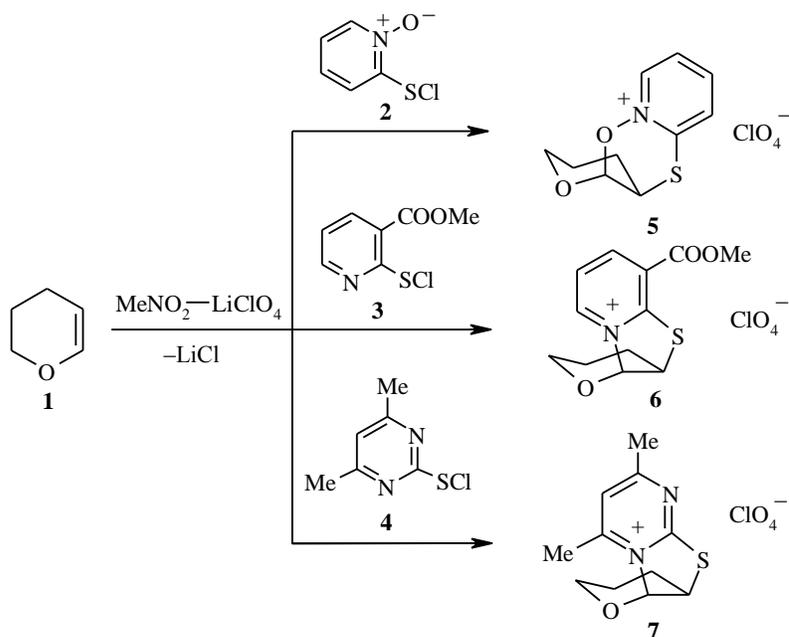


ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ГЕТАРЕНСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДОВ К 3,4-ДИГИДРОПИРАНУ

Ключевые слова: 3,4-дигидро-2Н-пиран, сульфенилхлориды, гетероциклизация.

Реакции 3,4-дигидропирана **1** с электрофильными реагентами, в том числе и сульфенилхлоридами, приводят обычно к продуктам 1,2-при-соединения [1–4].

Нами показано, что система перхлорат лития–нитрометан стимулирует полярное циклоприсоединение 2-хлорсульфенил-1-пиридин-1-оксида (**2**), 3-метоксикарбонил-2-пиридинсульфенилхлорида (**3**) и 4,6-диметил-2-пиримидинсульфенилхлорида (**4**) по кратной связи ненасыщенного эфира **1**, причем замыкание цикла осуществляется за счет нуклеофильного участия атома кислорода или азота тиогетарильного фрагмента реагента с образованием трициклических соединений **5–7**. Судя по данным спектров ЯМР ^1H , все изученные реакции протекают регио- и стереоспецифично, в спектрах соединений **5–7** КССВ протона фрагмента СНО находятся в интервале 2.5–5.1, а ширина сигнала протона фрагмента СНS (считая по крайним пикам) составляет 14.0–18.6 Гц. С учетом известных критериев определения стереохимии присоединения к дигидропирану [1], а также ранее полученных нами результатов [5, 6], можно считать, что образование конденсированных систем **5–7** происходит по схеме *цис*-цикло-присоединения.



Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на приборе Bruker DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 , масс-спектры – на квадрупольном масс-спектрометре Finnigan MAT INCOS 50 (энергия ионизации 70 эВ), ИК спектры – на приборе Specord M-80.

Реакции 3,4-дигидропирана **1 с сульфенилхлоридами **2–4**.** К раствору 0.84 г (10 ммоль) соединения **1** в 20 мл нитрометана при 20 °С прибавляют раствор 1.06 г (10 ммоль) LiClO_4 в 30 мл нитрометана и раствор 10 ммоль сульфенилхлорида **2–4** в 10 мл нитрометана. Через 10 мин отфильтровывают осадок LiCl , фильтрат упаривают в вакууме. После перекристаллизации остатка из метиленхлорида получают соединения **5–7**.

Перхлорат *цис*-3,4,4а,11а-тетрагидро-2Н-пирано[3,2-*e*]пиридо[1,2-*b*][1,4,2]оксатиа-зиния-10 (5**).** Выход 65%. Т. пл. 151–153 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1604, 1564, 1464, 1280, 1154, 1084, 832, 712. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.10 (1H, д, $^3J = 6.7$, Het); 8.22 (2H, м, Het); 7.75 (1H, д, т, $^3J = 7.2$, $J = 2.0$, Het); 6.22 (1H, д, $^3J = 2.5$, CHO); 4.21 (1H, м, $J = 15.6$, CHS); 3.95 (2H, м, CH_2O); 2.23 и 1.77 (4H, м, 2CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 149.21, 140.93, 140.53, 127.12, 123.27 (C_{Het}); 98.52 (CHO_2); 64.91 (CH_2O); 41.15 (CHS, в CDCl_3); 26.36 и 21.65 (2CH_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 209 [$\text{M}^+ - \text{HClO}_4$] (**2**); 192 (**5**); 162 (**47**); 127 (**9**); 111 (**67**); 78 (**100**); 67 (**47**); 51 (**55**). Найдено, %: С 38.32; Н 3.76; N 4.41; S 10.47. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ClNO}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 38.78; Н 3.91; N 4.52; S 10.35.

Перхлорат *цис*-6-метоксикарбонил-3,4,4а,10а-тетрагидро-2Н-пирано[2',3':4,5][1,3]-тиазоло-[3,2-а]пиридиния-10 (6). Выход 87%. Т. пл. 84–86 °С. ИК спектр (пленка), ν , см^{-1} : 1716, 1598, 1576, 1456, 1436, 1418, 1304, 1146, 1088, 924, 878, 828, 766. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 9.10 (1H, д, $^3J = 6.3$, Het); 8.92 (1H, д, $^3J = 7.5$, Het); 7.97 (1H, т, $^3J = 6.3$, $^3J = 7.5$, Het); 6.54 (1H, д, $^3J = 5.2$, CHN^+); 4.36 (1H, м, *J* = 18.6, CHS); 4.02 (3H, с, OCH_3); 3.92 и 3.75 (2H, м, CH_2O); 2.27 и 1.95 (4H, м, 2CH_2). Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 251 [$\text{M}^+ - \text{HClO}_4$] (25); 220 (98); 194 (14); 111 (8); 78 (12); 60 (15); 50 (100). Найдено, %: С 41.45; Н 4.11; N 3.85; S 9.27. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClNO}_7\text{S}$. Вычислено, %: С 40.97; Н 4.01; N 3.98; S 9.11.

Перхлорат *цис*-2,4-Диметил-7,8,9,9а-тетрагидро-5Н-пирано[2',3':4,5][1,3]тиазоло-[3,2-а]пиримидиния-5 (7). Выход 45%. Т. пл. 147–149 °С (разл). ИК спектр (КВг), ν , см^{-1} : 1610, 1536, 1448, 1380, 1280, 1084, 1040, 918, 672. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 7.81 (1H, с, Het); 6.63 (1H, д, $^3J = 4.4$, CHN^+); 4.59 (1H, м, *J* = 14.0, CHS); 3.90 и 3.78 (2H, м, CH_2O); 2.74 и 2.63 (6H, с, 2CH_3); 2.37 и 1.77 (4H, м, 2CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 177.51, 170.38, 161.45, 119.35 (C_{Het}); 89.93 (CHN^+); 64.37 (CH_2O); 43.45 (CHS); 24.80 и 23.35 (2CH_2); 19.03 и 18.64 (2CH_3). Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$, %): 222 [$\text{M}^+ - \text{HClO}_4$] (33); 192 (100); 108 (42); 67 (63); 53 (25). Найдено, %: С 40.69; Н 4.77; N 8.51; S 10.11. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 40.39; Н 4.68; N 8.68; S 10.93.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. С. Зефирова, Н. М. Шехтман, Р. А. Караханов, *ЖОрХ*, **3**, 1925 (1966).
2. U. E. Diner, J. W. Lown, *Can. J. Chem.*, **49**, 403 (1971).
3. М. Б. Газизов, А. И. Разумов, И. Х. Гизатуллина, *ЖОХ*, **50**, 2386 (1980).
4. И. П. Смолякова, В. А. Смит, А. И. Луценко, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 82 (1987).
5. А. В. Борисов, В. К. Бельский, Г. Н. Борисова, В. К. Османов, Ж. В. Мацулевич, Т. В. Гончарова, *ХГС*, 763 (2001).
6. А. В. Борисов, Т. В. Гончарова, В. К. Османов, Г. Н. Борисова, Ж. В. Мацулевич, Н. Г. Фролова, Е. Д. Савин, *ХГС*, 1304 (2002).

**А. В. Борисов, В. К. Османов, И. Г. Соколов,
Г. Н. Борисова, Ж. В. Мацулевич**

Поступило в редакцию 04.10.2004

*Нижегородский государственный
технический университет,
Нижний Новгород 603606, Россия
e-mail: ifxf@nntu.nnov.ru*

ХГС. – 2006. – № 2. – С. 303