

ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 6.05 (1H, с, СН); 7.24–8.10 (9H, гр. с, АгН); 13.29 (1H, с, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 265 (68)  $[\text{M}]^+$ . Найдено, %: С 72.44; Н 4.20; N 5.28.  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ . Вычислено, %: С 72.45; Н 4.18; N 5.28. М 265.

*E*-2-*n*-Толуоилметилен-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазин-4-он (**2b**) синтезируют аналогично. Выход 0.40 г (82%). Т. пл. 185–186 °С (бензол). ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1705 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1640 шир. (СОАг). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.40 (3H, с, Me); 6.00 (1H, с, СН); 7.21–8.08 (8H, гр. с, АгН); 13.29 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.53 (Me); 81.09 ( $\text{C}_{(2)}=\text{CH}$ ); 116.35 ( $\text{C}_{(4a)}$ ); 125.20–142.91 (Аг); 153.88 ( $\text{C}_{(8a)}$ ); 156.78 ( $\text{C}_{(2)}$ ); 160.26 ( $\text{C}_{(4)}$ ); 189.61 ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Найдено, %: С 73.18; Н 4.79; N 5.03.  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ . Вычислено, %: С 73.11; Н 4.69; N 5.01.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 03-03-06634, 01-03-32641, 02-03-96411), спектры ЯМР сняты в ЦКП "Урал-ЯМР" (грант РФФИ № 00-03-40139).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. С. Андрейчиков, Т. Н. Токмакова, Л. А. Шурова, И. Б. Подвинцев, З. Д. Белых, С. Н. Шуруп, *Хим. журн. уральских университетов*, **1**, 186 (1992).

**А. А. Новиков, Е. С. Востров, А. Н. Масливец**

*Пермский государственный университет,  
Пермь 614990, Россия  
e-mail: koh2@psu.ru*

*Поступило в редакцию 14.07.2003*

ХГС. – 2003. – № 9. – С. 1430

---

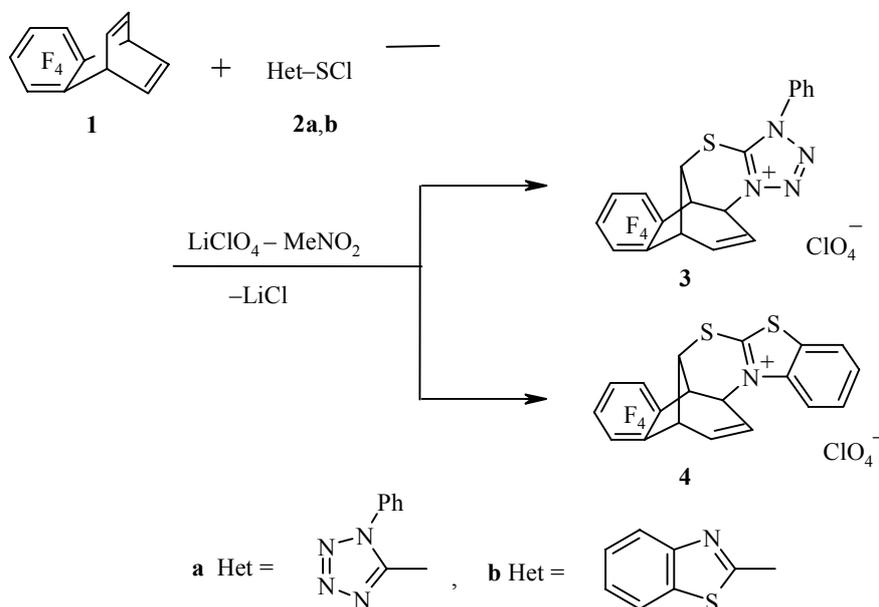
#### ТАНДЕМНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА – ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ В РЕАКЦИЯХ ТЕТРАФТОРБЕНЗОБАРРЕЛЕНА С ГЕТАРЕНСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДАМИ

**Ключевые слова:** диены, сульфенилхлориды, гетероциклизация.

Ранее были детально исследованы реакции тетрафторбензобаррелена (**1**) с арен- и метансульфенилгалогенидами [1].

В настоящей работе с целью развития нового подхода к синтезу серосодержащих гетероциклов [2] изучено взаимодействие диена **1** с гетаренсульфенилхлоридами, содержащими в гетарильном фрагменте потенциально нуклеофильный атом азота. Нами установлено, что система перхлорат лития–нитрометан стимулирует циклоприсоединение 1-фенил-тетразол-5- и 1,3-бензотиазол-2-сульфенилхлоридов (**2a** и **2b**) к диену **1**, причем

замыканию цикла предшествует перегруппировка Вагнера–Меервейна. В результате этих процессов образуются полициклические системы **3** и **4** с выходами 72 и 79% соответственно.



**Общая методика сульфенилирования диена 1.** К раствору 2.26 г (10 ммоль) диена **1** в 20 мл нитрометана при 20 °С прибавляют раствор 1.06 г (10 ммоль)  $\text{LiClO}_4$  в 30 мл нитрометана и раствор 10 ммоль сульфенилхлорида **2a,b** в 15 мл нитрометана. Через 30 мин отфильтровывают осадок  $\text{LiCl}$ , фильтрат упаривают в вакууме. После перекристаллизации остатка из метиленхлорида получают соединения **3, 4**.

**15-Фенил-3,4,5,6-тетрафтор-17-тиа-12-азония-13,14,15-тризапентацикло[9.7.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>8,18</sup>.0<sup>12,16</sup>]октадека-2(7),3,5,9,12(16),13-гексаенперхлорат (3).** Т. пл. 285–287 °С (разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1492, 1452, 1400, 1408, 1296, 976, 764, 738, 692, 624 (Het, Ph); 1092 ( $\text{ClO}_4$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.81 (5H, м, Ph); 6.86 (1H, д. д.,  $J_{8,9} = 6.4$ ,  $J_{9,10} = 9.2$ , H-C<sub>(9)</sub>); 6.08 (1H, д. д.,  $J_{1,11} = 2.5$ ,  $J_{10,11} = 4.3$ , H-C<sub>(11)</sub>); 5.59 (1H, д. д. д.,  $J_{1,10} = 2.0$ , H-C<sub>(10)</sub>); 4.63 (1H, т,  $J_{1,18} = J_{8,18} = 4.7$ , H-C<sub>(18)</sub>); 4.34 (1H, м, H-C<sub>(1)</sub>); 4.17 (1H, м, H-C<sub>(8)</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ , м. д.: 151.17 (C<sub>(16)</sub>); 135.90 (C<sub>(10)</sub>); 132.16, 130.87, 130.24, 129.36, 124.27, 123.28 (C<sub>Ar</sub>); 118.25 (ДМСО- $d_6$ , C<sub>(9)</sub>); 53.49 (C<sub>(11)</sub>); 48.74 (C<sub>(8)</sub>); 41.39 (C<sub>(18)</sub>); 39.75 (C<sub>(1)</sub>). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (188 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$  ( $\text{CFCl}_3$ ), м. д.: -138.46, -144.12, -154.36, -156.68. Найдено, %: С 44.98; Н 2.11; N 10.87; S 6.21.  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{ClF}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: С 45.39; Н 2.20; N 11.14; S 6.38.

**15,16,17,18-Тетрафтор-9,11-дитиа-2-азониягексацикло[11.9.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,20</sup>.0<sup>14,19</sup>]докоза-2(10),3(8),4,6,14(19),15,17,21-октаенперхлорат (4).** Т. пл. 270–272 °С (разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1652, 1488, 1450, 1412, 1310, 1272, 1144, 990, 752, 730, 700 (Het, Ar); 1092 ( $\text{ClO}_4$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.39 (1H, д,  $J = 3.4$ , Ar); 8.37 (1H, д,  $J = 3.4$ , Ar); 7.81 (1H, т,  $J = 3.4$ , Ar); 7.70 (1H, т,  $J = 3.4$ , Ar); 6.77 (1H, д. д.,  $J_{20,21} = 7.0$ ,  $J_{21,22} = 9.5$ , H-C<sub>(21)</sub>); 6.38 (1H, с, C<sub>(1)</sub>); 5.30 (1H, д. д.,  $J_{13,22} = 2.5$ , H-C<sub>(22)</sub>); 4.61 (1H, т,  $J_{12,13} = J_{12,20} = 4.5$ , H-C<sub>(12)</sub>); 4.34 (1H, м, H-C<sub>(13)</sub>); 4.25 (1H, м, H-C<sub>(20)</sub>). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (188 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$  ( $\text{CFCl}_3$ ), м. д.: -137.04, -143.13, -153.98, -156.20. Найдено, %: С 6.04; Н 1.97; N 2.75; S 12.87.  $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{ClF}_4\text{NO}_4\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 46.40; Н 2.05; N 2.85; S 34.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. А. Нисневич, В. И. Маматюк, В. А. Бархаш, Т. Н. Великохатко, Н. К. Садовая, Н. С. Зефилов, О. И. Любинская, Г. С. Микаелян, В. А. Смит, Е. Ю. Грудзинская, Е. В. Скоробогатова, В. Р. Карташов, Т. И. Новикова, И. В. Бодриков, *ЖОрХ*, **26**, 84 (1990).
2. А. В. Борисов, В. К. Бельский, Г. Н. Борисова, В. К. Османов, Ж. В. Мацулевич, Т. В. Гончарова, *ХГС*, 763 (2001).

**А. В. Борисов, Г. Н. Борисова, Ю. А. Никонова,  
В. К. Османов, Ж. В. Мацулевич**

Нижегородский государственный  
технический университет,  
Нижний Новгород 603606, Россия  
e-mail: carbon@sandy.ru

Поступило в редакцию 28.05.2003

ХГС. – 2003. – № 9. – С. 1431

## ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ В РЕАКЦИИ 2-ХЛОРСУЛЬФЕНИЛ-1-ПИРИДИН-1-ОКСИДА С *транс*-СТИЛЬБЕНОМ

**Ключевые слова:** алкены, сульфенилхлориды, гетероциклизация.

Недавно нами показано, что эффективным подходом к синтезу S,N-гетероциклов может служить циклоприсоединение к непредельным соединениям гетаренсульфенилхлоридов, содержащих в гетарильном фрагменте потенциально нуклефильный атом азота [1–5].

В настоящей работе изучена возможность вовлечения в процесс циклообразования в реакциях с алкенами 2-хлорсульфенил-1-пиридин-1-оксида (**1**), полученного при действии сульфурилхлорида на 2-меркапто-1-пиридин-1-оксид по известной методике хлорирования тиолов [6]. Нами найдено, что при взаимодействии сульфенилхлорида **1** с *транс*-стильбеном **2** в метиленхлориде и нитрометане в присутствии перхлората лития образуются продукты циклизации за счет замыкания цикла атомом кислорода N-оксидной группы – хлорид (**3a**) и перхлорат (**3b**) *транс*-2,3-дифенил-2,3-дигидропиридо[1,2-*b*][1,4,2]оксатиазиния с выходами 92 и 95% соответственно.

