

*Посвящается памяти профессора А. А. Потехина*

**В. А. Васин, И. Ю. Болушева, В. В. Разин<sup>а</sup>**

**О ПРОДУКТАХ КОНДЕНСАЦИИ  
МОНО- И ДИБРОМЗАМЕЩЕННЫХ МЕТИЛВИНИЛСУЛЬФОНОВ  
С ЕНОЛЯТАМИ СН-КИСЛОТ**

Бромметил-(*E*)-2-фенилэтилен- и бромметил-(*Z*)-1-бром-2-фенилэтиленсульфоны в реакциях конденсации с енолями, генерированными из малонитрила, диметилмалоната, метил- и этилацетоацетата при действии NaH в ТГФ, образуют производные тетрагидротиофен-*S,S*-диоксида. Метил-(*E*)-1-бром- и метил-(*E*)-2-бром-2-фенилэтиленсульфоны при взаимодействии с натриймалонитрилом дают 2-[2-(метилсульфонил)-1-фенилэтилен]малонитрил. Бромметил-(*E*)-2-бром-2-фенилэтиленсульфон в реакции с натриймалонитрилом превращается исключительно в 2-[2-(бромметилсульфонил)-1-фенилэтилен]малонитрил.

**Ключевые слова:** еноляты СН-кислот, тетрагидротиофен-*S,S*-диоксид, 2-фенилэтиленсульфоны, этиленмалонитрил, гетероциклизация, реакция Михаэля, реакция Рамберга–Беклунда.

Известно [1, 2], что бромметилвинилсульфоны, и, в частности, сульфид **1a**, при обработке алкоholesом натрия в результате инициируемой михаэлевским присоединением реакции Рамберга–Беклунда (MIRB-реакция) образуют алкилаллиловые эфиры. По аналогичной схеме взаимодействует с разнообразными нуклеофилами и бензил- $\alpha$ -бромвинилсульфон с образованием аллильных производных [3]. Дибромсульфоны **2a** и **3a**, являющиеся представителями ряда ( $\alpha$ -бромвинил)бромметил- и ( $\beta$ -бромвинил)бромметилсульфонов, при обработке метилатом натрия также участвуют в MIRB-реакции, предположительно через стадию бромметилэтиленсульфона, образуя диметилкеталь винилфенилкетона в обоих случаях [2]. Кроме того, известно, что некоторые  $\alpha$ -бромвинилсульфоны, не способные участвовать в реакции Рамберга–Беклунда, при взаимодействии с первичными аминами в ДМСО циклизуются в сульфидзамещенные производные азиридина [4]. Аналогично некоторые не способные участвовать в реакции Рамберга–Беклунда  $\alpha$ -хлорвинилсульфоны при взаимодействии с енолями этилацетоацетата или диэтилмалоната, подвергаются инициируемой михаэлевским присоединением циклизации с образованием сульфидзамещенных производных дигидрофурана и циклопропана [5].

Приведенные примеры указывают на многообразие превращений галогензамещенных метилвинилсульфонов в инициируемых присоединением по Михаэлю реакциях, что открывает короткий путь к созданию ациклических, циклических и гетероциклических структур, труднодоступных иными методами.

Т а б л и ц а 1

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Название соединения	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С*	Выход, %
			С	Н	N		
<b>1b</b>	Метил-( <i>E</i> )-2-фенилэтилсульфон	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> BrO <sub>2</sub> S	<u>59.45</u> 59.32	<u>5.32</u> 5.53		79–80	86
<b>2b</b>	Метил-( <i>Z</i> )-1-бром-2-фенилэтилсульфон	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> BrO <sub>2</sub> S	<u>41.52</u> 41.40	<u>3.56</u> 3.47		78–79	80
<b>3b</b>	Метил-( <i>E</i> )-2-бром-2-фенилэтилсульфон	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> BrO <sub>2</sub> S	<u>41.37</u> 41.40	<u>3.34</u> 3.47		66–67	35
<b>4b</b>	Метил-2-бром-2-фенилэтилсульфон	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> BrO <sub>2</sub> S	<u>40.97</u> 41.08	<u>4.33</u> 4.21		119–120	55
<b>5b</b>	<i>трео</i> -Метил-1,2-дибром-2-фенилэтилсульфон	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	<u>31.71</u> 31.60	<u>3.07</u> 2.95		130–131	10**
<b>6a</b>	1,1-Диоксо-4-фенилтетрагидротиофен-3,3-дикарбонитрил	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	<u>58.54</u> 58.52	<u>4.09</u> 4.09	<u>11.45</u> 11.37	236–237	70
<b>6b</b>	Диметилловый эфир 1,1-диоксо-4-фенилтетрагидротиофен-3,3-дикарбоновой кислоты	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> S	<u>53.79</u> 53.84	<u>5.24</u> 5.16		130–131	54
<b>6c</b>	<i>транс</i> -3-Ацетил-1,1-диоксо 4-фенил- <i>цис</i> -этоксикарбонилтетрагидротиофен	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> S	<u>58.11</u> 58.05	<u>5.82</u> 5.85		145–146	49
<b>6d</b>	<i>транс</i> -3-Ацетил-1,1-диоксо- <i>цис</i> -3-метоксикарбонил-4-фенилтетрагидротиофен	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> S	<u>56.83</u> 56.74	<u>5.65</u> 5.44		160–161	53
<b>7</b>	5-Бром-4-фенилдигидро-3,3(2H)-тиофендикарбо-	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	<u>44.38</u>	<u>2.86</u>	<u>8.52</u>	237–238	51

	нитрил-1,1-диоксид		44.32	2.79	8.61		
<b>9a</b>	2-[2-(Бромметилсульфонил)фенилэтилиден]-малононитрил	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	<u>44.27</u> 44.32	<u>2.83</u> 2.79	<u>8.83</u> 8.61	143–144	65
<b>9b</b>	2-[2-(Метилсульфонил)-1-фенилэтилиден]-малононитрил	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	<u>58.43</u> 58.52	<u>4.16</u> 4.09	<u>11.28</u> 11.37	120–121	34
<b>11</b>	(2,2-Диметокси-2-фенилэтил)метилсульфон	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S	<u>54.16</u> 54.08	<u>6.63</u> 6.60		117–118	79
<b>12</b>	2-(Метилсульфонил)-1-фенил-1-этанон	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> S	<u>54.27</u> 54.53	<u>5.18</u> 5.08		105–106	70

\* Растворитель: CHCl<sub>3</sub>–CCl<sub>4</sub>, 1:2 (соединения **1b**, **3b**, **4b**, **5b**, **6b**, **9b**, **11**, **12**), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (соединение **2b**), эфир–гексан, 1:3 (соединения **6c,d**), диоксан–эфир, 1:1 (соединение **6a**), этилацетат–гексан, 1:1 (соединения **7**, **9a**).

\*\* Совместно с *эритро-5b* – 50%.

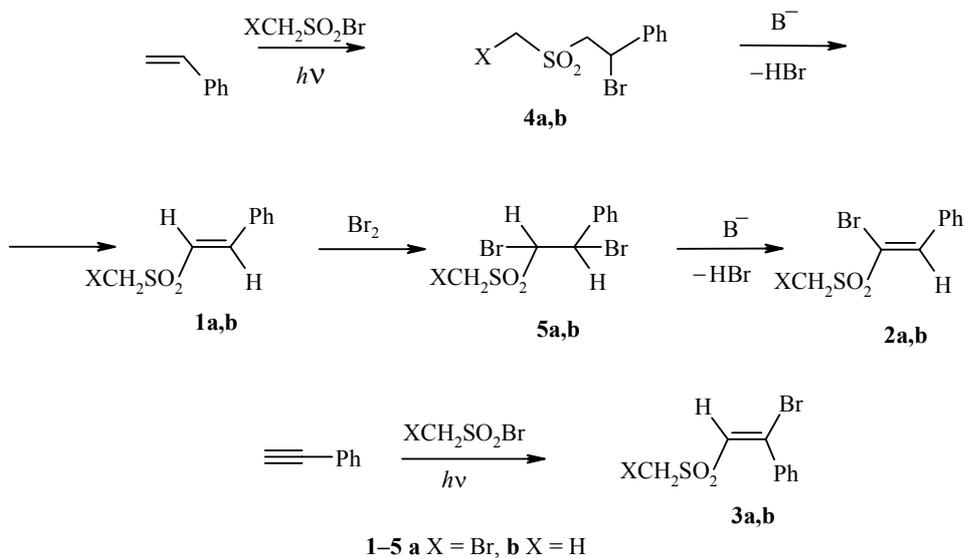
Т а б л и ц а 2

Масс-спектры синтезированных соединений

Соединение	<i>m/z</i> (I, %)
<b>2b</b>	262 (12.9)/260 (12.9) [M] <sup>++</sup> , 183 (9)/182 (79)/181 (24)/180 (81), 171 (7.2)/169 (7.7), 102 (100), 90 (10), 89 (9.7), 76 (19), 75 (12), 63 (12)
<b>7</b>	326 (3)/324 (3) [M] <sup>++</sup> , 184 (98)/182 (100), 104 (36)/103 (71)/102 (25), 77 (60), 51 (43)
<b>9b</b>	248 (1.6)/246 (29.6) [M] <sup>++</sup> , 181 (8), 169 (10), 168 (84), 167 (40.5), 142 (10), 141 (19), 140 (100), 127 (7), 114 (10), 113 (13), 103 (8), 102 (5), 79 (54), 78 (5), 77(21), 65 (4), 64 (7), 63 (12), 51 (23)
<b>12</b>	200 (0.3)/198 (5) [M] <sup>++</sup> , 106 (7)/105 (100), 91 (9), 79 (2.7)/78 (3.5)/77 (34), 63 (2.7), 51 (13)

В настоящей работе изучены реакции моно- и дибромзамещенных метилвинилсульфонов с енолятами СН-кислот с целью установления влияния положения и числа атомов брома на реализацию того или иного из возможных направлений их превращений. В качестве объектов исследования нами были выбраны уже упомянутые выше бромметилвинилсульфон **1a** и бромметилбромвинилсульфоны **2a** и **3a**, а также метилбромвинилсульфоны **2b** и **3b** (табл. 1–3).

Исходные вещества **2a,b** получили из фотоаддуктов **4a,b** стирола, соответственно, с бромметан- и метансульфобромидом. С этой целью аддукты **4a,b** при обработке водно-диоксановым раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $20^\circ\text{C}$  превращались вначале в сульфоны **1a,b**, которые при присоединении  $\text{Br}_2$  в  $\text{CCl}_4$  при  $20^\circ\text{C}$  давали дибромиды **5a,b**. Далее дибромиды **5a** и **5b** путем дегидробромирования при нагревании в водно-диоксановом растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $50^\circ\text{C}$  переводили в сульфоны **2a** и **2b** соответственно. Соединения **3a** и **3b** получили при фотохимическом присоединении бромметан- и метансульфобромидов к фенилацетилену.



Подробные методики синтеза и доказательство строения сульфонов **1a–3a** представлены нами в работе [2]. Сульфоны **1b** [2] и **3b** [6] идентифицированы по константам и спектральным характеристикам, описанным в литературе. Примечательно, что дибромсульфон **5b**, получающийся в виде смеси *трео*- и *эритро*-изомеров, при дегидробромировании дает исключительно непредельный сульфон **2b**, конфигурация которого подтверждена восстановлением цинковой пылью в уксусной кислоте в сульфоне **1b**. Заметим, что аналогичное превращение ранее было отмечено нами и для дибромсульфона **5a** [2].

## ИК спектры синтезированных соединений\*

Соединение	Характеристические частоты, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$
<b>1b</b>	509 с, 687 с <sub>p</sub> , 744 с, 760 с, 798 с <sub>p</sub> , 972 с, 1115 с, 1138 с, 1277 оч. с, 1451 с <sub>p</sub> , 1624 с <sub>p</sub> , 2928 с <sub>л</sub> , 3028 с <sub>л</sub> , 3048 с <sub>p</sub>
<b>2b</b>	513 с, 528 с, 586 с <sub>p</sub> , 694 с, 748 с <sub>p</sub> , 760 с, 972 с, 1138 оч. с, 1308 оч. с, 1442 с <sub>p</sub> , 1485 с <sub>p</sub> , 1605 с <sub>p</sub> , 2928 с <sub>л</sub> , 3008 с <sub>л</sub> , 3024 с <sub>л</sub>
<b>3b</b>	509 с, 702 с, 779 с, 964 с, 1130 оч. с, 1292 с, 1319 с, 1628 с <sub>p</sub> , 2924 с <sub>л</sub> , 3009 с <sub>л</sub> , 3048 с <sub>p</sub>
<b>4b</b>	459 с <sub>p</sub> , 509 с, 698 с, 775 с <sub>p</sub> , 914 с, 1119 оч. с, 1269 с, 1304 оч. с, 1323 с, 1454 с <sub>p</sub> , 2928 с <sub>л</sub> , 2978 с <sub>л</sub>
<i>trans</i> - <b>5b</b>	436 с <sub>p</sub> , 513 с <sub>p</sub> , 702 с, 833 с, 952 с, 953 с <sub>p</sub> , 1119 с, 1300 оч. с, 1312 с, 1454 с <sub>p</sub> , 1493 с <sub>p</sub> , 2928 с <sub>p</sub> , 2978 с <sub>л</sub>
<b>6a</b>	529 с, 700 с, 770 с <sub>p</sub> , 1140 оч. с ( $\text{SO}_2$ , $\nu_s$ ), 1231 с <sub>p</sub> , 1262 с, 1306 с ( $\text{SO}_2$ , $\nu_{as}$ ), 1339 с, 2253 с <sub>л</sub> (CN), 2967 с <sub>p</sub> , 3029 с <sub>p</sub>
<b>6b</b>	706 с <sub>p</sub> , 789 с <sub>p</sub> , 1120 с ( $\text{SO}_2$ , $\nu_s$ ), 1146 с <sub>p</sub> , 1236 с <sub>p</sub> , 1310 с ( $\text{SO}_2$ , $\nu_{as}$ ), 1434 с <sub>p</sub> , 1728 оч. с (C=O), 1747 с (C=O), 2960 с <sub>л</sub> , 3012 с <sub>л</sub>
<b>6c</b>	702 с <sub>p</sub> , 1124 с, 1155 с ( $\text{SO}_2$ , $\nu_s$ ), 1248 с, 1309 с ( $\text{SO}_2$ , $\nu_{as}$ ), 1330 с, 1368 с <sub>л</sub> , 1712 оч. с (C=O), 1734 с <sub>p</sub> (C=O), 3002 с <sub>л</sub>
<b>6d</b>	455 с <sub>p</sub> , 706 с <sub>p</sub> , 889 с <sub>л</sub> , 1124 с, 1157 с <sub>л</sub> , 1250 с, 1310 с <sub>p</sub> , 1331 с <sub>л</sub> , 1717 оч. с, 1738 с <sub>p</sub> , 2955 с <sub>л</sub> , 3002 с <sub>л</sub>
<b>7</b>	490 с <sub>p</sub> , 540 с <sub>p</sub> , 695 с <sub>p</sub> , 702 с <sub>p</sub> , 772 с <sub>p</sub> , 1142 с, 1262 с <sub>p</sub> , 1323 с <sub>p</sub> , 1343 оч. с, 1458 с <sub>л</sub> , 1501 с <sub>л</sub> , 2260 оч. с <sub>л</sub> , 2955 с <sub>p</sub> , 2978 с, 3017 с <sub>p</sub>
<b>9a</b>	478 с <sub>p</sub> , 494 с <sub>p</sub> , 837 с <sub>p</sub> , 1103 с <sub>p</sub> , 1138 с, 1211 с <sub>p</sub> , 1308 с <sub>p</sub> , 1325 оч. с, 1555 с <sub>p</sub> , 1593 с <sub>л</sub> , 1632 с <sub>л</sub> , 2234 с <sub>p</sub> , 2930 с <sub>л</sub> , 2951 с <sub>p</sub> , 2994 с <sub>л</sub> , 3021 с <sub>л</sub>
<b>9b</b>	482 с <sub>p</sub> , 513 с <sub>p</sub> , 536 с <sub>p</sub> , 702 с <sub>p</sub> , 737 с <sub>p</sub> , 795 с, 972 с, 1142 оч. с, 1149 с, 1315 оч. с, 1427 с <sub>p</sub> , 1446 с <sub>p</sub> , 1566 с <sub>p</sub> , 1585 с <sub>л</sub> , 2233 с <sub>p</sub> , 2935 с <sub>л</sub> , 3020 с <sub>л</sub>
<b>11</b>	475 с <sub>p</sub> , 521 с <sub>p</sub> , 706 с <sub>p</sub> , 787с <sub>p</sub> , 957 с <sub>p</sub> , 1046 с <sub>p</sub> , 1103 с, 1146 с, 1308 оч. с, 1416 с <sub>p</sub> , 1447 с <sub>p</sub> , 1559 с <sub>л</sub> , 2924 с <sub>л</sub> , 2955 с <sub>p</sub> , 3025 с <sub>л</sub>
<b>12</b>	498 с <sub>p</sub> , 583 с <sub>p</sub> , 753 с <sub>p</sub> , 768 с <sub>p</sub> , 961 с <sub>p</sub> , 1103 с <sub>p</sub> , 1119 с <sub>p</sub> , 1154 с, 1219 с <sub>p</sub> , 1285 с, 1304 о.с, 1451 с, 1678 с

\* Приведены 10 наиболее интенсивных и характеристических полос поглощения.

Еноляты СН-кислот генерировали при использовании NaH в ТГФ при 20–45 °С в атмосфере сухого аргона. Наиболее широкий ассортимент СН-кислот: диметилмалонат, малонитрил, метил- и этилацетоацетаты, был применен в реакциях конденсации с бромметилвинилсульфоном **1a**. Остальные моно- и дибромсульфоны были исследованы только по отношению к еноляту малонитрила.

В качестве единственного продукта взаимодействия сульфона **1a** вне зависимости от природы СН-кислоты в каждом случае был получен соответствующий продукт гетероциклизации **6a–d**.\*

Заслуживает внимания различие в сигналах протонов H-4 и 2H-5 в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **6a–d** (табл. 4). Если в случае гетероцикла **6a** наблюдается ожидаемый мультиплет типа АВХ, то для соединений **6c, d** из-за близости химических сдвигов протонов H-5 и высокой геминальной КССВ наблюдается вырожденный мультиплет АВХ, приближающийся к типу АА'Х (приведенные в табл. 4 КССВ являются виртуальными), см. [8, 9]. Замена растворителя  $\text{CDCl}_3$  на  $\text{C}_6\text{D}_6$  сопровождается изменением химических сдвигов сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$

\* Частично этот материал был представлен нами в работе [7].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **6a-d**, **7**

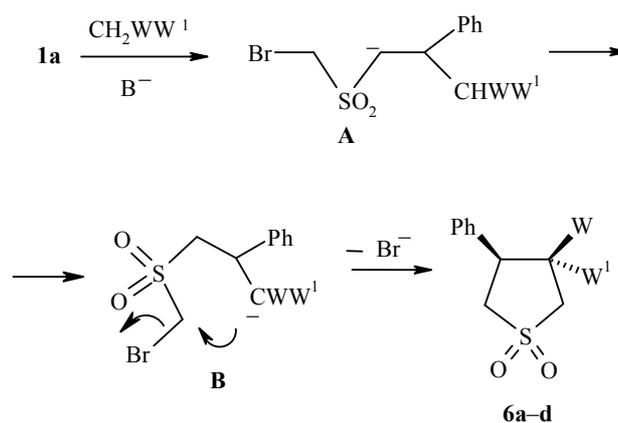
Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)												
	Спектр ЯМР $^1\text{H}$					Спектр ЯМР $^{13}\text{C}$							
	<i>син</i> -Н-2*, д	<i>анти</i> -Н-2, д	Н-4	<i>син</i> -Н-5	<i>анти</i> -Н-5	$\text{CO}_2\text{R}$ [ $\text{COCH}_3$ ]	С-2	С-3	С-4	С-5	C=O (CN)	COR	Ph
<b>6a**</b>	4.34 ( $J = 13.1$ )	4.59 ( $J = 13.1$ )	4.65 (д. д, $J = 7.3$ и $J = 12.4$ )	3.98 (д. д, $J = 13.1$ и $J = 13.8$ )	4.06 (д. д, $J = 8.0$ и $J = 13.8$ )	–	57.7	39.9	52.2	47.8	(112.4, 112.8)	–	128.7 (2C), 129.1 (2C), 129.8, 132.0
<b>6b</b>	3.67 ( $J = 14.0$ )	4.05 ( $J = 14.0$ )	4.66 (т, $J = 7.3$ )	3.60–3.70 (м)		3.42 (с), 3.86 (с)	56.0***	61.7	45.7	55.1***	166.9, 168.5	53.1, 53.9	128.3 (2C), 128.5, 128.8 (2C), 136.2
<b>6c</b>	3.48 ( $J = 14.3$ )	4.10 ( $J = 14.3$ )	4.66 (т, $J = 7.2$ )	3.62 (д, $J = 7.6$ )		1.02 (т, $J = 7.6$ ), 3.78 (д. к, $J = 7.6$ , $J = 10.9$ ), 3.98 (д. к, $J = 7.6$ , $J = 10.9$ ), [2.26, с]	56.0	67.3	44.1	54.2	166.8, 198.4	13.0, 26.3, 62.6	128.3, 128.4 (2C), 128.8 (2C), 136.6
<b>6d</b>	3.49 ( $J = 14.5$ )	4.08 ( $J = 14.5$ )	4.67 (т, $J = 7.3$ )	3.62 (д, $J = 7.3$ )		3.46 (с), [2.26 (с)]	56.2	67.6	44.3	54.3	167.4, 198.4	26.5, 53.1	128.3, 128.4 (2C), 128.9 (2C), 136.6
<b>7</b>	3.95 ( $J = 13.8$ )	4.25 ( $J = 13.8$ )	5.36 (д, $J = 13.1$ )	4.00 (д, $J = 13.1$ )	–	–	57.7	37.9	56.5	58.2	(110.8, 111.1)	–	127.8, 128.4 (2C), 130.0 (2C), 131.3

\* Расположение *син*- и *анти*- по отношению к фенильному заместителю.\*\* Растворитель ДМСО- $d_6$ .

\*\*\* Отнесение сигналов может быть обращено.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений 2–5, 9, 11, 12

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)	
	Спектр ЯМР $^1\text{H}$	Спектр ЯМР $^{13}\text{C}$
<b>2b</b>	3.16 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 7.43–7.53 (3H, м, H <sub>аром</sub> ), 7.81–7.90 (2H, м, H <sub>аром</sub> ); 8.21 (1H, с, винильный протон)	39.6 (CH <sub>3</sub> ); 119.3, 128.7 (2C); 130.1 (2C); 131.2, 131.5 и 139.5 (C <sub>аром</sub> и C <sub>олеф</sub> )
<b>3b</b>	2.75 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 7.12 (1H, с, винильный протон); 7.40–7.50 (3H, м, H <sub>аром</sub> ); 7.51–7.59 (2H, м, H <sub>аром</sub> )	43.2 (CH <sub>3</sub> ); 128.4 (2C); 128.6 (2C); 131.0, 133.1, 135.8 и 139.1 (C <sub>аром</sub> и C <sub>олеф</sub> )
<b>4b</b>	2.57 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 3.95 (2H, д, $J = 7.4$ , CH <sub>2</sub> ); 5.42 (1H, т, $J = 7.4$ , CHBr); 7.38–7.58 (5H, м, H <sub>аром</sub> )	42.4 (CH <sub>3</sub> ); 43.9 (CH <sub>2</sub> ); 63.7 (CHBr); 127.6 (2C); 129.3 (2C); 129.6 и 139.0 (C <sub>аром</sub> )
<i>treo</i> - <b>5b</b>	2.60 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 5.31 (1H, д, $J = 4.4$ , метиновый протон); 5.81 (1H, д, $J = 4.4$ , метиновые протоны); 7.38–7.46 (3H, м, H <sub>аром</sub> ); 7.63–7.72 (2H, м, H <sub>аром</sub> )	38.8 (CH <sub>3</sub> ); 47.0 (CPh); 70.2 (CSO <sub>2</sub> ); 128.5 (2C); 129.6 (2C); 130.0 и 135.3 (C <sub>аром</sub> )
<i>eritro</i> - <b>5b</b>	3.20 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 4.94 (1H, д, $J = 2.5$ , метиновый протон) и 5.86 (1H, д, $J = 2.5$ , метиновый протон); 7.37–7.44 (3H, м, H <sub>аром</sub> ); 7.52–7.60 (2H, м, H <sub>аром</sub> )	39.2 (CH <sub>3</sub> ); 49.8 (CPh); 70.4 (CSO <sub>2</sub> ); 128.1 (2C); 128.7 (2C); 129.9 и 136.9 (C <sub>аром</sub> )
<b>9a</b>	4.16 (2H, с, CH <sub>2</sub> Br); 4.85 (2H, с, CH <sub>2</sub> ); 7.58–7.71 (5H, м, H <sub>аром</sub> )	42.9 (CH <sub>2</sub> Br); 56.7 (CH <sub>2</sub> ); 91.4 (CPh); 111.6 и 111.8 (CN); 128.2 (2C); 129.8 (2C); 132.7 и 133.5 (C <sub>аром</sub> ); 162.6 (C(CN) <sub>2</sub> )
<b>9b</b>	2.88 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 4.65 (2H, с, CH <sub>2</sub> ); 7.55–7.69 (5H, м, H <sub>аром</sub> )	42.8 (CH <sub>3</sub> ); 61.5 (CH <sub>2</sub> ); 90.3 (CPh); 111.9 и 112.2 (CN); 128.2 (2C); 129.6 (2C); 133.2 и 133.3 (C <sub>аром</sub> ); 163.7 (C(CN) <sub>2</sub> )
<b>11</b>	2.26 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 3.27 (6H, с, OCH <sub>3</sub> ); 3.69 (2H, с, CH <sub>2</sub> ); 7.38–7.48 (3H, м, H <sub>аром</sub> ); 7.61 (2H, д, $J = 8.0$ , H <sub>аром</sub> )	41.8 (CH <sub>3</sub> ); 49.0 (2C, OCH <sub>3</sub> ); 60.6 (CH <sub>2</sub> ); 99.4 (C(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 127.3 (2C); 128.5 (2C); 129.0 и 137.9 (C <sub>аром</sub> )
<b>12</b>	3.17 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 4.63 (2H, с, CH <sub>2</sub> ); 7.54 (2H, т, $J = 7.5$ , H <sub>аром</sub> ); 7.68 (1H, т, $J = 7.5$ , H <sub>аром</sub> ); 8.02 (2H, д, $J = 8.0$ , H <sub>аром</sub> )	41.7 (CH <sub>3</sub> ); 61.2 (CH <sub>2</sub> ); 129.0 (2C); 129.2 (2C); 134.6 и 135.6 (C <sub>аром</sub> ); 189.1 (C=O)



**6 a**  $W = W^1 = CN$ ; **b**  $W = W^1 = CO_2Me$ ; **c**  $W = CO_2Et, W^1 = COMe$ ;  
**d**  $W = CO_2Me, W^1 = COMe$

соединения **6d**, но форма обсуждаемого мультиплета остается прежней: дублет при 3.13 ( $J = 8.0$  Гц) и триплет при 4.57 м. д. ( $J = 7.3$  Гц). Соответствующий сигнал для соединения **6b** имеет промежуточную форму: в части X он выглядит как триплет (в табл. 4 указана также виртуальная КССВ), а в части АВ являет собой более сложный, чем дублет, мультиплет, к тому же на него накладывается сигнал одного из протонов Н-2.

Примечательно, что каждое из соединений **6c** и **6d** образуется исключительно в виде одного из двух возможных диастереомеров, а именно, с *cis*-расположением фенильной и сложноэфирной групп. Конфигурация диастереомеров была установлена на основании сопоставления химических сдвигов метоксикарбонильных протонов в спектрах ЯМР  $^1H$  соединений **6b** и **6d**. Синглетные сигналы двух неэквивалентных групп  $CO_2Me$  гетероцикла **6b** заметно разнесены, и сигнал, соответствующий группе, экранированной фенильным заместителем (3.42 м. д.), практически совпадает по химическому сдвигу с сигналом метоксикарбонильных протонов (3.46 м. д.) в гетероцикле **6d**.

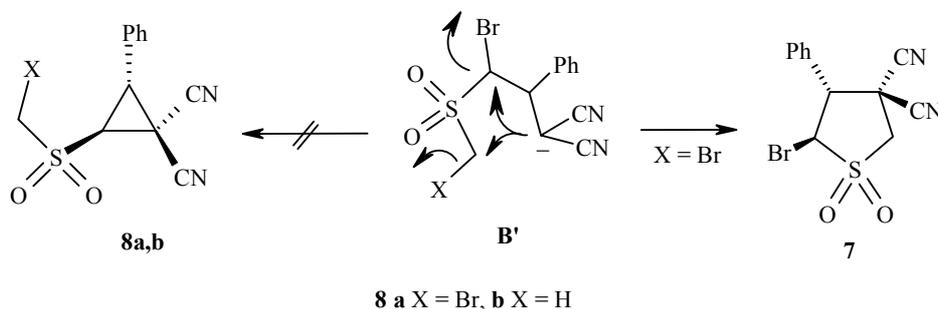
Образование соединений **6a-d** мы объясняем тем, что в возникающем первоначально при присоединении по Михаэлю карбанионе **A** происходит перенос протона с образованием более стабильного карбаниона **B**, ср. [5]. Последний далее участвует в 1,5-циклизации и создании системы тетрагидротиофен-*S,S*-диоксида. Заслуживает обсуждения факт строгой стереоселективности реакций с участием эфиров ацетоуксусной кислоты. Хотя Ван-дер-ваальсов радиус группы  $CO_2Me$  (1.62 Å [10]) несколько превышает радиус группы  $COMe$  (1.56 Å), в переходном состоянии, в котором атом углерода, связанный с данными заместителями, несет заметный отрицательный заряд, эффективные стерические объемы указанных группировок могут значительно измениться. Действительно, поскольку ацетильная группа по сравнению с алкоксикарбонильной

является существенно более сильным  $\pi$ -акцептором, она лучше делока-

лизует электронную плотность, что приводит к заторможенности ее вращения относительно связи С–С и, одновременно, к возрастанию эффективного стерического объема по сравнению с таковым более подвижной алкоксикарбонильной группы. Поэтому в переходном состоянии и в продукте реакции в *цис*-положении к фенильному заместителю оказывается именно последняя.

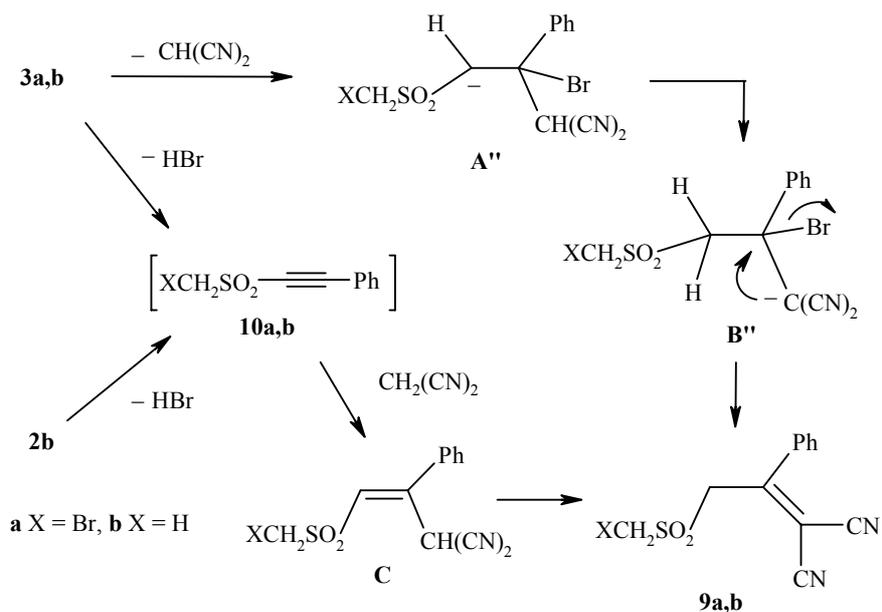
Конденсация дибромида **2a** с натриймалононитрилом привела к получению гетероциклического монобромида **7**. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  бромида **7** (табл. 4) находится в ожидаемом соответствии со спектром его аналога **6a**. Сопоставляя спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **7** и **6a**, можем заметить в них сильное различие химических сдвигов протона Н-4 и практически одинаковое положение сигналов протона Н-5. Это позволяет сделать вывод о *транс*-конфигурации бромида **7** с учетом известного экранирующего эффекта фенильного ядра и дезэкранирующего эффекта атома брома на противостоящие им vicинальные протоны.

Образование гетероцикла **7** можно объяснить схемой, аналогичной образованию соединений **6**, а именно, 1,5-циклизацией карбаниона **B'**. Таким образом, наличие винильного атома брома в соединении **2a** не меняет направление его превращения по сравнению с сульфеном **1a**. Для карбаниона **B'** *a priori* возможен иной тип превращения – 1,3-циклизация, результатом которой явилось бы образование циклопропана **8a**. Она не реализуется, по-видимому, потому, что путь 1,5-циклизации оказывается более благоприятным.

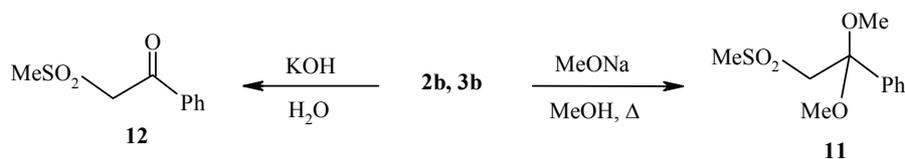


Для метил- $\alpha$ -бромвинилсульфона **2b**, не способного участвовать в 1,5-циклизации, основным направлением превращения, инициируемого михаэлевским присоединением натриймалононитрила, казалось бы, должна быть 1,3-циклизация, ведущая к циклопропану **8b**. Однако на самом деле происходило образование только производного этилиденмалононитрила **9b**.

$\beta$ -Бромвинилсульфоны **3a** и **3b** при обработке натриймалононитрилом превращаются исключительно в производные этилиденмалононитрила **9a** и **9b** соответственно.



Образование этих соединений из сульфонов **3a,b** можно было бы объяснить как результат инициируемого михаэлевским присоединением процесса 1,2-дигидробромирования с участием карбанионов **A''** и **B''**. Однако, более вероятным представляется альтернативный путь, когда сначала осуществляется дегидробромирование бромидов **3a,b** до этинилсульфонов **10a,b** с последующими присоединением по Михаэлю малононитрила и прототропной изомеризацией аддукта **C**. Подтверждением этой гипотезы служит эксперимент по превращению специально синтезированного этинилсульфона **10b** в соединение **9b** в аналогичных условиях. Наконец, образование этилиденмалононитрила **9b** из  $\alpha$ -бромвинилсульфона **2b** можно представить только через предварительное дегидробромирование с промежуточным образованием того же этинилсульфона **10b**. То, что как 1-бромвинилсульфон **2b**, так и 2-бромвинилсульфон **3b** склонны к дегидробромированию с образованием одного и того же этинилсульфона **10b**, активного в реакциях нуклеофильного присоединения, было показано при действии на них более жестких оснований – нуклеофилов, чем натриймалононитрил, а именно, метилата натрия в метаноле и водно-спиртовой щелочи. В первом случае был получен диметилкеталь **11**, а во втором – кетон **12**.



#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементные анализы выполнены на СНН-анализаторе HP-185В. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений получены на спектрометре Bruker AC-300 (300 и 75 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ , химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  измерены относительно остаточного сигнала растворителя ( $\delta$  7.26 м. д.); для соединения **6a** – относительно остаточного сигнала  $\text{DMCO-d}_6$  ( $\delta$  2.50 м. д.) как внутренних стандартов. ИК спектры веществ получены на фурье-спектрофотометре ИнфРАЛЮМ ФТ-02 для таблеток КВг. Масс-спектры получены ионизацией электронным ударом (70 эВ) на приборе МХ 1321 для соединения **7**, а в остальных случаях – на хрома-тографе Agilent 6890N с масс-селективным детектором, оснащенный 30 м капиллярной колонкой модели Agilent 19091S-433 HP-5MS с внутренним диаметром 0.25 мм с 5% фенилметилсилоксана, в режиме программирования температуры до 325 °С, газ-носитель – гелий, 1 мл/мин.

ТСХ проводилась на пластинках Silufol UV-254 в системе гексан–диэтиловый эфир, 1:1; проявление парами иода или в УФ свете. Для фотохимических реакций использовалась ртутная лампа ДРТ-400.

**Фотохимическая реакция стирола с метансульфобромидом.** В кварцевой пробирке смешивают 1.9 г (18 ммоль) свежеперегнанного стирола и 2.86 г (18 ммоль)  $\text{MeSO}_2\text{Br}$  [11] в 15 мл безводного  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Реакционную смесь облучают УФ светом в течение 10 ч при 20 °С. Растворитель упаривают в вакууме, твердое соединение очищают кристаллизацией. Получают 2.6 г сульфона **4b**.

**Реакция дегидробромирования соединения 4b.** К раствору 17.1 г (65 ммоль) соединения **4b** в 50 мл диоксана добавляют раствор 9.1 г (86 ммоль)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 50 мл воды, перемешивают 20 ч при 20 °С, затем разбавляют 150 мл воды. Мелкокристаллический осадок отфильтровывают, промывают 100 мл воды, сушат на воздухе. Получают 10.2 г соединения **1b**; его спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  идентичны приведенным в работе [2].

**Бромирование соединения 1b.** К раствору 4.0 г (22 ммоль) соединения **1b** в 30 мл безводного  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при перемешивании прибавляют раствор 3.52 г (22 ммоль)  $\text{Br}_2$  в 4 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Перемешивание продолжают 30 ч при 20 °С. После удаления растворителя в вакууме получают 4.14 г полукристаллического вещества **5b** в виде смеси *эритро*- и *трео*-диастереомеров в соотношении 2.4:1 (по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ) с примесью исходного сульфона **1b**. Минорный компонент (*трео*-изомер) отделяют кристаллизацией. Основной компонент (*эритро*-изомер) выделяют в виде масла со стереохимической чистотой 85%.

**Дегидробромирование дибромсульфона 5b.** К раствору 3.42 г (10 ммоль) смеси диастереомеров соединения **5b** в 15 мл диоксана добавляют раствор 1.27 г (12 ммоль)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 15 мл воды, перемешивают 20 ч при 20 °С, затем разбавляют 100 мл воды. Мелкокристаллический осадок отфильтровывают, промывают 50 мл воды, сушат на воздухе. Получают 2.1 г сульфона **2b**.

**Гидробромирование соединения 2b.** К раствору 1.15 г (4.4 ммоль) соединения **2b** в 2 мл водной (1:1) уксусной кислоте добавляют 0.15 г (2.3 ммоль) цинковой пыли, реакционную смесь кипятят при перемешивании 50 мин, после чего вновь добавляют 0.16 г (2.5 ммоль) цинковой пыли и продолжают перемешивание в тех же условиях еще 1 ч. Охлажденную реакционную смесь разбавляют 80 мл воды, экстрагируют 3 × 20 мл  $\text{CHCl}_3$ . Экстракт сушат  $\text{MgSO}_4$ , растворитель удаляют в вакууме. Кристаллизацией выделяют 0.36 г (выход 45%) сульфона **1b**.

**Фотохимическая реакция фенилацетилена с метансульфобромидом.** В кварцевой пробирке в 10 мл безводного  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  растворяют 2.0 г (20 ммоль) свежеперегнанного фенилацетилена и 3.2 г (20 ммоль)  $\text{MeSO}_2\text{Br}$ . Пробирку плотно закрывают и облучают УФ светом в течение 26 ч при 20 °С. После отгонки растворителя полукристаллический остаток промывают 10 мл эфира. Получают

1.83 г бромсульфона **3b** с т. пл. 66–67 °С (из смеси хлороформ–ССl<sub>4</sub>). По данным работы [6], т. пл. 60–61 °С (из этанола).

**Реакция соединения 1a с СН-кислотами** (общая методика). Промывают сухим гексаном 0.17 г (4.2 ммоль) 60% суспензии NaN в минеральном масле. Растворитель удаляют декантацией, а его остатки – в вакууме. Вакуум сбрасывают вводом аргона и добавляют 5 мл сухого ТГФ. При перемешивании и охлаждении до 5 °С прибавляют по каплям в течение 10 мин раствор 3.8 ммоль СН-кислоты в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивают в случае производных маленовой кислоты 1 ч при 20 °С, а в случае производных ацетоуксусной кислоты – 3 ч при 45 °С. Прибавляют по каплям раствор 3.8 ммоль сульфона **1a** в 10 мл ТГФ, перемешивают 20 ч при 20 °С, затем разбавляют 250 мл воды и нейтрализуют разбавленной (1:1) HCl. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат на воздухе и очищают кристаллизацией.

**Реакция соединения 2a с малонитрилом.** Из 0.23 г (5.8 ммоль) 60% суспензии гидрида натрия в минеральном масле и 0.18 г (2.8 ммоль) малонитрила готовят раствор натриймалонитрила в 10 мл ТГФ. Затем прибавляют раствор 0.84 г (2.5 ммоль) соединения **2a** в 10 мл ТГФ и смесь перемешивают 20 ч при 20 °С, после чего разбавляют 250 мл воды, нейтрализуют разбавленной (1:1) HCl. Осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают на воздухе и кристаллизуют. Получают 0.41 г соединения **7**.

**Реакция ацетилена 10b с малонитрилом.** Из 0.22 г (3.4 ммоль) малонитрила и 0.15 г (3.8 ммоль) 60% суспензии NaN в минеральном масле готовят раствор натриймалонитрила в 10 мл ТГФ. При охлаждении до 5 °С прибавляют раствор 0.56 г (3.1 ммоль) ацетилена **10b** [6] в 10 мл ТГФ, перемешивают 18 ч при 20 °С, разбавляют 180 мл воды, нейтрализуют разбавленной (1:1) HCl, экстрагируют 3 × 15 мл CHCl<sub>3</sub>. Вытяжки промывают водой, сушат MgSO<sub>4</sub>. После удаления растворителя кристаллизацией получают 0.21 г (выход 28%) соединения **9b**.

**Реакция соединения 2b с малонитрилом.** К натриймалонитрилу, полученному в 10 мл ТГФ из 0.22 г (3.4 ммоль) малонитрила и 0.25 г (6.2 ммоль) 60% суспензии NaN в минеральном масле, прибавляют при 20 °С раствор 0.8 г (3.1 ммоль) соединения **2b** в 10 мл ТГФ, перемешивают 2 ч 30 мин, разбавляют 200 мл воды, нейтрализуют разбавленной (1:1) HCl, экстрагируют хлороформом, промывают водой, сушат MgSO<sub>4</sub>. После упаривания растворителя в вакууме получают 0.45 г вязкого масла, из которого перекристаллизацией выделяют 0.27 г (выход 36%) соединения **9b**.

**Реакция соединений 3a и 3b с малонитрилом** (общая методика). Раствор 0.2 г (3.0 ммоль) малонитрила в 10 мл ТГФ прибавляют по каплям при перемешивании и охлаждении до 5 °С в течение 10 мин в атмосфере сухого аргона к 0.25 г (6.2 ммоль) 60% суспензии NaN в минеральном масле, отмытой и высушенной как описано выше. Перемешивание продолжают 1 ч при 20 °С. Затем прибавляют раствор 2.7 ммоль соединения **3a** или **3b** в 10 мл ТГФ и перемешивают при 20 °С еще 20 ч, разбавляют 200 мл воды, нейтрализуют разбавленной (1:1) HCl. Осадок этилиденового производного **9a** или **9b** отфильтровывают, промывают водой, сушат на воздухе и очищают кристаллизацией.

**Реакция соединений 2b и 3b с метилатом натрия** (общая методика). К раствору метилата натрия, полученного из 0.11 г (4.8 ммоль) металлического натрия и 5 мл безводного метанола, прибавляют 0.31 г (1.2 ммоль) одного из соединений **2b** или **3b**. Смесь кипятят 30 мин, затем нейтрализуют метанольным раствором (1:1) HCl по тимоловому синему, разбавляют 30 мл воды и экстрагируют 3 × 10 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Экстракт промывают водой, сушат MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают в вакууме. Кристаллизацией твердого остатка получают ~0.23 г соеди-

нения **11**.

**Реакция сульфона 2b с КОН.** К раствору 0.24 г (4.4 ммоль) КОН в смеси 15 мл метанола и 5 мл воды добавляют 1.15 г (4.4 ммоль) сульфона **2b**, перемешивают 5 ч при 20 °С, затем добавляют 20 мл воды, экстрагируют 3 × 10 мл СНСl<sub>3</sub>. Экстракты промывают водой, сушат MgSO<sub>4</sub>. Получают 0.61 г кетона **12**, т. пл. 105–106 °С (из смеси хлороформ–ССl<sub>4</sub>), т. пл. 106–107 °С [12].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. Block, M. Aslam, V. Eswarakrishnan, K. Gebreyes, J. Hutchinson, R. Iyer, J.-A. Laffitte, A. Wall, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4568 (1986).
2. V. A. Vasin, I. Yu. Bolusheva, V. V. Razin, *Sulfur Lett.*, **26**, 101 (2003).
3. P. Evans, R. J. K. Taylor, *Synlett*, 1043 (1997).
4. P. Carlier, Y. Gelas-Mialhe, R. Vessiere, *Can. J. Chem.*, **55**, 3190 (1977).
5. I. Yamamoto, T. Sakai, K. Ohto, K. Matsuzaki, K. Fukuyama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2785 (1985).
6. Y. Amiel, *J. Org. Chem.*, **39**, 3867 (1974).
7. V. A. Vasin, I. Yu. Bolusheva, V. V. Razin, *J. Sulfur Chem.*, **26**, 139 (2005).
8. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения*, Мир, Москва, 1968, т. 1, с. 334.
9. Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Морил, *Спектрометрическая идентификация органических соединений*, Мир, Москва, 1977, с. 330.
10. G. Bott, L. D. Field, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5618 (1980).
11. G. Sieber, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **631**, 180 (1961).
12. Nobumasa Kamigata, Kumiko Udodaira, Toshio Shimizu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 783 (1997).

Мордовский государственный университет  
им. Н. П. Огарева, Саранск 430000, Россия  
e-mail: vasin@mrsu.ru

Поступило 16.10.2007

<sup>a</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург 198504, Россия  
e-mail: vvrazin@mail.ru