

УДК 547.738

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТЕН-1,1-БИСТИОЛЯТОВ НАТРИЯ С 1,1,2-ТРИХЛОРЭТАНОМ

© 2019 г. К. В. Липин\*, О. В. Ершов

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,  
428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр. 15  
\*e-mail: lipinkost@mail.ru

Поступила в редакцию 11 июня 2019 г.  
После доработки 24 октября 2019 г.  
Принята к публикации 24 октября 2019 г.

Получены ранее неизвестные представители хлорзамещенных 1,3-дителианов при взаимодействии 2-цианоэтен-1,1-бис(тиолятов) натрия с трихлорэтаном. При использовании в данной реакции 2-циано-3-этоксикарбонилпроп-1-ен-1,1-бистиолята натрия наблюдается образование этил 2-циано-2-(2H-1,3-дителиол-2-илиден)ацетата.

**Ключевые слова:** гетероциклизация, этен-1,1-бистиоляты натрия, 1,3-дителианы.

**DOI:** 10.1134/S0514749219120218

1,3-Дителианы используются для получения комплексов с переносом заряда [1–3] и веществ с ценными оптическими свойствами [4]. Так, производные 1,3-дителиана применяются в синтезе материалов для оптической записи информации [5] и защиты от ультрафиолетового излучения [6, 7]. Нашим коллективом описаны синтезы 2-илиден-1,3-дителианов на основе взаимодействия 2,2-дизамещенных этен-1,1-бистиолятов с 1,2-дихлорэтаном [8–10]. Продолжая данные исследования, было решено использовать в данной реакции 1,1,2-трихлорэтан с целью синтеза новых представителей 1,3-дителианов, содержащих в своем составе галоген, наличие которого позволило бы получать новые функциональные производные.

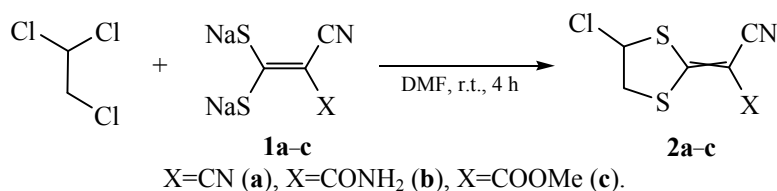
Обнаружено, что при взаимодействии 2-цианоэтен-1,1-бис(тиолятов) натрия **1a–c** с 1,1,2-три-

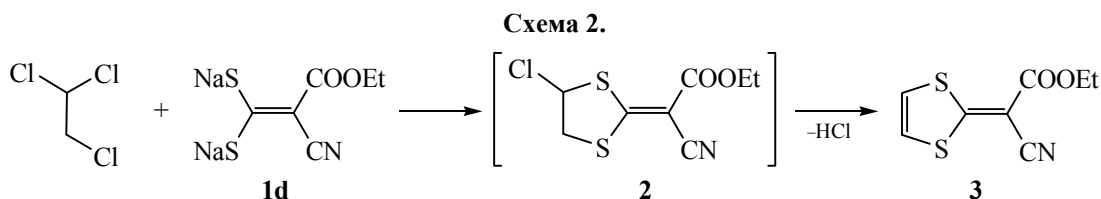
хлорэтаном в среде диметилформаида образуются хлорзамещенные 1,3-дителианы **2a–c** с выходами 71–83% (схема 1).

Структура синтезированных соединений **2** подтверждена методами ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии и масс-спектрометрии.

В ИК спектрах дителианов **2** присутствуют интенсивные полосы поглощения валентных колебаний цианогруппы в области 2200–2214  $\text{cm}^{-1}$  и интенсивные полосы поглощения в области 1455–1461  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающие валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{C}$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **2** представлены сигналами протонов метиленового фрагмента дителианового цикла в области 3.93–4.54 м.д. и сигналами протона  $\text{CHCl}$ -звена в области 6.13–6.91 м.д. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  дителианов **2b, c** также содержат набор сигналов функ-

Схема 1.





циональных групп. Для масс-спектров соединений **2a–c** характерно наличие пиков с соотношением изотопов 1:3.

Найдено, что в случае 2-(4-хлор-1,3-дителиан-2-илиден)-2-цианацетамида **2b** наблюдается образование смеси стереоизомеров, по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  в соотношении 1:6, в случае метил 2-(4-хлор-1,3-дителиан-2-илиден)-2-цианоацетата **2c** – соотношение 1:1.

Исследование реакционной массы показало, что по данным ТСХ после взаимодействия наблюдается образование двух продуктов. Методом колоночной хроматографией дителианы **2** были отделены от второго соединения, который получался в очень малых количествах. По данным ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии, вторым продуктом является продукт элиминирования хлороводорода – 1,3-дителиол **3**. Изменение условий проведения реакции, соотношений реагентов, добавление в реакционную массу элиминирующих агентов не привело к возможности получения 1,3-дителиола в препаративных количествах.

В то же время обнаружено, что при использовании в качестве исходного соединения – 2-циано-3-этокси-3-оксопроп-1-ен-1,1-бистиолята натрия (**1d**) наблюдается образование этил 2-циано-2-(2*H*-1,3-дителиол-2-илиден)ацетата **3** (схема 2). В данном случае изменение условий проведения реакции не позволило выделить промежуточный хлорзамещенный дителиан **2**.

Структура соединения **3** подтверждена методами ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии и масс-спектрометрии.

Таким образом, путем взаимодействия 2-цианоэтен-1,1-бис(тиолятов) натрия **1** с трихлорэтаном были получены ранее неизвестные представители хлорзамещенных 1,3-дителианов **2a–c**. При проведении взаимодействия с 2-циано-3-этокси-3-оксопроп-1-ен-1,1-бистиолятом натрия **1d** наблюдается образование этил 2-циано-2-(1,3-дителиол-2-илиден)-ацетата **3**.

**2-(4-Хлор-1,3-дителиан-2-илиден)малононитрил (2a).** К раствору 0.5 г (0.0027 моль) 2,2-дицианоэтен-1,1-бис(тиолята) натрия в 5 мл диметилформамида прибавляли 1.3 г (0.01 моль) 1,1,2-трихлорэтана. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч до окончания реакции (ТСХ), упаривали и разбавляли 4-5-кратным избытком воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – этилацетат–гексан, 1:1). Выход 0.39 г (71%), т.пл. 133–134°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2214 (CN), 1460 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 4.27 д.д (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J_2$  13.6,  $J_3$  1.3 Гц), 4.54 д.д (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J_2$  13.6,  $J_3$  3.8 Гц), 6.91 д.д (1H,  $\text{CHCl}$ ,  $J_2$  3.8,  $J_3$  1.3 Гц). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 204 (14) [ $M$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ] $^+$ , 202 (40) [ $M$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 36.56; H 1.80; N 13.53.  $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClN}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 35.56; H 1.49; N 13.82.  $M$  202.67.

Соединения **2b**, **в**, **3** получали аналогично.

**2-(4-Хлор-1,3-дителиан-2-илиден)-2-цианоацетамид (2b).** Выход 0.48 г (80%), т.пл. 107–108°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3340 ( $\text{NH}_2$ ), 2200 (CN), 1678 (C=O), 1461 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.93–3.99 м (1H + 1H\*,  $\text{CH}_2$ ), 4.05–4.11 м (1H + 1H\*,  $\text{CH}_2$ ), 6.62 д.д (1H,  $\text{CHCl}$ ,  $J_2$  3.8,  $J_3$  1.7 Гц)\*, 6.74 д.д (1H,  $\text{CHCl}$ ,  $J_2$  3.9,  $J_3$  1.5 Гц), 7.44 с (2H,  $\text{CONH}_2$ )\*, 7.53 уш.д (2H,  $\text{CONH}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 222 (13) [ $M$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ] $^+$ , 220 (38) [ $M$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 33.63; H 2.55; N 12.45.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClN}_2\text{OS}_2$ . Вычислено, %: C 32.66; H 2.28; N 12.69.  $M$  220.69.

**Метил 2-(4-хлор-1,3-дителиан-2-илиден)-2-цианоацетат (2c).** Выход 0.44 г (68%), т.пл. 149–150°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2211 (C≡N), 1706 (C=O), 1455 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.72 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.74 с (3H,  $\text{CH}_3$ )\*, 3.88–3.95 м (1H + 1H\*,  $\text{CH}_2$ ), 4.02–4.13 м (1H + 1H\*,  $\text{CH}_2$ ), 6.13 д.д (1H,  $\text{CHCl}$ ,  $J_2$  6.0,  $J_3$  2.4 Гц), 6.21 д.д (1H,  $\text{CHCl}$ ,  $J_2$  5.7,  $J_3$  3.3 Гц). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 237 (11) [ $M$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ] $^+$ , 235 (33) [ $M$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 36.53; H 2.81; N 5.84.  $\text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 35.67; H 2.57; N 5.94.  $M$  235.70.

**Этил 2-циано-2-(1,3-дитиол-2-илиден)ацетат (3).**

Выход 0.38 г (66%), т.пл. 118–119°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2215 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1716 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1452 ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.25 т (3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 4.22 к (2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 7.63 м (2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 213 (70) [ $M$ ] $^+$ . Найдено, %: С 45.82; Н 3.57; N 6.44.  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 45.05; Н 3.31; N 6.57.  $M$  213.27.

Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ, проявляли с помощью УФ облучения, паров иода, термического разложения, элюент – этилацетат. Температуру плавления определяли на приборе OptiMelt МРА100. ИК спектры снимали на приборе ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1202 в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Элементный анализ выполнен на СНН-анализаторе Perkin Elmer-2400. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500, рабочая частота 500.13 МГц (для  $^1\text{H}$ ), внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры снимали на приборе Shimadzu GCMS-QP 2010 SE (электронный удар 70 эВ).

**ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА**

Исследование проведено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых, соглашение № 075-15-2019-737 (проект МК-5518.2018.3).

**КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Olk R.-M., Olk B., Dietzsch W., Kirmse R., Hoyer E. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 99. doi 10.1016/0010-8545(92)80021-I.
2. Pullen A.E., Olk R.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 211. doi 10.1016/S0010-8545(99)00031-4
3. Stiefel E.I. *Dithiolene Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications*. Vol. 52. New York etc: J. Wiley & Sons Inc., **2004**.
4. Hanaki N., Motoki M., Yawata T. Междунар. заявка WO 2009022736. **2009**.
5. Suzuki H., Yamada S. Амер. заявка US 2009202921. **2009**.
6. Hanaki N., Yawata T., Mikoshiba H. Амер. заявка US 20100025642. **2010**.
7. Hanaki N., Yawata T. Амер. заявка US 20100130638. **2010**.
8. Липин К.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Федосеев С.В. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 148. [Lipin K.V., Ershov O.V., Belikov M.Yu., Fedoseev S.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 147.] doi 10.1134/S1070428017010304
9. Липин К.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Федосеев С.В. *ЖОрХ.* **2019**, *55*, 314. [Lipin K.V., Ershov O.V., Belikov M.Yu., Fedoseev S.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 276.] doi 10.1134/S1070428019020246
10. Липин К.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Федосеев С.В. Пат. 2686338. РФ. **2019**.

## Interaction of Sodium Ethene-1,1-bistiulates with 1,1,2-Trichlorethane

K. V. Lipin\* and O. V. Ershov

*I.N. Ul'yanov Chuvash State University, 428015, Russia, Cheboksary, Moskovskii pr. 15*

*\*e-mail: lipinkost@mail.ru*

Received June 11, 2019; revised October 24, 2019; accepted October 24, 2019

Previously unknown representatives of chlorine-substituted 1,3-dithiolanes were obtained by the interaction of sodium 2-cyanoethene-1,1-bis(thiولات) with trichloroethane. When sodium 2-cyano-3-ethoxycarbonylprop-1-ene-1,1-bistiolate sodium is used in this reaction, ethyl 2-cyano-2-(2H-1,3-dithiol-2-ylidene) acetate is formed.

**Keywords:** heterocyclization, sodium ethene-1,1-bistiulates, 1,3-dithiolanes