метоксиаллена, изопрропилизотиоцианата и аллилбромиды, обнаружено конкурентное образование 4,4-диметил-2-(1-метоксипроп-2-енил)-5-этилиден-4,5-дигидро-1,3-тиазола и 2-метил-6-метокси-3*H*-азепина под действием системы *t*-BuOK–ТГФ–ДМСО.

**Ключевые слова:** азатриены, 3*H*-азепины, дигидротиазолы, изотиоцианаты, метоксиаллен, гетероциклизация, депротонирование, сверхоснования.

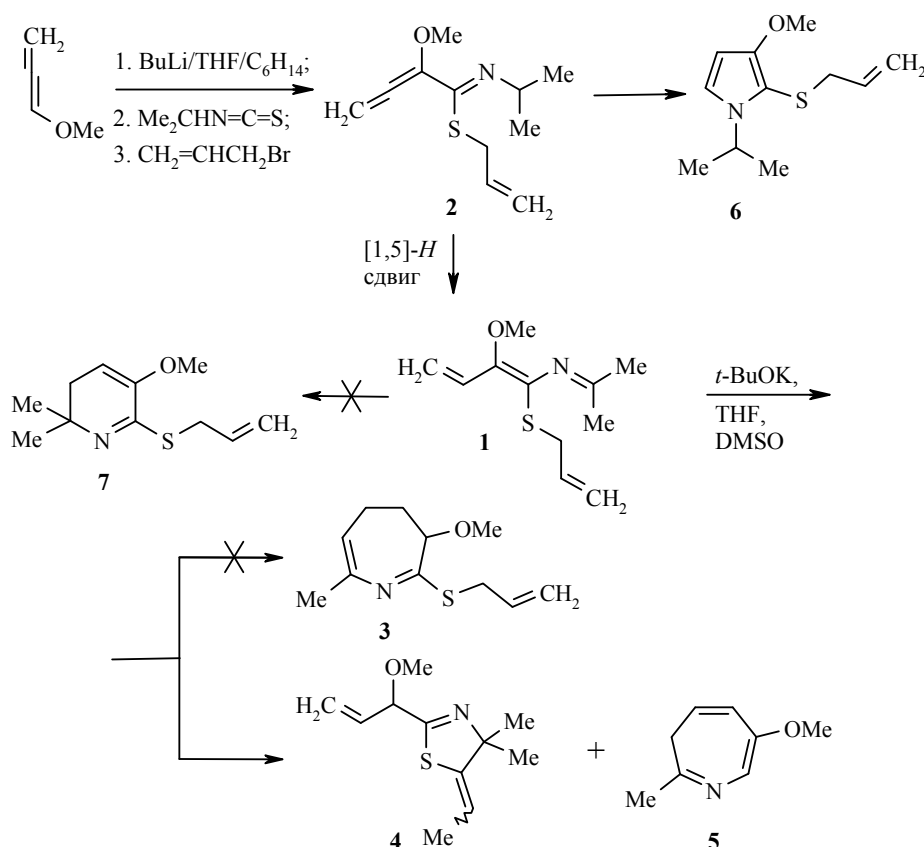
Азепиновый цикл входит в состав широкого ряда биологически и фармакологически важных продуктов природного и синтетического происхождения, многие из которых нашли применение в медицинской практике в качестве уникальных лекарственных препаратов для лечения депрессивных состояний различной этиологии и степени тяжести, психических нарушений, вегетативно-функциональных синдромов, неврозов органов и т. п. [1–4]. Кроме того, соединения этого класса используют в качестве ценных синтетических интермедиатов [1–6], лигандов [7, 8], органических катализаторов [9, 10] и др. Отсюда – повышенный интерес синтетиков к разработке новых простых и удобных способов конструирования и функционализации азепинового кольца.

Недавно нами показано [11, 12], что 2-алкокси-1-(метилсульфанил)-*N*-(1-метилэтилиден)бута-1,3-диен-1-амины (2-аза-1,3,5-триены) при обработке *трет*-бутоксидом калия (1.2–1.5 экв.) в ТГФ–ДМСО превращаются в ранее недоступные 6-алкокси-2-метил-3*H*-азепины и 3-алкокси-7-метил-2-(метилсульфанил)-4,5-дигидро-3*H*-азепины, соотношение которых зависит от строения алкоксизаместителя.

С целью изучения и расширения синтетического потенциала найденного подхода к семичленным азаетероциклам, а также синтеза дигидроазепинов с реакционноспособными и фармакофорными аллилсульфанильными заместителями мы ввели в обсуждаемую реакцию 1-(аллилсульфанил)-*N*-(1-метилэтилиден)-2-метоксибута-1,3-диен-1-амин (**1**), синтезированный из метоксиаллена, изопрропилизотиоцианата и аллилбромиды с последующей изомеризацией 1-аза-1,3,4-триена **2** (схема 1). Однако попытка получить аналогичным путём *S*-аллилзамещённый 4,5-дигидро-3*H*-азепин **3** из соединения **1** привела к неожиданному результату. Оказалось, что под действием *t*-BuOK из 2-аза-1,3,5-триена **1** вместо ожидаемого 4,5-дигидро-3*H*-азепина **3** образуется продукт, который был

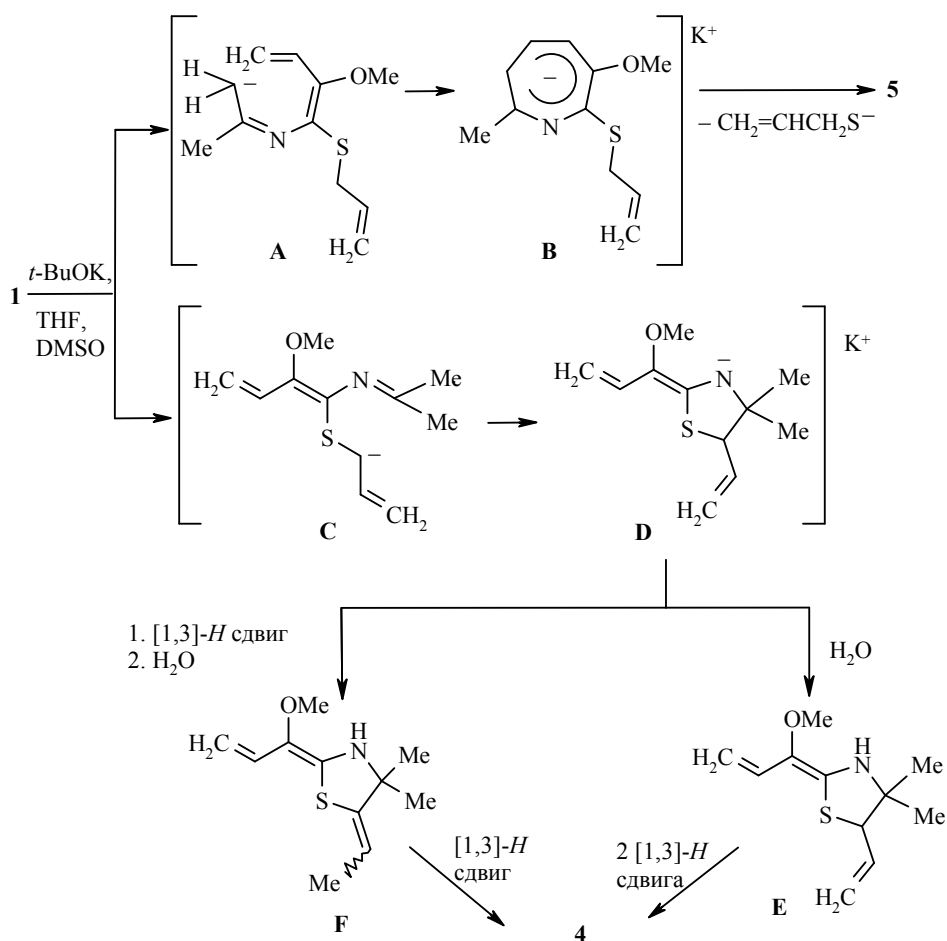
идентифицирован (на основании данных ЯМР и 2D экспериментов) как ранее неизвестный 4,4-диметил-2-(1-метоксипроп-2-енил)-5-этилиден-4,5-дигидро-1,3-тиазол (**4**) (выход ~18%). В спектрах ЯМР продуктов реакции наблюдались также сигналы 3*H*-азепина **5** (выход ~7%), полученного нами ранее [11], и пиррола **6** (выход ~13%). Конверсия 2-аза-1,3,5-триена **1** – количественная (по данным ЯМР <sup>1</sup>H). В этой стадии исследований не удалось установить, какие ещё продукты образуются в этой реакции и сколько их. Как мы наблюдали раньше [11, 12], часть исходного 2-аза-1,3,5-триена и/или генерируемых из него (под действием *t*-BuOK) линейных и циклических анионов подвергаются осмолению и разложению.

Схема 1



Такой результат обусловлен тем, что при обработке 2-аза-1,3,5-триена **1** (~84% в смеси с пирролом **6** и следами изотиоцианата) сверхоснованием депротонированию подвергается не только метильная группа азометиновой части молекулы, но и сульфанилметиленовый фрагмент, активированный винильной группой (схема 2).

Депротонирование по азометиновому фрагменту, сопровождающееся [1,7]-электроциклизацией карбаниона **A** в азациклогептадиенил-анион **B** и элиминированием аллилсульфид-аниона, ведёт к 3*H*-азепину **5** (схема 2). Конкуренентное депротонирование аллилсульфанильного заместителя завершается образованием полифункционального дигидротиазола **4**. Реакция, наиболее вероятно, протекает через интермедиаты **C**, **D**, **E** или **C**, **D**, **F** (схема 2).



Присутствие пиррола **6** среди продуктов реакции обусловлено конкурентной гетероциклизацией 1-аза-1,3,4-триена **2**, протекающей при его изомеризации в 2-аза-1,3,5-триен **1** (схема 1). В то же время 2,3-дигидропиридин **7** (схема 1), образования которого также можно было ожидать на основании ранее полученных данных [13–16], в этом случае не идентифицирован. Гетероциклизация метилсульфанилзамещённых метоксиазатриенов с образованием пирролов и 2,3-дигидропиридинов обычно протекает легко и количественно даже при пониженной температуре [13].

Следует отметить, что участие аллилсульфанильной группы в процессе депротонирования 2-аза-1,3,5-триена **1** в исследованных условиях не прогнозировалось, поскольку аллилсульфиды обычно металлируют  $\text{BuLi}$  [17, 18] или амидами лития [19]. Данных об использовании  $t\text{-BuOK}$  для этой цели в литературе нет. Характерной для аллилсульфидов основнокаталитической [20], в том числе катализируемой  $t\text{-BuOK}$  [21], изомеризации в пропенилсульфиды не наблюдалось, хотя она также имеет карбанионную природу [22]. Возможно, в этом случае скорость внутримолекулярной циклизации аллилсульфидного карбаниона (схема 2, интермедиат **C**) по иминной функции существенно превышает скорость его изомеризации. Хотя это предположение не объясняет отсутствие аллил–пропенильной изомеризации в пирроле **6**, который также подвергался воздействию

сверхоснования (в смеси с 2-аза-1,3,5-триеном **1**) и в структуре которого нет альтернативного реакционного центра. Очевидно, основная причина кроется в низкой температуре и непродолжительности реакции.

Таким образом, обнаруженная нами реакция конкурентного мягкого депротонирования 1-аллилсульфанилзамещённых 2-аза-1,3,5-триенов под действием системы *t*-BuOK–ТГФ–ДМСО не только существенно расширяет и углубляет фундаментальные знания о реакциях металлирования полиненасыщенных систем, но и вполне очевидно может стать основой нового общего подхода к синтезу функционально замещённых тиазолов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрофотометре Bruker Vertex 70 в тонком слое. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на приборе Bruker DPX-400 (400 и 100 МГц соответственно); гомо- и гетероядерные корреляции (COSY, NOESY ( $t_m = 0.6$  с), HSQC, HMBC) проведены на приборе Bruker AV-400, в растворе  $\text{CDCl}_3$ , рабочая частота  $^{15}\text{N}$  – 40.6 МГц, внутренний стандарт – ГМДС ( $\delta$  0.05 м. д.) и  $\text{MeNO}_2$  ( $\delta$  0.00 м. д.). Масс-спектры (ЭУ, 70 эВ) получены на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP5050A.

ТГФ очищали диспергированным KOH (~50 г/л), кипячением и перегонкой над Na в присутствии бензофенона в атмосфере аргона. Диметилсульфоксид абсолютировали перегонкой с *t*-BuOK. Метоксиаллен и изопропилизотиоцианат получали по методикам [23] и [24] соответственно. Бутиллитий (~2.5 М раствор в гексане) и другие использованные реагенты и растворители – коммерческие.

**1-(Аллилсульфанил)-*N*-(1-метилэтилиден)-2-метоксибута-1,3-диен-1-амин (1).** К раствору 55 ммоль BuLi в 22 мл гексана и 50 мл ТГФ при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона при  $-90$  °С добавляют 5.16 г (74 ммоль) метоксиаллена. Перемешивают 10 мин, поддерживая температуру реакционной смеси от  $-55$  до  $-52$  °С, затем охлаждают до  $-85$  °С и одной порцией добавляют смесь 5.06 г (50 ммоль) изопропилизотиоцианата и 5 мл ТГФ. Перемешивают 20 мин при приблизительно  $-30$  °С, охлаждают до  $-80$  °С и добавляют 7.89 г (65 ммоль) аллилбромид. Убирают охлаждающую баню, перемешивают в течение 30 мин до повышения температуры до  $18$  °С, снова охлаждают до  $-80$  °С, добавляют 60 мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , интенсивно перемешивают и отделяют органический слой. Продукты из водной фракции экстрагируют диэтиловым эфиром (3×30 мл), экстракты промывают водой, сушат над безводным  $\text{MgSO}_4$ , растворитель удаляют на роторном испарителе. В остатке получают 9.22 г (87%) аллил-*N*-изопропил-2-метоксибута-2,3-диенимидотиоата (**2**) (смесь *син*- и *анти*-изомеров); рыжевато-коричневая жидкость, содержание основного вещества 95% (данные ЯМР  $^1\text{H}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1947 ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): *основной изомер* – 1.18 (6H, д,  $^3J = 6.3$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.50 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.55 (2H, м,  $\text{SCH}_2$ ); 4.02 (1H, септет,  $^3J = 6.3$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 5.08 (1H, д, к,  $^3J_{\text{цис}} = 10.1$ ,  $^2J_{\text{гем}} = 1.2$ ,  $^4J = 1.2$ ) и 5.15 (1H, д, д, т,  $^3J_{\text{транс}} = 16.8$ ,  $^2J_{\text{гем}} = 1.2$ ,  $^4J = 1.4$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 5.73 (2H, с,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$ ); 5.83 (1H, д, д, т,  $^3J_{\text{транс}} = 16.8$ ,  $^3J_{\text{цис}} = 10.1$ ,  $^3J = 7.1$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); *минорный изомер* – 1.11 (6H, д,  $^3J = 6.3$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.43 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.55 (2H, м,  $\text{SCH}_2$ ); 3.98 (1H, септет,  $^3J = 6.3$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 5.03 (1H, д, д, т,  $^3J_{\text{цис}} = 10.0$ ,  $^2J_{\text{гем}} = 1.3$ ,  $^4J = 0.8$ ) и 5.18 (1H, д, д, т,  $^3J_{\text{транс}} = 17.0$ ,  $^2J_{\text{гем}} = 1.3$ ,  $^4J = 1.5$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 5.65 (2H, с,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$ ); 5.85 (1H, д, д, т,  $^3J_{\text{транс}} = 17.0$ ,  $^3J_{\text{цис}} = 10.0$ ,  $^3J = 7.1$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); соотношение изомеров ~62:38. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: *основной изомер* – 22.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 35.8 ( $\text{SCH}_2$ ); 54.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 56.4 ( $\text{OCH}_3$ ); 92.9 ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$ ); 117.6 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 133.8 ( $=\text{C}-\text{O}$ ); 134.4 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 153.7 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 200.9 ( $=\text{C}=\text{}$ ); *минорный изомер* – 24.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 32.8 ( $\text{SCH}_2$ ); 53.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 55.9 ( $\text{OCH}_3$ ); 93.4 ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$ ); 117.0 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 132.7 ( $=\text{C}-\text{O}$ ); 133.5 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 152.3 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 198.4

(=C=). Для корректного отнесения сигналов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  был использован метод гетероядерной двумерной корреляции НМВС.

Изомеризацию 1-аза-1,3,4-триена **2** в 2-аза-1,3,5-триен **1** осуществляют вращением образца (9.0 г, 43 ммоль) при пониженном давлении на роторном испарителе при 57–60 °С (температура бани) в течение 10 мин с последующим вакуумированием при 50–55 °С (1 мм рт. ст.) в течение 5–7 мин. В остатке получают 8.75 г коричневой подвижной жидкости, содержащей ~84% 2-аза-1,3,5-триена **1**, ~13% пиррола **6** и ~3% изотиоцианата (данные ЯМР  $^1\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  2-аза-1,3,5-триена **1**,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.86 (3H, с) и 2.14 (3H, с,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.25 (2H, д. д.,  $^3J = 7.5$ ,  $^4J = 1.1$ ,  $\text{SCH}_2$ ); 3.63 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 4.92 (1H, д. д.,  $^3J_{\text{цис}} = 10.9$ ,  $^2J_{\text{геи}} = 1.9$ ) и 5.21 (1H, д. д.,  $^3J_{\text{транс}} = 17.2$ ,  $^2J_{\text{геи}} = 1.9$ ,  $\text{CH}_2 = \text{винил}$ ); 5.04 (1H, д. д. т.,  $^3J_{\text{цис}} = 10.0$ ,  $^2J_{\text{геи}} = 1.6$ ,  $^4J = 1.1$ ) и 5.14 (1H, д. д. т.,  $^3J_{\text{транс}} = 17.0$ ,  $^2J_{\text{геи}} = 1.6$ ,  $^4J = 1.1$ ,  $\text{CH}_2 = \text{аллил}$ ); 5.81 (1H, д. д. т.,  $^3J_{\text{транс}} = 17.0$ ,  $^3J_{\text{цис}} = 10.0$ ,  $^3J = 7.5$ ,  $\text{CH} = \text{аллил}$ ); 5.88 (1H, д. д.,  $^3J_{\text{транс}} = 17.2$ ,  $^3J_{\text{цис}} = 10.9$ ,  $\text{CH} = \text{винил}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 21.5 и 27.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 32.7 ( $\text{SCH}_2$ ); 58.5 ( $\text{OCH}_3$ ); 110.3 ( $\text{CH}_2 = \text{винил}$ ); 116.8 ( $\text{CH}_2 = \text{аллил}$ ); 126.4 ( $\text{CH} = \text{винил}$ ); 133.3 (=C–S); 134.6 ( $\text{CH} = \text{аллил}$ ); 138.8 (=C–O); 173.7 (C=N). Для корректного отнесения сигналов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  был использован метод гетероядерной двумерной корреляции НМВС.

Выделение (в индивидуальном виде) и/или дополнительная очистка азатриенов **1** и **2** традиционными методами не представляется возможным. При нагревании (при перегонке и при попытке записать масс-спектры) 2-аза-1,3,5-триен **1** циклизуется в 2,3-дигидропиридин **7**, а 1-аза-1,3,4-триен **2** – в пиррол **6** и 2,3-дигидропиридин **7**. При разделении колоночной хроматографией оба азатриена разлагаются. Поэтому в реакцию с *t*-BuOK берут неочищенный азатриен **1**.

**Депротонирование 2-аза-1,3,5-триена **1** трет-бутоксидом калия.** К охлаждённому до –65 °С раствору 8.67 г смеси продуктов, содержащей ~84% (~7.3 г, 34.6 ммоль) 2-аза-1,3,5-триена **1**, в 50 мл ТГФ последовательно добавляют смесь 12 мл ДМСО и 12 мл ТГФ и 5.52 г (49 ммоль) *t*-BuOK (при –60 °С). Перемешивают 30 мин, поддерживая температуру реакционной смеси от –34 до –29 °С, затем охлаждают до –60 °С и добавляют 50 мл воды. После разделения слоёв продукты из водной фракции экстрагируют диэтиловым эфиром (4×50 мл), объединённую органическую фракцию 2 раза промывают ~5% раствором KOH (для удаления следов аллилгидросульфида) и 2 раза водой, сушат над безводным  $\text{MgSO}_4$ . Растворители удаляют при пониженном давлении при 20 °С. В остатке получают 7.8 г тёмно-коричневой подвижной жидкости, из которой колоночной хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при последовательном элюировании петролейным эфиром (т. кип. 40–70 °С) и смесью петролейный эфир –  $\text{Et}_2\text{O}$ , 10:1, выделяют 2 фракции. I фракция: 4.78 г, содержание тиазола **4** ~28% (1.34 г), пиррола **6** ~18%, остальное – неидентифицированные соединения (данные ЯМР  $^1\text{H}$ ); II фракция: 0.79 г, содержание 3*H*-азепина **5** ~40% (0.32 г), остальное – неидентифицированные примеси. I фракцию (раствор в 50 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ ) обрабатывают ~3.7% раствором соляной кислоты (5×10 мл), отделяют органический слой, из которого выделяют 1.68 г веществ с содержанием пиррола **6** ~58% (данные ЯМР  $^1\text{H}$ ). Кислые водные слои (каждый отдельно) нейтрализуют ~20% водным раствором KOH, обрабатывают диэтиловым эфиром (3×5 мл), промывают водой, сушат над безводным  $\text{MgSO}_4$ . Три из пяти фракций (2.25 г) содержали тиазол **4** (от 13 до 79%), две фракции (0.41 г) – неидентифицированные продукты. Чистый тиазол **4** (0.60 г) выделяют из наиболее обогащённой им фракции (79% в 1.32 г) колоночной хроматографией ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , петролейный эфир, смесь петролейный эфир –  $\text{Et}_2\text{O}$ , 10:1, 5:1). Аналогично выделяют пиррол **6** из обогащённой им фракции (58% в 1.68 г). Этот пиррол может быть получен селективно внутримолекулярной циклизацией 1-аза-1,3,4-триена **2** в присутствии CuBr или CuI [13, 15]. 3*H*-Азепин **5** дополнительно не очищают, поскольку он был получен ранее с выходом 38% [11].

**4,4-Диметил-2-(1-метоксипроп-2-енил)-5-этилиден-4,5-дигидро-1,3-тиазол (4).** Выход ~18%. Тёмно-жёлтая жидкость,  $n_D^{21.5}$  1.5290. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1592, 1635, 1651 (C=N, C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.21 (3H, с) и 1.39 (3H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.76 (3H, д,  $^3J = 7.1$ , CH<sub>3</sub>CH=); 3.65 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.04 (1H, д,  $^3J = 9.8$ , OCH); 5.09 (1H, д. д,  $^3J_{\text{шис}} = 10.0$ ,  $^2J_{\text{гем}} = 0.8$ ) и 5.18 (1H, д. д,  $^3J_{\text{транс}} = 16.9$ ,  $^2J_{\text{гем}} = 0.8$ , CH<sub>2</sub>=CH); 5.76 (1H, к,  $^3J = 7.1$ , CH<sub>3</sub>CH=); 5.84 (1H, д. д. д,  $^3J_{\text{транс}} = 16.9$ ,  $^3J_{\text{шис}} = 10.0$ ,  $^3J = 9.8$ , CH<sub>2</sub>=CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (J-MOD),  $\delta$ , м. д.: 10.9 (CH<sub>3</sub>CH=); 21.8 и 26.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 59.4 (OCH<sub>3</sub>); 63.0 (OCH); 79.4 (C-4); 117.6 (CH<sub>2</sub>=); 119.7 (CH<sub>3</sub>CH=); 134.0 (CH<sub>2</sub>=CH); 150.0 (C-5); 160.2 (C-2). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC,  $\delta$ , м. д.: -56.5. Для корректного отнесения сигналов в спектрах ЯМР были использованы методы гомо- и гетероядерной двумерной корреляции COSY, NOESY, HSQC и HMBC. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 211 [M]<sup>+</sup> (11). Найдено, %: C 62.40; H 8.05; N 6.57; S 15.10. C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NOS. Вычислено, %: C 62.52; H 8.11; N 6.63; S 15.17.

**2-Метил-6-метокси-3H-азепин (5).** Выход ~7%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.10 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.48 (2H, м, 3-CH<sub>2</sub>); 3.65 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 5.30 (1H, д. т,  $^3J = 9.3$ ,  $^3J = 7.1$ , H-4); 6.16 (1H, д. д,  $^3J = 9.3$ ,  $^4J = 2.5$ , H-5); 6.90 (1H, д,  $^4J = 2.5$ , H-7). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (J-MOD),  $\delta$ , м. д.: 25.6 (CH<sub>3</sub>); 37.2 (3-CH<sub>2</sub>); 56.0 (OCH<sub>3</sub>); 118.0 (CH-7); 121.1 (C-5); 124.6 (C-4); 147.8 (C-6); 150.4 (N=C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 137 [M]<sup>+</sup> (77).

**2-(Аллилсульфанил)-1-изопропил-3-метоксипиррол (6).** Выход ~13%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.34 (6H, д,  $^3J = 6.9$ , CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.18 (2H, д. д,  $^3J = 7.3$ ,  $^4J = 1.0$ , SCH<sub>2</sub>); 3.78 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.72 (1H, септет,  $^3J = 6.9$ , CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.87 (1H, д. д. т,  $^3J_{\text{транс}} = 17.1$ ,  $^2J_{\text{гем}} = 1.1$ ,  $^4J = 1.0$ ) и 4.92 (1H, д,  $^3J_{\text{шис}} = 9.9$ , CH<sub>2</sub>=CH); 5.81 (1H, д. д. т,  $^3J_{\text{транс}} = 17.1$ ,  $^3J_{\text{шис}} = 9.9$ ,  $^3J = 7.3$ , CH<sub>2</sub>=CH); 5.89 (1H, д,  $^3J = 3.1$ , H-4); 6.64 (1H, д,  $^3J = 3.1$ , H-5). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 23.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 40.5 (SCH<sub>2</sub>); 46.4 (NCH); 57.9 (OMe); 94.4 (4-CH=); 102.8 (2-C=); 116.3 (5-CH=); 116.8 (CH<sub>2</sub>=CH); 134.2 (CH<sub>2</sub>=CH); 152.0 (C-3). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC,  $\delta$ , м. д.: -207.5. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 211 [M]<sup>+</sup> (33). Найдено, %: C 62.24; H 8.31; N 6.47; S 15.28. C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NOS. Вычислено, %: C 62.52; H 8.11; N 6.63; S 15.17.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 09-03-00890а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chemistry of Heterocyclic Compounds. Vol. 56. Monocyclic Azepines: The Synthesis and Chemical Properties of the Monocyclic Azepines*, G. R. Proctor, J. Redpath (Eds.), Wiley, Chichester, New York, 1996.
2. R. K. Smalley, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky, C. W. Rees (Eds.), Elsevier, Oxford, 1984, vol. 7, p. 491.
3. D. J. Le Count, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven (Eds.), Elsevier, Oxford, 1996, vol. 9, p. 1.
4. J. B. Bremner, S. Samosorn, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor (Eds.), Elsevier, Oxford, 2008, vol. 13, p. 1.
5. Y. Kubota, K. Satake, R. Ikui, H. Okamoto, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 805 (2003).
6. J. H. Rigby, F. C. Pigge, *J. Org. Chem.*, **60**, 7392 (1995).
7. M. Decker, J. Lehmann, *Arch. Pharm.*, **336**, 466 (2003).
8. S. Superchi, E. Giorgio, P. Scafato, C. Rosini, *Tetrahedron: Asymmetry*, **13**, 1385 (2002).
9. V. Bisai, V. K. Singh, *Synlett*, 481 (2011).

10. T. Ooi, Y. Uematsu, M. Kameda, K. Maruoka, *Tetrahedron*, **62**, 11425 (2006).
11. Н. А. Недоля, Л. Л. Дмитриева, А. И. Албанов, Л. В. Клыба, О. А. Тарасова, И. А. Ушаков, *ЖОрХ*, **42**, 465 (2006).
12. N. A. Nedolya, O. A. Tarasova, O. G. Volostnykh, A. I. Albanov, B. A. Trofimov, *J. Organomet. Chem.*, **696**, 3359 (2011).
13. N. A. Nedolya, *Novel Chemistry Based on Isothiocyanates and Polar Organometallics*, Thesis, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 1999.
14. L. Brandsma, *Eur. J. Org. Chem.*, 4569 (2001).
15. L. Brandsma, N. A. Nedolya, *Synthesis*, 735 (2004).
16. Н. А. Недоля, *ХТС*, 1443 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 1165 (2008)].
17. L. Brandsma, *Preparative Polar Organometallic Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin, 1990, vol. 2, p. 108.
18. M. Piffel, J. Weston, W. Günther, E. Anders, *J. Org. Chem.*, **65**, 5942 (2000).
19. H. J. Reich, W. W. Willis, Jr., *J. Org. Chem.*, **45**, 5227 (1980).
20. D. S. Tarbell, M. A. McCall, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 48 (1952).
21. C. C. Price, W. H. Snyder, *J. Org. Chem.*, **27**, 4639 (1962).
22. D. S. Tarbell, W. E. Lovett, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2259 (1956).
23. S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **87**, 916 (1968).
24. B. A. Trofimov, N. A. Nedolya, V. V. Gerasimova, M. G. Voronkov, *Sulfur Lett.*, **8**, 73 (1988).

Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия  
e-mail: nina@iriioch.irk.ru

Поступило 15.04.2011