

СИНТЕЗ 5-[4-(АРИЛСУЛЬФАНИЛ)ФЕНИЛ]- 2,2'-БИПИРИДИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРИНОВЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ

© 2023 Е. С. Старновская^{1,2}, А. П. Криночкин^{1,2,*}, С. С. Рыбакова¹, А. Л. Музыка¹,
П. А. Слепухин^{1,2}, Д. С. Копчук^{1,2}, Г. В. Зырянов^{1,2}, О. Н. Чупахин^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет, ул. Мира 19, Екатеринбург, 620002 Россия

² Институт органического синтеза имени И.Я. Постовского, Уральское отделение Российской академии наук,

Екатеринбург, 620219 Россия

*e-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru

Поступило в редакцию 13 апреля 2023 г.

После доработки 30 мая 2023 г.

Принято к печати 8 июня 2023 г.

Предложен удобный метод получения 5-арил-2,2'-бипиридинов, имеющих *para*-арилсульфанильную группу в составе ароматического заместителя. Синтез выполнен с применением ариновых интермедиа-тов, генерируемых *in situ*, без использования сложных экспериментальных процедур, а также дорогих реагентов/катализаторов. Структура одного из продуктов подтверждена данными РСА. Данный подход представляет собой новый вариант получения 5-арил-2,2'-бипиридинов с расширенной системой сопряжения.

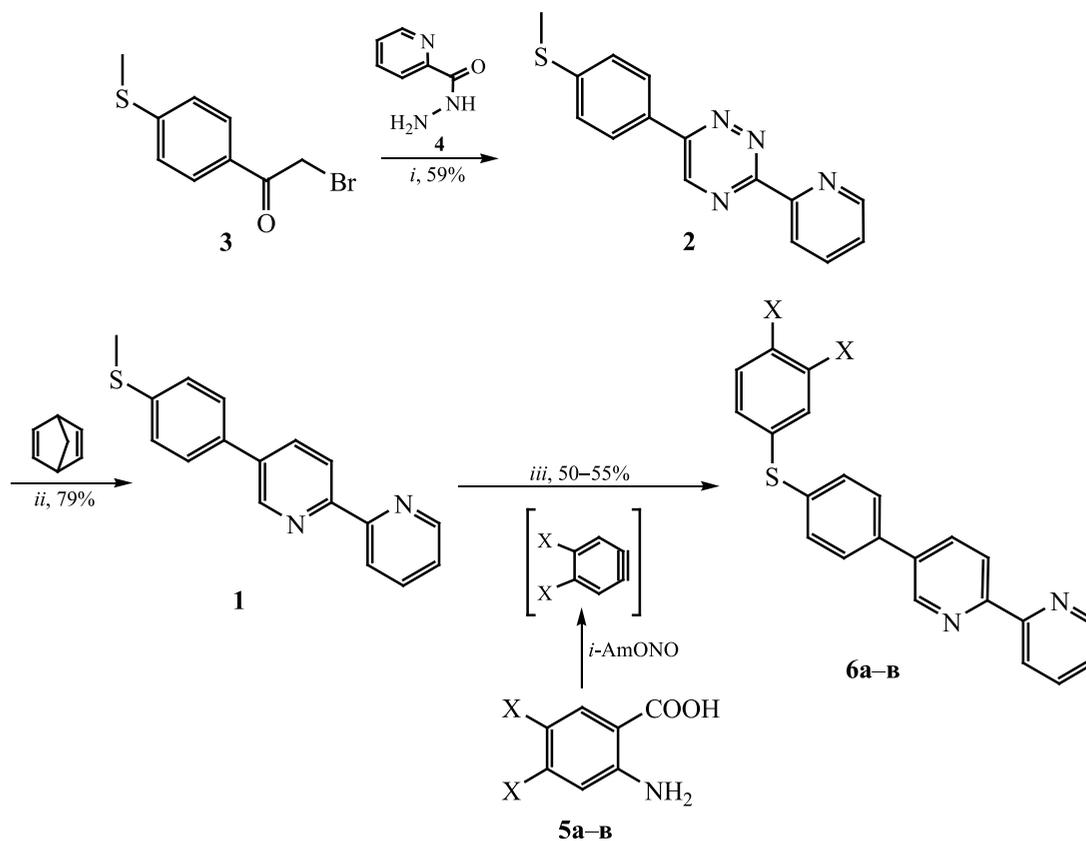
Ключевые слова: 1,2,4-триазины, 2,2'-бипиридины, 1,2-дегидробензол, S-арилирование, аза-реакция Дильса–Альдера

DOI: 10.31857/S0044460X23070065, **EDN:** HFXSLY

2,2'-Бипиридины представляют значительный интерес в качестве лигандов для катионов переходных металлов [1–3], а также люминофоров с различными областями применения [4–7]. Однако незамещенный 2,2'-бипиридин имеет низкую ценность в качестве люминофора вследствие коротковолновых максимумов поглощения/эмиссии и низких квантовых выходов [8]. Для улучшения его свойств необходимо расширение системы сопряжения за счет введения различных заместителей, таких как ароматические [9, 10], арилэтиленовые [11–13], ариламиновые [14] и т. д. Одним из удобных и универсальных подходов к получению подобных 2,2'-бипиридинов является синтез с использованием соответствующих 1,2,4-триазиновых предшественников [15], за счет чего, в частности, могут быть получены соединения с

ароматическими заместителями в положении С⁵ и/или С⁶ [10, 16, 17]. Из этого ряда соединений объектом исследования в рамках данной работы являются 5-арил-2,2'-бипиридины, которые в ряде случаев проявляют перспективные фотофизические свойства [10]. При этом их характеристики, как было показано в работе [18], могут быть улучшены модификацией положения С⁴ ароматического заместителя бипиридина посредством использования различных вариантов реакций кросс-сочетания или реакции Виттига. А именно, в этом случае наблюдалось значительное увеличение квантовых выходов и батохромный сдвиг максимумов поглощения/эмиссии при сохранении способности комплексообразования с металлами, что актуализирует дальнейшие исследования в данном направлении. В настоящей статье мы пред-

Схема 1.



X = H (а), OMe (б), F (в).

Условия реакции: *i*, ДМФА, 120°C, 10 ч; *ii*, *o*-ксилол, кипячение, 24 ч; *iii*, толуол, кипячение, 1 ч.

ставляем метод модификации данного положения 5-арилбипиридинов с арилсульфанильными остатками с использованием ариновых интермедиатов, интерес к использованию которых в органическом синтезе в настоящее время крайне высок [19–21].

Анализ возможных методов получения целевых 5-арилбипиридинов в рамках вышеупомянутой 1,2,4-триазиновой методологии показал, что наиболее очевидный путь синтеза исходя из соответствующих ацетофенонов [10, 22] может быть реализован лишь для 4-(фенилсульфанил)фенильного заместителя вследствие коммерческой доступности 1-[4-(фенилсульфанил)фенил]этанона; другие 4'-арилсульфанилзамещенные ацетофеноны коммерчески недоступны. Исходя из этого, наше внимание привлекла возможность проведения S-арилрования за счет взаимодействия с ариновы-

ми интермедиатами меркапто- или алкилсульфанилзамещенных соединений [23].

В качестве исходного соединения для исследований нами был выбран наиболее доступный в синтетическом отношении 5-(4-метилсульфанилфенил)-2,2'-бипиридин **1**, синтез которого был реализован через 1,2,4-триазиновый предшественник **2**. В свою очередь, для его получения был использован ранее предложенный метод гетероциклизации триазинового ядра [24] за счет взаимодействия соответствующего 2-бромацетофенона **3** и двух эквивалентов гидраза пиколиновой кислоты **4** (схема 1) в инертной атмосфере для предотвращения образования побочного бисгидразона арилглиоксаля [25–27]. Последующая реакция с 2,5-норборнадиеном была реализована в среде *o*-ксилола, аналогично ранее предложенной мето-

Таблица 1. Избранные длины связей и углы в молекуле соединения **6a**

Связь, угол	<i>d</i> , Å; ω, град		
	молекула 1	молекула 2 (A)	молекула 3 (B)
S ¹ –C ¹	1.765(3)	1.770(4)	1.770(4)
S ¹ –C ⁷	1.774(3)	1.776(4)	1.772(3)
N ¹ –C ¹⁷	1.339(3)	1.350(4)	1.347(3)
N ² –C ¹⁸	1.330(3)	1.350(4)	1.343(4)
C ¹⁷ –C ¹⁸	1.488(4)	1.475(4)	1.479(4)
C ¹ S ¹ C ⁷	102.50(15)	101.60(17)	103.69(16)
C ¹³ N ¹ C ¹⁷	117.0(3)	117.9(3)	117.3(3)
C ¹⁸ N ² C ²²	116.9(3)	116.4(3)	116.6(3)
N ¹ C ¹⁷ C ¹⁸ N ²	–154.9(3)	–176.3(3)	–174.6(3)
C ⁷ S ¹ C ¹ C ²	–62.9(3)	–133.6(3)	–76.0(3)
C ¹⁵ C ¹⁴ C ¹⁰ C ⁹	–21.5(5)	–26.7(5)	–29.2(5)

дике для синтеза других 5-арил-2,2'-бипиридинов [10].

Для генерации аринов *in situ* нами было использовано диазотирование соответствующих антралиновых кислот **5**, что является известным методом [28]. Следует отметить, что данный подход ранее не был использован для проведения S-арилирования, для этой цели применялись более дорогостоящие предшественники аринов [23]. Реакция 2,2'-бипиридина **1** с генерированными таким образом *in situ* 1,2-дегидробензолами была проведена в среде кипящего толуола в инертной атмосфере.

В результате в качестве единственных продуктов реакции были выделены соответствующие S-арилзамещенные 2,2'-бипиридины **6** с выходами 50–55%. Относительно низкие выходы могут быть объяснены неполной конверсией исходного субстрата **1** (согласно данным спектроскопии ЯМР), частичным осмолением реакционной смеси вследствие высокой активности ариновых интермедиатов, а также образованием наряду с целевыми соединениями сложной смеси трудно идентифицируемых продуктов деструкции исходного бипиридина. Структура целевых продуктов была подтверждена данными спектроскопии ЯМР ¹H, ¹⁹F и ¹³C, масс-спектрометрии и элементного анализа. Так, в спектрах ЯМР ¹H может быть отмечено исчезновение сигнала протонов метильной группы (2.55 м. д.) и появление сигналов ароматических заместителей S-арильного фрагмента (6.90–

7.46 м. д.). Кроме того, в случае соединения **6b** можно отметить два синглета протонов метокси-групп в области 3.87–3.92 м. д., а для соединения **6в** – два дублета в спектре ЯМР ¹⁹F. Помимо этого, структура продукта **6a** была дополнительно подтверждена данными РСА.

Согласно полученным данным, три независимые молекулы кристаллизуются в centrosymmetric пространственной группе моноклинной системы. Геометрия независимых гетероциклических молекул имеет незначительные различия в длинах связей и межатомных углах и значительные различия в значениях двугранных углов между (гетеро)ароматическими кольцами и заместителями S-Ar (табл. 1). Бипиридинильный фрагмент имеет стандартную *S-транс*-конфигурацию N-атомов. Структура представлена на рис. 1. Средние длины связей и углы в молекулах близки к ожидаемым. Упаковка кристалла слоистая (рис. 2). Каких-либо укороченных межмолекулярных контактов в кристалле не наблюдается.

Таким образом, нами предложен удобный синтетический подход для расширения системы сопряжения 5-арил-2,2'-бипиридинов введением в их структуру S-арильного фрагмента за счет использования ариновых интермедиатов. Его существенными достоинствами являются универсальность (т. е. возможность введения различных арильных заместителей), а также доступность используемых для этого исходных соединений (в частности,

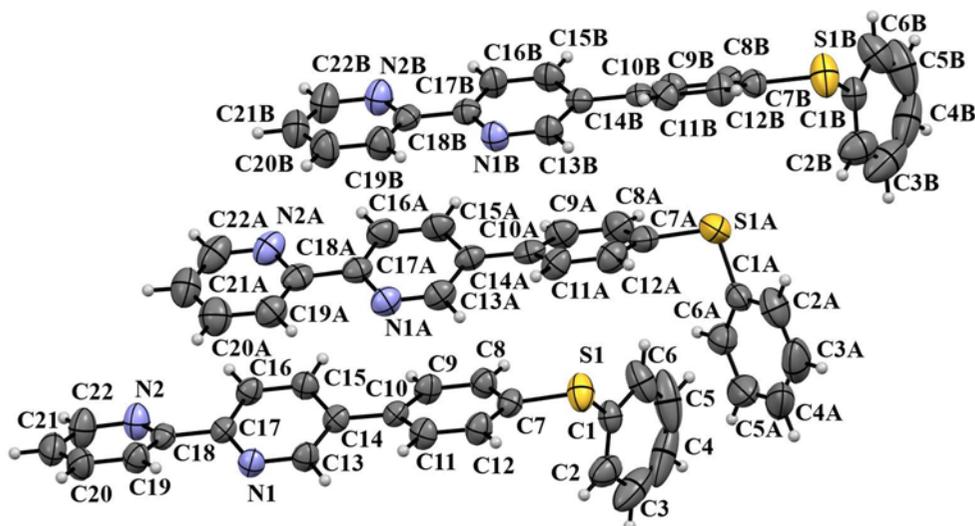


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **6a** в кристалле. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

не требуется использования дорогих реагентов/катализаторов). Структура одного из продуктов подтверждена данными РСА. Полученные соединения представляют интерес с точки зрения люминесцентных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы коммерчески доступные реагенты.

Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance-400 (400, 376.5 и 100 МГц соответственно), внутренний стандарт – SiMe_4 и CFCl_3 (для ядер ^{19}F). Масс-спектры (тип ионизации – электроспрей) записаны на приборе MicrOTOF-Q II фирмы Bruker Daltonics (Германия). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе PE 2400 II PerkinElmer.

Рентгеноструктурные исследования проводили с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН. Эксперимент был проведен на автоматическом рентгеновском дифрактометре с CCD-детектором Xcalibur 3 по стандартной процедуре [MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1° при 295(2) К]. Введена эмпирическая поправка на поглощение. Решение и уточнение структур выполнено с помощью пакета программ Olex2 [29]. Структуры расшифрованы методом собственных фаз в программе ShelXT и уточнены в программе ShelXL полноматричным методом наименьших квадратов для неводородных атомов [30]. Атомы

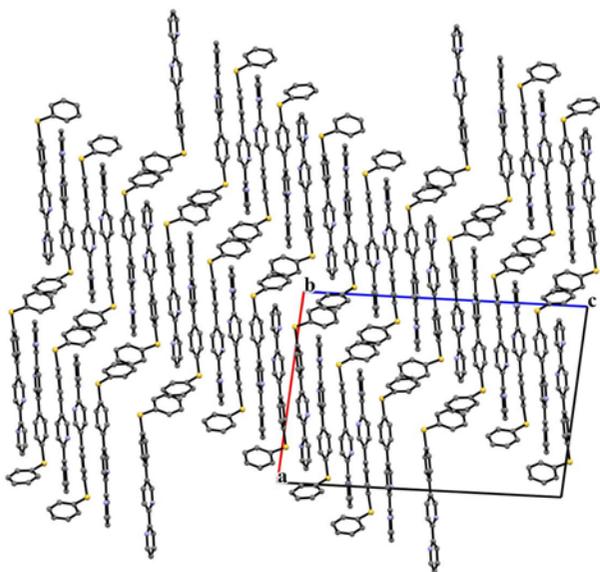


Рис. 2. Упаковка кристаллов **6a** в плоскости 010.

водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в изотропном приближении в модели *наездника*.

6-[4-(Метилсульфанил)фенил]-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (2). Смесь 981 мг (4.0 ммоль) 4-(метилсульфанил)фенацил бромида **3**, 1098 мг (8.0 ммоль) гидразида пиридин-2-карбоновой кислоты **4** и 40 мл ДМФА нагревали при 120°C в атмосфере аргона в течение 10 ч. Растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток обрабатывали этанолом, образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили. Аналитический образец получали перекристаллизацией из этанола. Выход 664 мг (2.37 ммоль, 59%). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.60 с (3H, Me), 7.43–7.49 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}$), 7.55–7.61 м (1H, H^5_{py}), 8.04 д. д. (1H, H^4_{py} , 3J 7.6, 7.6, 4J 1.6 Гц), 8.24–8.30 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}$), 8.50–8.55 м (1H, H^3_{py}), 8.81–8.85 м (1H, H^6_{py}), 9.50 с (1H, H^5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 281.09 (100) [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: С 64.13; Н 4.19; N 19.86. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 64.26; Н 4.31; N 19.98.

5-[4-(Метилсульфанил)фенил]-2,2'-бипиридин (1). В 40 мл *о*-ксилола суспендировали 300 мг (1.07 ммоль) триазина **2**, затем добавляли 0.54 мл (5.35 ммоль) 2,5-норборнадиена. Полученную смесь перемешивали при кипячении в течение 24 ч с добавлением дополнительной порции 2,5-норборнадиена (0.27 мл, 2.68 ммоль) каждые 8 ч. Растворитель упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали методом колоночной хроматографии, элюент – этилацетат–дихлорметан (10:1), R_f 0.7. Аналитический образец получали перекристаллизацией из этанола. Выход 234 мг (0.84 ммоль, 79%), т. пл. 147–147°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.55 с (3H, Me), 7.35–7.43 м (3H, H^5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}$), 7.68–7.73 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}$), 7.91 д. д. д (1H, H^4 , 3J 7.6, 7.6, 4J 1.6 Гц), 8.14 д. д (1H, H^4 , 3J 8.4, 4J 2.0 Гц), 8.42–8.46 м (1H, H^3), 8.47 д (1H, H^3 , 3J 8.4 Гц), 8.64–8.69 м (1H, H^6), 8.93 д (1H, H^6 , 4J 2.0 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 279.10 (100) [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: С 73.18; Н 4.94; N 10.22. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 73.35; Н 5.07; N 10.06.

Общая методика получения соединений ба–в. В 40 мл безводного толуола суспендировали 100 мг (0.36 ммоль) 2,2'-бипиридина **1**, затем

добавляли 0.14 мл (1.08 ммоль) изоамилнитрита. Полученную смесь перемешивали при кипячении в атмосфере аргона и по каплям в течение 30 мин добавляли раствор 1.08 ммоль соответствующей антралиновой кислоты **5** в 10 мл безводного 1,4-диоксана, после чего смесь перемешивали при кипячении еще в течение 1 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь промывали 3 М. водным раствором NaOH (3×50 мл), органический слой сушили безводным Na_2SO_4 , затем растворители были отогнаны при пониженном давлении. Целевой продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – толуол–дихлорметан (10:1), R_f 0.7. Аналитические образцы получали перекристаллизацией из ацетонитрила.

5-[4-(Фенилсульфанил)фенил]-2,2'-бипиридин (6а). Выход 68 мг (0.20 ммоль, 55%), т. пл. 130–132°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.29–7.39 м (4H, H^5 , Ph), 7.40–7.46 м (4H, Ph, $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$), 7.55–7.60 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$), 7.84 д. д. д (1H, H^4 , 3J 7.6, 7.6, 4J 1.6 Гц), 8.00 д. д (1H, H^4 , 3J 8.4, 4J 2.0 Гц), 8.41–8.45 м (1H, H^3), 8.47 д (1H, H^3 , 3J 8.4 Гц), 8.68–8.72 м (1H, H^6), 8.90 д (1H, H^6 , 4J 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_c , м. д.: 121.1, 121.1, 123.8, 127.6, 127.7, 129.4, 130.9, 131.9, 134.8, 135.0, 135.7, 136.0, 136.9, 137.0, 147.4, 149.3, 155.1, 155.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 341.11 (100) [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: С 77.80; Н 4.67; N 8.41. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 77.62; Н 4.74; N 8.23. Кристаллы соединения, пригодные для РСА, были получены в результате упаривания его толуольного раствора. Кристаллографические данные: $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$, M 340.43, сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$, a 17.7019(8) Å, b 11.0977(4) Å, c 26.1495(16) Å, β 94.874(5)°, V 5118.5(4) Å 3 , Z 12, 295(2) К, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0.196 мм $^{-1}$, $d_{\text{выч}}$ 1.325 г/см 3 . Количество измеренных отражений 22688 ($2.17^\circ \leq \Theta \leq 28.28^\circ$). Количество независимых отражений 12612 (R_{int} 0.0538). Количество отражений с $I > 2\sigma(I)$ 4124. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0676, wR_2 0.0957 [по отражениям с $I > 2\sigma(I)$]; R_1 0.2393, wR_2 0.1487 (по всем отражениям). Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.194/–0.265. Полный набор кристаллографических данных этого соединения был депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2254504).

5-[4-(3,4-Диметоксифенилсульфанил)фенил]-2,2'-бипиридин (66). Выход 76 мг (0.19 ммоль, 52%), т. пл. 145–147°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 3.87 с и 3.92 с (3H, Me), 6.90 д (1H, H^5 , $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$, 3J 8.4 Гц), 7.06 д (1H, H^2 , $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$, 4J 2.0 Гц), 7.15 д. д (1H, H^6 , $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$, 3J 8.4, 4J 2.0 Гц), 7.25–7.29 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$), 7.30–7.34 м (1H, H^5), 7.52–7.56 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$), 7.83 д. д. д (1H, H^4 , 3J 7.6, 7.6, 4J 1.6 Гц), 7.98 д. д (1H, H^4 , 3J 8.4, 4J 2.4 Гц), 8.40–8.43 м (1H, H^3), 8.45 д (1H, H^3 , 3J 8.4 Гц), 8.68–8.71 м (1H, H^6), 8.88 д (1H, H^6 , 4J 2.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 56.0, 56.1, 111.9, 117.1, 121.1, 121.1, 123.6, 123.7, 127.4, 127.5, 128.3, 134.9 (2C), 135.8, 137.0, 139.4, 147.4, 149.3, 149.6, 149.8, 154.9, 155.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 401.13 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 72.13; H 4.93; N 6.17. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 71.98; H 5.03; N 6.99.

5-[4-(3,4-Дифторфенилсульфанил)фенил]-2,2'-бипиридин (6в). Выход 68 мг (0.18 ммоль, 50%), т. пл. 95–97°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.13–7.18 м (1H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$), 7.19–7.25 м (1H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$), 7.32–7.40 м (1H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$), 7.41–7.46 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$), 7.59–7.64 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$), 7.86 д. д. д (1H, H^4 , 3J 7.6, 7.6, 4J 1.6 Гц), 8.02 д. д (1H, H^4 , 3J 8.4, 4J 2.4 Гц), 8.44–8.49 м (1H, H^3), 8.51 д (1H, H^3 , 3J 8.4 Гц), 8.70–8.74 м (1H, H^6), 8.91 д (1H, H^6 , 4J 2.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 118.1 д (J 18.0 Гц), 120.5 д (J 18.0 Гц), 121.1, 121.1, 123.8, 127.0, 127.4, 127.7, 127.4, 128.0, 131.5, 131.6 д (J 5.8 Гц), 131.7 д (J 5.8 Гц), 135.0, 137.0, 147.5, 149.3, 150.0 д. д (J 248.0, J 13.0 Гц), 150.6 д. д (J 248.0, J 13.0 Гц), 155.3. Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ_{F} , м. д.: –138.32 д (1F, F^3 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$, 3J 20.5 Гц), –135.63 д (1F, F^4 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$, 3J 20.5 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 377.09 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: C 70.35; H 3.62; N 7.27. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 70.20; H 3.75; N 7.44.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Старновская Екатерина Сергеевна, <http://orcid.org/0000-0002-9679-8269>

Копчук Дмитрий Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0397-4033>

Чупахин Олег Николаевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1672-2476>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-73-00292) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Constable E.C., Housecroft C.E.* // *Molecules*. 2019. Vol. 24. N 21. Article no. 3951. doi 10.3390/molecules24213951
2. *von Zelewsky A.* *Stereochemistry of Coordination Compounds*. Chichester: Wiley, 1996. 254 p.
3. *Hancock R.D.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 1500. doi 10.1039/C2CS35224A
4. *Younes A.H., Zhang L., Clark R.J., Zhu L.* // *J. Org. Chem.* 2009. Vol. 74. P. 8761. doi 10.1021/jo901889y
5. *Иевлев М.Ю., Майоров Н.С., Шишликова М.А., Беликов М.Ю., Бардасов И.Н., Еришов О.В.* // *ЖОрХ*. 2021. Т. 57. Вып. 12. С. 1744; *Ievlev M.Yu., Mayorov N.S., Shishlikova M.A., Belikov M.Yu., Bardasov I.N., Ershov O.V.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2021. Vol. 57. N 12. P. 1961. doi 10.1134/S1070428021120095
6. *Zyryanov G.V., Korchuk D.S., Kovalev I.S., Santra S., Rahman M., Khasanov A.F., Krinochkin A.P., Taniya O.S., Chupakhin O.N., Charushin, V.N.* // *Mendeleev Commun.* 2020. Vol. 30. N 5. P. 537. doi 10.1016/j.mencom.2020.09.001
7. *Зырянов Г.В., Липунова Г.Н., Носова Э.В., Тания О.С., Копчук Д.С.* Пуш-пульные флуорофоры азинового ряда. Екатеринбург: Издательство АМБ, 2022. Ч. 1. 240 с.
8. *Harriman A.* // *J. Photochem.* 1978. Vol. 8. N 2. P. 205. doi 10.1016/0047-2670(78)80020-3
9. *Loren J.C., Siegel J.S.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. Vol. 40. N 4. P. 754. doi 10.1002/1521-3773(20010216)40:4<754::AID-ANIE7540>3.0.CO;2-T
10. *Kozhevnikov V.N., Shabunina O.V., Korchuk D.S., Ustinova M.M., König B., Kozhevnikov D.N.* // *Tetrahedron*. 2008. Vol. 64. N 37. P. 8963. doi 10.1016/j.tet.2008.06.040
11. *Хасанов А.Ф., Копчук Д.С., Никонов И.Л., Тания О.С., Ковалев И.С., Зырянов Г.В., Русинов В.Л., Чупахин О.Н.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 5. С. 999; *Khasanov A.F., Korchuk D.S., Nikonov I.L., Taniya O.S., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Rusinov V.L.,*

- Chupakhin O.N.* // Russ. Chem. Bull. 2021. Vol. 70. N 5. P. 999. doi 10.1007/s11172-021-3179-2
12. *Maury O., Guégan J.-P., Renouard T., Hilton A., Dupau P., Sandon N., Toupet L., le Bozec H.* // New J. Chem. 2001. Vol. 25. N 12. P. 1553. doi 10.1039/B106096C
 13. *Bodapati R., Sarma M., Kanakati A., Das S.K.* // J. Org. Chem. 2015. Vol. 80. N 24. P. 12482. doi 10.1021/acs.joc.5b02345
 14. *Starnovskaya E.S., Копчук Д.С., Кhasanov A.F., Taniya O.S., Nikonov I.L., Valieva M.I., Pavlyuk D.E., Novikov A.S., Zyryanov G.V., Chupakhin O.N.* // Molecules. 2022. Vol. 27. N 20. Article no. 6879. doi 10.3390/molecules27206879
 15. *Прохоров А.М., Кожевников Д.Н.* // ХГС. 2012. № 8. С. 1237; *Prokhorov A.M., Kozhevnikov D.N.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2012. Vol. 48. P. 1153. doi 10.1007/s10593-012-1117-9
 16. *Krinochkin A.P., Копчук Д.С., Kim G.A., Ganebnykh I.N., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Li F., Rusinov V.L., Chupakhin O.N.* // Polyhedron. 2017. Vol. 134. P. 59. doi 10.1016/j.poly.2017.05.030
 17. *Хасанов А.Ф., Слепухин П.А., Копчук Д.С., Криночкин А.П., Ковалев И.С., Зырянов Г.В., Ким Г.А., Русинов В.Л., Чупахин О.Н.* // Коорд. хим. 2019. Т. 45. № 2. С. 79; *Khasanov A.F., Slepukhin P.A., Копчук Д.С., Krinochkin A.P., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Kim G.A., Rusinov V.L., Chupakhin O.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. Vol. 45. N 2. P. 92. doi 10.1134/S1070328419010032
 18. *Shabunina O.V., Kapustina D.Yu., Krinochkin A.P., Kim G.A., Копчук Д.С., Zyryanov G.V., Fi L., Chupakhin O.N.* // Mendeleev Commun. 2017. Vol. 27. N 6. P. 602. doi 10.1016/j.mencom.2017.11.021
 19. *Dubrovskiy A.V., Markina N.A., Larock R.C.* // Org. Biomol. Chem. 2013. Vol. 11. N 2. P. 191. doi 10.1039/C2OB26673C
 20. *Sarmah M., Sharma A., Gogoi P.* // Org. Biomol. Chem. 2021. Vol. 19. N 4. P. 722. doi 10.1039/D0OB02063J
 21. *Yoshida S., Hosoya T.* // Chem. Lett. 2015. Vol. 44. N 11. P. 1450. doi 10.1246/cl.150839
 22. *Kozhevnikov V.N., Ustinova M.M., Slepukhin P.A., Santoro A., Bruce D.W., Kozhevnikov D.N.* // Tetrahedron Lett. 2008. Vol. 49. N 26. P. 4096. doi 10.1016/j.tetlet.2008.04.138
 23. *Huang Y., Chen Q.* // Chin. J. Org. Chem. 2020. Vol. 40. N 12. P. 4087. doi 10.6023/cjoc202005047
 24. *Saraswathi T.V., Srinivasan V.R.* // Tetrahedron. 1977. Vol. 33. N 9. P. 1043. doi 10.1016/0040-4020(77)80223-8
 25. *Штайц Я.К., Савчук М.И., Копчук Д.С., Тания О.С., Сантра С., Зырянов Г.В., Суворова А.И., Русинов В.Л., Чупахин О.Н.* // ЖОрХ. 2020. Т. 56. Вып. 3. С. 479; *Shtaitz Ya.K., Savchuk M.I., Копчук Д.С., Taniya O.S., Santra S., Zyryanov G.V., Suvorova A.I., Rusinov V.L., Chupakhin O.N.* // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. N 3. P. 548. doi 10.1134/S1070428020030306
 26. *Копчук Д.С., Ковалев И.С., Зырянов Г.В., Хасанов А.Ф., Медведевских А.С., Русинов В.Л., Чупахин О.Н.* // ХГС. 2013. № 7. С. 1060; *Копчук Д.С., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Khasanov A.F., Medvedevskikh A.S., Rusinov V.L., Chupakhin O.N.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2013. Vol. 49. N 7. P. 988. doi 10.1007/s10593-013-1336-8
 27. *Ferguson G., Lough A.J., Mackay D., Weeratunga G.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans 1. 1991. N 12. P. 3361. doi 10.1039/P19910003361
 28. *Tadross P.M., Stoltz B.M.* // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. P. 3550. doi 10.1021/cr200478h
 29. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. N 2. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
 30. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

Synthesis of 5-[4-(Arylsulfanyl)phenyl]-2,2'-bipyridines Using Aryne Intermediates

E. S. Starnovskaya^{a,b}, A. P. Krinochkin^{a,b,*}, S. S. Rybakova^a, A. L. Muzyka^a, P. A. Slepukhin^{a,b},
D. S. Kopchuk^{a,b}, G. V. Zyryanov^{a,b}, and O. N. Chupakhin^{a,b}

^a Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia

^b Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620219 Russia

*e-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru

Received April 13, 2023; revised May 30, 2023; accepted June 8, 2023

A convenient method for the preparation of 5-aryl-2,2'-bipyridines with *para*-arylsulfanyl group in an aromatic substituent was proposed. The synthesis was performed using *in situ* generated aryne intermediates without the use of complex experimental procedures and expensive reagents/catalysts. The structure of one product was confirmed by XRD data. This approach is a new variant for the preparation of 5-aryl-2,2'-bipyridines with an extended conjugation system.

Key words: 1,2,4-triazines, 2,2'-bipyridines, 1,2-dehydrobenzene, *S*-arylation, *aza*-Diels–Alder reaction