

УДК 547.789.6

А. В. Борисов<sup>1</sup>, Ж. В. Мацулевич<sup>1</sup>, В. К. Османов<sup>1</sup>, Г. Н. Борисова<sup>1</sup>,  
Г. К. Фукин<sup>2</sup>, В. А. Коршунова<sup>1</sup>

## НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЙ ДИОРГАНИЛДИСУЛЬФИДОВ С АЛКЕНАМИ

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева<sup>1</sup>,  
Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН<sup>2</sup>

Реакции дигетарилдисульфидов (HetS)<sub>2</sub>, где Het = 8-хинолил, 1,3-бензотиазол-2-ил, 4,6-диметил-2-пиримидил и 4,6-диметил-3-циано-2-пиридил, с норборненом в метиленхлориде в присутствии пентахлорида сурьмы приводят к образованию продуктов циклоприсоединения серосодержащего электрофила с замыканием цикла атомом азота тиогетарильного фрагмента.

*Ключевые слова:* диорганилдисульфиды, алкены, циклоприсоединение.

Важнейшее значение среди синтетических подходов к гетероциклическим системам приобрели реакции циклоприсоединения по кратным связям углерод-углерод и углерод-гетероатом – 1,3-диполярное циклоприсоединение, гетерореакция Дильса-Альдера, [2+2]-циклоприсоединение [1,2].

В последние годы при конструировании гетероциклических соединений широко используется циклообразование в реакциях непредельных соединений с электрофильными реагентами с замыканием цикла нуклеофильно активным фрагментом непредельного субстрата [3-7]. Примеры циклообразования такого типа весьма многочисленны, а в замыкании цикла могут участвовать различные электронодонорные центры – атомы кислорода, азота, серы и др., включенные в функциональную группу непредельного соединения. Альтернативный же вариант циклообразования в реакциях электрофильного присоединения по кратным связям, в котором в роли нуклеофильного партнера участвуют фрагменты исходного электрофила, так называемое "катионное полярное циклоприсоединение" [8,9], оказался исследованным в значительно меньшей степени, что связано с довольно ограниченным ассортиментом подходящих реагентов.

Как показано в наших работах, значительный интерес в плане реализации рассматриваемого альтернативного варианта синтеза гетероциклов представляют гетаренсульфенилхлориды, содержащие в гетарильном фрагменте потенциально нуклеофильные центры [10-16]. Нами синтезирован ряд новых гетаренсульфенилхлоридов – производных пиридина, пиримидина, хинолина, 1,3-бензотиазола и N-оксида пиридина; изучены их реакции с некоторыми непредельными соединениями; найдены условия, при которых происходят тандемные процессы присоединения – циклизации с замыканием цикла атомом азота или кислорода сульфенильного фрагмента; продемонстрированы эффективность и синтетические возможности предложенного подхода к синтезу N,S- и N,O,S-содержащих гетероциклов.

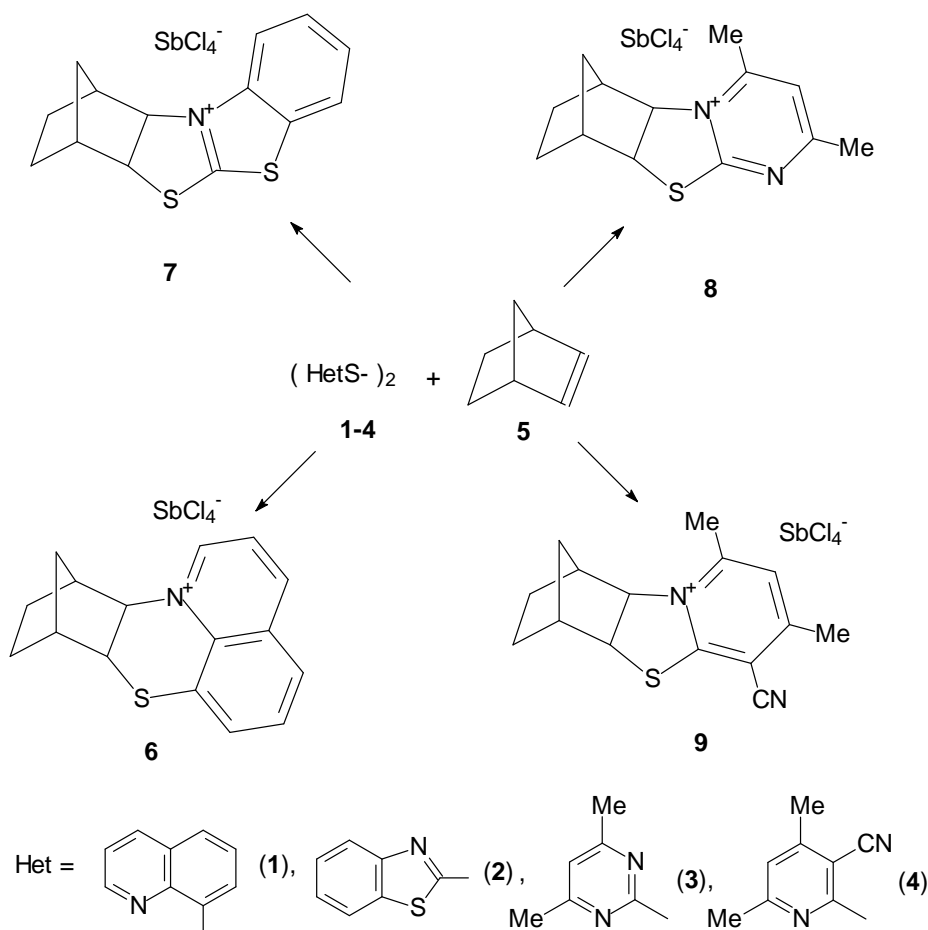
В настоящей работе в качестве потенциальных реагентов гетероциклизации использовались дигетарилдисульфиды (**1-4**), применявшиеся ранее нами как исходные соединения для получения уже указанных гетаренсульфенилхлоридов. Мы полагали, что вовлечение в процесс гетероциклизации непосредственно дигетарилдисульфидов позволит исключить одну из промежуточных стадий и таким образом упростить процедуру синтеза целевых гетероциклов. С другой стороны, решение данной задачи представляло, на наш взгляд, и значительный самостоятельный интерес, поскольку повышало синтетический потенциал реакций диорганилдисульфидов с алкенами в целом. Как известно, диорганилдисульфиды в обычных условиях вообще не реагируют с алкенами. Активация диорганилдисульфидов достигается действием на них кислот Льюиса – солей олова, железа, лития и др. [17-20], а также различ-

ных металлокомплексов [21, 22]. Указанные активирующие добавки стимулируют присоединение диарил- и диалкилдисульфидов к алкенам обычно с образованием продуктов дисульфенилирования – вицинальных дитиоэфиров. Так, в присутствии рутениевых комплексов дифенилдисульфид реагирует с алкенами, в том числе и норборненом, с образованием 1,2-бисорганилсульфидов [21]. Известны также примеры, когда при взаимодействии диорганилдисульфидов с непредельными соединениями в условиях активации кислотами Льюиса образуются продукты сопряженного присоединения или внутримолекулярной циклизации за счет нуклеофильного участия функциональных групп исходного непредельного субстрата [23, 24].

В качестве модельного субстрата в работе использовался норборнен (**5**), а кислоты Льюиса – пентахлорид сурьмы.

Мы установили, что при взаимодействии дигетарилдисульфидов (**1-4**) с алкеном **5** в метиленхлориде в присутствии пентахлорида сурьмы при 0 °С реализуется принципиально новое для реакций диорганилдисульфидов с алкенами направление. В этих условиях образуются продукты аннелирования норборнанового остова – полициклические системы **6-9** с выходами 85, 81, 83 и 87% соответственно (схема 1).

Схема 1



Строение полученных соединений доказано методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ИК спектроскопии и подтверждено данными элементного анализа. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР проводилось с использованием экспериментов COSY, HSQC, HMBC и NOESY. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **6-9** протоны фрагментов  $\text{CHS}$  и  $\text{CHN}^+$  проявляются в виде дублетов с  $\text{KCCB } ^3J = 8,0-8,3$  Гц. Такой характер сигналов, в соответствии с литературными данными [25], свидетельствует об эндорасположении указанных атомов водорода.

Молекулярное строение соединения **6** доказано методом РСА (рис. 1). Длины связей и валентные углы в соединении **6** (табл. 1) имеют ожидаемые значения [26].

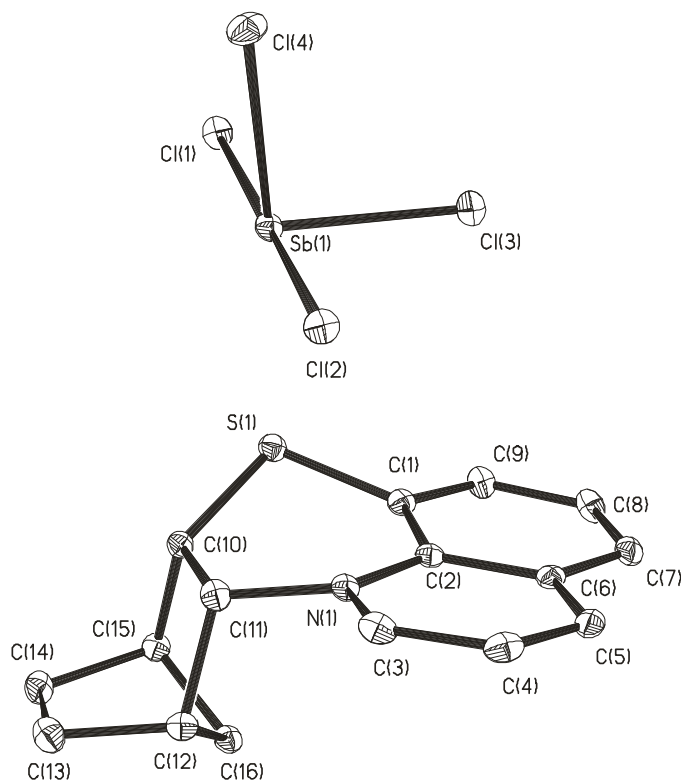


Рис. 1. Строение соединения **6** (атомы водорода не показаны).  
Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%

Таблица 1

Длины связей  $d$  и валентные углы  $\omega$  в молекуле соединения **6**

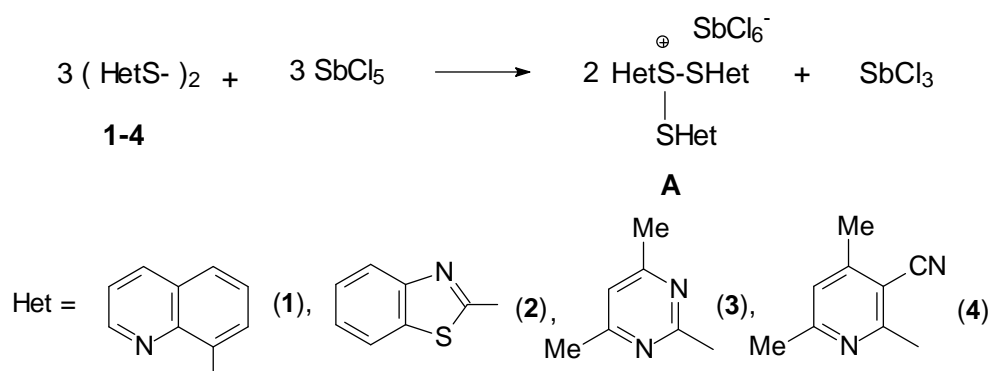
Связь	$d$ ,	Угол	$\omega$ , град.
1	2	3	4
Sb(1)-Cl(4)	2.400(8)	Cl(4)-Sb(1)-Cl(3)	96.07(3)
Sb(1)-Cl(3)	2.406(9)	Cl(4)-Sb(1)-Cl(2)	90.10(3)
Sb(1)-Cl(2)	2.557(8)	Cl(3)-Sb(1)-Cl(2)	90.88(3)
Sb(1)-Cl(1)	2.697(8)	Cl(4)-Sb(1)-Cl(1)	88.15(3)
S(1)-C(1)	1.744(3)	Cl(3)-Sb(1)-Cl(1)	90.30(3)
S(1)-C(10)	1.795(3)	Cl(2)-Sb(1)-Cl(1)	177.98(3)
N(1)-C(3)	1.338(4)	C(1)-S(1)-C(10)	101.26(15)
N(1)-C(2)	1.380(4)	C(3)-N(1)-C(2)	119.9(3)
N(1)-C(11)	1.506(4)	C(3)-N(1)-C(11)	114.7(3)
C(1)-C(9)	1.379(5)	C(2)-N(1)-C(11)	125.2(3)
C(1)-C(2)	1.418(4)	C(9)-C(1)-C(2)	119.4(3)
C(2)-C(6)	1.429(4)	C(9)-C(1)-S(1)	117.9(2)
C(3)-C(4)	1.385(5)	C(2)-C(1)-S(1)	122.0(2)
C(4)-C(5)	1.359(5)	N(1)-C(2)-C(1)	122.4(3)
C(5)-C(6)	1.414(4)	N(1)-C(2)-C(6)	118.9(3)
C(6)-C(7)	1.406(5)	C(1)-C(2)-C(6)	118.7(3)
C(7)-C(8)	1.371(5)	N(1)-C(3)-C(4)	122.8(3)
C(8)-C(9)	1.401(5)	C(5)-C(4)-C(3)	119.3(3)
C(10)-C(11)	1.548(4)	C(4)-C(5)-C(6)	120.0(3)
C(10)-C(15)	1.550(4)	C(7)-C(6)-C(5)	121.7(3)
C(11)-C(12)	1.543(4)	C(7)-C(6)-C(2)	119.7(3)

Окончание табл. 1

1	2	3	4
C(12)-C(16)	1.533(4)	C(5)-C(6)-C(2)	118.6(3)
C(12)-C(13)	1.534(5)	C(8)-C(7)-C(6)	120.5(3)
C(13)-C(14)	1.558(5)	C(7)-C(8)-C(9)	120.0(3)
C(14)-C(15)	1.519(5)	C(1)-C(9)-C(8)	121.5(3)
C(15)-C(16)	1.531(5)	C(11)-C(10)-C(15)	104.2(2)
		C(11)-C(10)-S(1)	116.7(2)
		C(15)-C(10)-S(1)	115.3(2)
		N(1)-C(11)-C(12)	108.7(3)
		N(1)-C(11)-C(10)	117.8(3)
		C(12)-C(11)-C(10)	101.2(2)
		C(16)-C(12)-C(13)	102.7(3)
		C(16)-C(12)-C(11)	100.7(3)
		C(13)-C(12)-C(11)	108.5(3)
		C(12)-C(13)-C(14)	103.5(3)
		C(15)-C(14)-C(13)	102.2(3)
		C(14)-C(15)-C(16)	101.5(3)
		C(14)-C(15)-C(10)	106.2(3)
		C(16)-C(15)-C(10)	102.6(2)
		C(15)-C(16)-C(12)	94.2(2)

На основании полученных результатов можно сделать определенные суждения о схеме образования сера-, азотсодержащих гетероциклов при действии на норборнен системы диорганилдисульфид – пентахлорид сурьмы. Очевидно, что в результате взаимодействия диорганилдисульфидов (1-4) с пентахлоридом сурьмы генерируются новые электрофильные реагенты. С учетом литературных данных строение таких реагентов можно представить в виде структур типа (А) [27, 28] (схема 2).

Схема 2



Генерируемые таким образом S-центрированные электрофилы типа А далее вступают в  $\text{Ad}_E$ -реакции с алкеном 5, в результате которых и образуются продукты тандемной реакции присоединения – циклизации с замыканием цикла атомом азота тиогетарильного фрагмента.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  получены на спектрометре «Bruker Avance-600» (рабочая частота 500 и 150 МГц соответственно) в ДМСО- $d_6$ . ИК спектры регистрировали на приборе «Shimadzu IR-Prestige 21» в таблетках KBr.

**Взаимодействие норборнена с дигетарилдисульфидами 1-4 в присутствии пентахлорида сурьмы (общая методика).** К раствору 15 ммоль дисульфида **1-4** в 200 мл метиленхлорида при 0 °С прибавляли раствор 15 ммоль  $\text{SbCl}_5$  в 50 мл метиленхлорида и раствор 0,94 г (10 ммоль) алкена **5** в 20 мл метиленхлорида. Через 24 ч отфильтровывали образовавшийся осадок соединения **6-9**, который перекристаллизовывали из метиленхлорида.

**Тетрахлорантимонит 8-тиа-1-азонийпентацикло[7.7.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>13,17</sup>]октадека-1(17),9,11,13,15-пентаена (6).** Кристаллы оранжевого цвета, т.пл. 163-165 °С. Найдено (%): С, 36.96; Н, 3.04.  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{NSSb}$ . Вычислено (%): С, 37.11; Н, 3.11. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1655, 1577, 1552, 1382, 1300, 842. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.40, 1.51 (оба м, по 1 Н, Н(5)); 1.46 (д, 1 Н, Н(18<sub>syn</sub>),  $J = 10.4$ ); 1.68 (м, 2 Н, Н(4)); 1.83 (д, 1 Н, Н(18<sub>anti</sub>),  $J = 10.4$ ); 2.53 (уш. с, 1 Н, Н(6)); 2.57 (уш. с, 1 Н, Н(3)); 3.96 (д, 1 Н, Н(7),  $J = 8.0$ ); 5.45 (д, 1 Н, Н(2),  $J = 8.0$ ); 8.03 (т, 1 Н, Н(11),  $J = 8.0$ ); 8.21 (м, 1 Н, Н(15)); 8.20 (д, 1 Н, Н(12),  $J = 9.0$ ); 8.28 (д, 1 Н, Н(10),  $J = 8.2$ ); 9.28 (д, 1 Н, Н(14),  $J = 9.4$ ); 9.78 (д, 1 Н, Н(16),  $J = 5.4$ ).

**Тетрахлорантимонит 10,12-дитиа-3-азонийпентацикло[12.2.1.0<sup>2,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]гептадека-3(11),4(9),5,7-тетраена (7).** Кристаллы желтого цвета, т.пл. 187-189 °С. Найдено (%): С, 35.98; Н, 2.62.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{NS}_2\text{Sb}$ . Вычислено (%): С, 32.09; Н, 2.69. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2235, 1645, 1465, 1388, 1255, 775. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.39, 1.61 (оба м, по 1 Н, Н(15)); 1.44 (д, 1 Н, Н(17<sub>syn</sub>),  $J = 10.3$ ); 1.65 (м, 2 Н, Н(4)); 1.74 (д, 1 Н, Н(17<sub>anti</sub>),  $J = 10.3$ ); 2.68 (уш. с, 1 Н, Н(14)); 3.05 (уш. с, 1 Н, Н(1)); 4.72 (д, 1 Н, Н(13),  $J = 8.1$ ); 5.25 (д, 1 Н, Н(2),  $J = 8.1$ ); 7.36 (д, 1 Н, Н(8),  $J = 8.6$ ); 7.57 (т, 1 Н, Н(7),  $J = 8.0$ ); 8.07 (т, 1 Н, Н(6),  $J = 8.0$ ); 8.25 (д, 1 Н, Н(5),  $J = 7.6$ ).

**Тетрахлорантимонит 4,6-диметил-9-тиа-3-азоний-7-азатетрацикло[9.2.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>]тетрадека-3(8),4,6-триена (8).** Кристаллы оранжевого цвета, т.пл. 159-161 °С. Найдено (%): С, 31.36; Н, 3.38.  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{SSb}$ . Вычислено (%): С, 31.42; Н, 3.45. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1634, 1537, 1463, 1375, 1282. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.40, 1.56 (оба м, по 1 Н, Н(12)); 1.46 (д, 1 Н, Н(14<sub>syn</sub>),  $J = 11.5$ ); 1.65 (м, 2 Н, Н(13)); 1.86 (д, 1 Н, Н(14<sub>anti</sub>),  $J = 11.5$ ); 2.55 (уш. с, 1 Н, Н(11)); 2.57, 2.76 (оба с, по 3 Н,  $2\text{CH}_3$ ); 2.88 (уш. с, 1 Н, Н(1)); 4.26 (д, 1 Н, Н(10),  $J = 8.1$ ); 5.23 (д, 1 Н, Н(2),  $J = 8.1$ ); 7.62 (с, 1 Н, Н(5)). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.): 19.82 ( $\text{CH}_3$ ); 24.10 ( $\text{CH}_3$ ); 25.10 ( $\text{C}^{12}$ ); 26.34 ( $\text{C}^{13}$ ); 32.73 ( $\text{C}^{14}$ ); 43.40 ( $\text{C}^{11}$ ); 44.21 ( $\text{C}^1$ ); 48.74 ( $\text{C}^{10}$ ); 74.45 ( $\text{C}^2$ ); 119.07, 161.42, 170.82, 174.93 ( $\text{C}^{\text{Het}}$ ).

**Тетрахлорантимонит 7-циано-4,6-диметил-9-тиа-3-азоний тетрацикло[9.2.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>]тетрадека-3(8),4,6-триена (9).** Кристаллы желтого цвета, т.пл. 172-173 °С. Найдено (%): С, 34.52; Н, 3.24.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{SSb}$ . Вычислено (%): С, 34.58; Н, 3.29. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1642, 1575, 1480, 1390, 1255. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.39, 1.54 (оба м, по 1 Н, Н(12)); 1.45 (д, 1 Н, Н(14<sub>syn</sub>),  $J = 11.4$ ); 1.65 (м, 2 Н, Н(13)); 1.86 (д, 1 Н, Н(14<sub>anti</sub>),  $J = 11.4$ ); 2.54 (уш. с, 1 Н, Н(11)); 2.56, 2.76 (оба с, по 3 Н,  $2\text{CH}_3$ ); 2.87 (уш. с, 1 Н, Н(1)); 4.26 (д, 1 Н, Н(10),  $J = 8.3$ ); 5.29 (д, 1 Н, Н(2),  $J = 8.3$ ); 7.76 (с, 1 Н, Н(5)). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.): 21.26 ( $\text{CH}_3$ ); 21.49 ( $\text{CH}_3$ ); 26.02 ( $\text{C}^{12}$ ); 27.04 ( $\text{C}^{13}$ ); 33.66 ( $\text{C}^{14}$ ); 44.45 ( $\text{C}^{11}$ ); 45.50 ( $\text{C}^1$ ); 53.34 ( $\text{C}^{10}$ ); 80.67 ( $\text{C}^2$ ); 113.02 (CN); 105.04, 126.97, 157.68, 160.52, 162.67 ( $\text{C}^{\text{Het}}$ ).

**Рентгеноструктурное исследование соединения 6.** Экспериментальные наборы интенсивностей измеряли на автоматическом дифрактометре Smart APEX (графитовый монохроматор,  $\text{Mo-K}_\alpha$  излучение,  $\omega$ - $\theta$  сканирование). Структуры решены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов по  $F^2_{\text{hkl}}$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Водородные атомы найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены изотропно. Все расчеты проведены с использованием программного комплекса SHELXTL v.6.12 [29]. Кристаллы  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{NSSb}$  при температуре 100 К моноклинные,  $a = 9.7599(5)$ ,  $b = 10.1019(6)$ ,  $c = 18.9310(10)$  Å,  $\beta = 95.1380(10)^\circ$ ,  $V = 1858.97(18)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , пространственная группа  $P2(1)/c$ ,  $d_{\text{расч}} = 1.850$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 2.168$  мм<sup>-1</sup>,  $2.10 \leq \theta \leq 26.0^\circ$ , измерено 15315 отражений, из них 3640 отражений [ $R_{\text{int}} = 0.0400$ ] независимых,  $GOOF = 1.013$ ,  $R_1 = 0.0360$ ,  $wR_2 = 0.0847$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_1 = 0.0488$ ,  $wR_2 = 0.0889$  (по всем данным), остаточная электронная плотность 1.947 / -1.334 е.Å<sup>-3</sup>.

## Библиографический список

1. **Джилкрист, Т.** Химия гетероциклических соединений / Т. Джилкрист. – М.: Мир, 1996. – 464 с.
2. **Джоуль, Дж.** Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс. – М.: Мир, 2004. – 728 с.
3. **Геваза, Ю.И.** Электрофильная внутримолекулярная циклизация олефинов / Ю.И. Геваза, В.И. Станинец, Н.С. Зефиоров. – Киев: Наукова думка. – 1990. – 156 с.
4. **Литвинов, В.П.** Химия тиенопиридинов и родственных систем / В.П. Литвинов, В.В. Доценко, С.Г. Кривоколыско. – Москва: Наука. 2006. – 407 с.
5. **Robin, S.** Electrophilic cyclization of unsaturated amides / S. Robin, G. Rousseau // *Tetrahedron*. - 1998. - V. 54. - P. 13681-13736.
6. **Li, Ch.-Le** Synthesis of heterocyclic and carbocyclic compounds via alkynyl, allyl, and propargyl organometallics of cyclopentadienyl iron, molybdenum, and tungsten complexes / Ch.-Le Li, R.-Sh. Liu // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. № 8. - P. 3127-3161.
7. Halo- and selenolactonisation: the two major strategies for cyclofunctionalisation / S. Ranganathan [at al.] // *Tetrahedron*. 2004. V. 60. - P. 5273-5308.
8. **Schmidt, R.R.** Polar cycloadditions / R.R. Schmidt // *Angew. Chem. Internat. Edit.* 1973. V. 12. № 3. - P. 212-224.
9. **Bradsher, C.K.** Cationic polar cycloaddition / C.K. Bradsher // *Advances in Heterocyclic Chemistry*. 1974. V. 16. - P. 289-325.
10. Сульфенилгалогениды в синтезе гетероциклов. 1. Гетероциклизация в реакциях 1-фенил-5-тетразолилсульфенилхлорида с арилолефинами / А.В. Борисов [и др.] // *Химия гетероцикл. соединений*. 2001. № 6. С. 763-767.
11. Сульфенилгалогениды в синтезе гетероциклов. 2. Циклизация в реакциях гетаренсульфенилхлоридов с 3,3- диметил-1-бутеном / А.В. Борисов [и др.] // *Химия гетероцикл. соединений*. 2005. № 6. С. 893-900.
12. Аннелирование норборненового остова в реакциях гетарен-сульфенилхлоридов с норборнадиеном / А.В. Борисов [и др.] // *Химия гетероцикл. соединений*. 2005. № 6. С. 925-927.
13. Новое направление сульфенилирования диметилового эфира бицикло[2.2.2]окт-5-ен-эндо-2,эндо-3-дикарбоновой кислоты / В.К. Османов [и др.] // *Изв. АН. Сер. химическая*. 2008. № 12. С. 2552-2553.
14. Synthesis of condensed sulfur- and nitrogen-containing heterocycles *via* polar cycloaddition of heterarene sulfonyl chlorides to a C-C multiple bond / A.V. Borisov [at al.] // *Mendeleev Comm.* 2009. № 1. - P. 49-51.
15. **Османов, В.К.** Особенности реакции 3,4-дигидро-2*H*-пирана с 2-хлорсульфенил-1-пиридин-1-оксидом / В.К. Османов, Г. К. Фукин, А. В. Борисов // *Изв. АН. Сер. химическая*. 2009. № 3. С. 633-635.
16. **Османов, В.К.** Каскадная гетероциклизация в реакции тетрафторбензобаррелена с 3-метоксикарбонил-2-пиридинсульфенилхлоридом / В.К. Османов [и др.] // *Изв. АН. Сер. химическая*. - 2009.- № 3.- С. 637-638.
17. **Caserio, M. C.** Boron trifluoride catalized addition of disulfides to alkenes / M. C. Caserio, C. L. Fisher, J. K. Kim // *J. Org. Chem.* 1985. V. 50. - P. 4390-4393.
18. **Бодриков, И.В.** Реакция диметилдисульфида со стирилом / И.В. Бодриков, Л.И. Ковалева, Н.С. Зефиоров // *ЖОрХ*. 1976. Т. 12. № 11. С. 2476-2477.
19. **Мартынов, А.В.** Стереоселективное присоединение диорганилдихалькогенидов к циклогексену при катализе хлорным оловом / А.В. Мартынов, А.Р. Жинкин, С.В. Амосова // *ЖОрХ*. - 2006. Т. 42. № 2. С. 207-209.
20. **Yamagiwa, N.** Convenient method for the addition of disulfides to alkenes / N. Yamagiwa, Y. Suto, Y. Torisawa // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2007. № 17. - P. 6197-6201.
21. First transition-metal complex catalized addition of organic disulfides to alkenes enables the rapid synthesis of vicinal-dithioethers / T. Kondo [at al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 2. - P. 482-483.
22. **Ananikov, V.P.** Palladium-catalized addition of disulfides and diselenides to alkynes under solvent free conditions / V.P. Ananikov, I.P. Beletskaya // *Org. Biomol. Chem.* 2004. V. 2. - P. 284-287.
23. **Trost, B.M.** Hydroxysulfenylation of olefins. An olefin cleavage with functional group differentiation / B.M. Trost, M. Ochiai, P.G. McDougal // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 100. № 22. - P. 7103-7106.

24. **Abd El Samii, Z.** Regioselective hydroxysulfenylation of derivatives of allylic alcohols and amines / Z. Abd El Samii, M. Al Ashmawy, J.M. Mellor // Tetrahedron Letters. 1986. V. 27. № 43. - P. 5289-5292.
25. **Barraclough, D.** Studies in norbornene series. Part I. Elucidation of the structure of norbornene derivatives by use of the nuclear magnetic resonance shift reagent trisdipivaloyl-methanatoeuropium (III), the nuclear Overhauser effect and mass spectrometry / D. Barraclough, J.S. Oakland, F.J. Scheinmann // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1972. № 12. - P. 1500-1506.
26. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds / F.H. Allen [at al.] // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1987.- P. 1-18.
27. **Weiss, R.** A convenient synthesis of methyl-bis-[methylthio]sulfonium hexachlor antimonate / R. Weiss, C. Schlierf // Synthesis. 1976. № 5. - P. 323-324.
28. **Laitinen, R.** The crystal structures of the hexachloroantimonate salts of  $(\text{CH}_3)_2\text{SS}(\text{CH}_3)^+$ ,  $(\text{CH}_3\text{S})_3^+$  and  $(\text{CH}_3\text{Se})_3^+$  / R. Laitinen, R. Steudel, R. Weiss // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. - P. 1095-1100.
29. **Sheldrick, G.M.**, SHELXTL. V. 6.12, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA. 2000.

*Дата поступления  
в редакцию 20.04.2010*

**A.V. Borisov, Zh.V. Matsulevich, V.K. Osmanov, G.N. Borisova,  
G.K. Fukin, V.A. Korshunova**

#### NEW DIRECTION OF REACTIONS OF ORGANYLDISULFIDES WITH ALKENES

The reactions of diorganyl disulfides  $(\text{HetS})_2$ , where Het = 8-quinolyl, 1,3-benzothiazolyl-2, 4,6-dimethyl-2-pyrimidyl and 3-cyano-4,6-dimethyl-2-pyridyl, with norbornene in methylenchloride in the presence of antimonium pentachloride lead to the formation of products cycloaddition of sulfur-containing electrophile with the ring closure by the nitrogen atom of the thiohetaryl fragment.

*Key words:* diorganyl disulfides, alkenes, cycloaddition.