

СУЛЬФИД НАТРИЯ В СИНТЕЗЕ N-АЛКИЛ-1,3,5-ДИТИАЗИНАНОВ И -1,3,5-ТИАДИАЗИНАНОВ

© 2021 г. Г. Р. Хабибуллина, Д. К. Яппарова, А. Г. Ибрагимов, В. Р. Ахметова*

*Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, пр. Октября 141, Уфа, 450075 Россия
e-mail: vnirara@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 июня 2021 г.

После доработки 16 июля 2021 г.

Принято к печати 19 июля 2021 г.

Разработан способ получения N-замещенных 1,3,5-дитиазинанов и 1,3,5-тиадиазинанов реакцией циклотиометилирования алифатических аминов с помощью 9-водного Na_2S и CH_2O . Линейные алифатические первичные амины образуют преимущественно 1,3,5-тиадиазинаны, тогда как разветвленные амины приводят к образованию 1,3,5- дитиазинанов.

Ключевые слова: сульфид натрия, первичные амины, тиометилирование, 1,3,5-дитиазинаны, 1,3,5-тиадиазинаны

DOI: 10.31857/S0044460X21080059

Насыщенные гетероциклы дитиазинанового **1** или тиадиазинанового **2** ряда обладают сорбционными и биоцидными свойствами, являются ингибиторами кислотной коррозии, представляют интерес для газовой и нефтехимической промышленности [1–3]. Исследования конформационных свойств N-замещенных гетероциклов **1** и **2** важны для теоретической стереохимии [4]. 1,3,5-Дитиазинаны были синтезированы по реакции циклотиометилирования первичных аминов и гидразинов с сероводородом и формальдегидом [5, 6]. Замена газообразного сероводорода на гидросульфид натрия в этой реакции значительно упрощает проведение реакции и, в зависимости от соотношения реагентов, приводит к 1,3,5-дитиазинанам **1** или 1,5-дитиа-3,7-диазациклооктанам **3** (схема 1) [7].

Сульфид и гидросульфид натрия, несмотря на свою доступность, до настоящего времени находят ограниченное применение для получения практически важных гетероциклических соединений [8], в том числе 1,3,5-дитиазинанов и 1,3,5-тиадиазинанов [9]. Известны способы получения 5-алкил-1,3,5-дитиазинана циклоконденсацией Na_2S с $\text{AlkNH}_2 \cdot \text{HCl}$ и CH_2O [10, 11].

В продолжение проводимых нами исследований в области синтеза N,S-содержащих гетероциклов, а также разработки эффективного способа получения 1,3,5-дитиазинанов и 1,3,5-тиадиазинанов [5, 12], мы изучили реакцию тиометилирования первичных алифатических аминов с формальдегидом и 9-водным Na_2S . Выбор алифатических аминов обусловлен их высокой реакционной способностью в реакциях тиометилирования [13].

Схема 1.

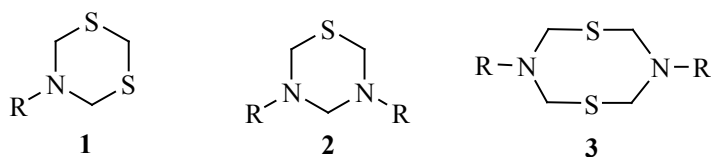
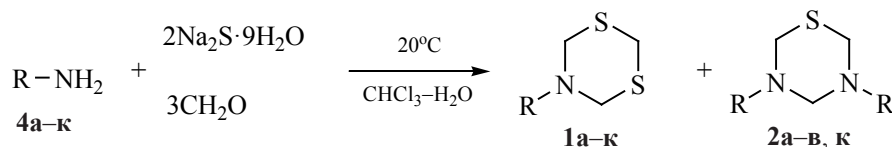


Схема 2.



R = *n*-Pr (**а**), *n*-Bu (**б**), *n*-Pent (**в**), *i*-Pr (**г**), *t*-Bu (**д**), *c*-Pent (**е**), *c*-Hex (**ж**), *c*-Hept (**з**), *c*-Oct (**и**), Bn (**к**).

Показано, что при взаимодействии 9-водного сульфида натрия с формальдегидом (40%-ный водный раствор) и первичными аминами **4а–к** при мольном соотношении реагентов 2:3:1 в смеси хлороформ–вода при комнатной температуре за 8 ч образуются 1,3,5-дителиазинаны **1б–к** и 1,3,5-тиадиазинаны **2а–в, к** (схема 2). В этих условиях pH реакционной среды равен ~13 в отличие от ранее описанного способа [11]. По окончании реакции смесь нейтрализовали раствором соляной кислоты. Хемоселективность тиометилирования в данных условиях зависит от структуры аминов: первичные линейные алкиламины **4а–в** дают преимущественно тиадиазинаны **2а–в** (табл. 1), тогда как разветвленные **4г, д, и** и циклические амины **4е–з** приводят к образованию дителиазинанов **1г–и** (табл. 1). Тиометилирование первичных алифатических аминов **4б, ж** с помощью H₂S и CH₂O (1:3:2) приводит к 1,3,5-дителиазинанам **1б, ж** [13]. В отличие от реакции с H₂S, линейные амины **4а–в** в реакции с Na₂S·9H₂O претерпевают гетероциклизацию в тиадиазинаны **2а–в**. Следует отметить, что бензиламин **4к**, как и ароматические амины

[14], наряду с 1,3,5-дителиазинановым циклом **1ж** образует и 1,3,5-тиадиазинан **2ж**.

Структура продуктов **1, 2** доказана методами спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и масс-спектрометрии. *n*-Пропиламин **4а** приводит к образованию 1,3,5-дителиазинана с выходом не более 3%, который идентифицирован с помощью масс-спектра ГХ-МС (наблюдается пик молекулярного иона [M]⁺ с *m/z* 163).

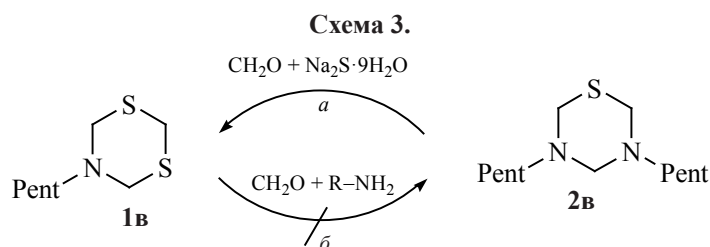
В спектрах ЯМР ¹H 1,3,5-дителиазинанов **1б–г, ж**, наблюдаются синглеты метиленовых групп SCH₂S в области 4.00–4.13 м. д. и NCH₂S в области 4.32–4.51 м. д. в соотношении 1:2, тогда как для соединения **1д, и** эти сигналы проявляются в виде двух мультиплетов в области 4.11–4.19 и 4.45–4.56 м. д. соответственно, вероятно, из-за медленной инверсии объемного третичного заместителя у атома азота. В спектрах ЯМР ¹H 1,3,5-тиадиазинанов **2б, в** атомы водорода метиленовых групп цикла резонируют в области 3.80–3.87 (NCH₂N) и 4.18–4.25 м. д. (NCH₂S) в соотношении 1:2 соответственно.

В спектрах ЯМР ¹³C гетероциклов **1б–к** наблюдаются сигналы в области 34.0–34.5 (SCH₂S)

Таблица 1. Выход N-замещенных 1,3,5-дителиазинанов и 1,3,5-тиадиазинанов

Исходный амин	R	Выход продуктов реакции, %	
		1	2
4а	<i>n</i> -Pr	3	54
4б	<i>n</i> -Bu	18 (33 [13]) ^а	29
4в	<i>n</i> -Pent	15	25
4г	<i>i</i> -Pr	46	–
4д	<i>t</i> -Bu	40	–
4е	<i>c</i> -Pent	13	–
4ж	<i>c</i> -Hex	34 (43 [13]) ^б	–
4з	<i>c</i> -Hept	23	–
4и	<i>t</i> -Octyl	49	–
4к	Bn	11	42

^а Условия реакции: амин:CH₂O:Na₂S·9H₂O = 1:3:2. ^б Условия реакции: амин:CH₂O:H₂S = 1:3:2 [13].



и 53.7–58.3 м. д. (NCH_2S), а для 1,3,5-тиадиазинанов – при 73.9 и 56.5 м. д., соответствующие фрагментам NCH_2N и NCH_2S . Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **1б**, **в**, **д**, **и** выполнены на основе двумерных гомо- и гетерокорреляционных экспериментов ЯМР.

Ранее было показано, что образующиеся в реакции тиометилирования ароматических аминов N-арилзамещенные 1,3,5-тиадиазинаны и 1,5-дита-3,7-диазациклооктаны трансформируются в 1,3,5-дитазины [14]. В этой связи мы исследовали превращение 3,5-ди(*n*-пентил)-1,3,5-тиадиазинана **2в** в 5-*n*-пентил-1,3,5-дитазиан **1в** под действием $\text{CH}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1:3:3, pH ~13) (путь *a*) и обратную реакцию превращения дитазиана **1в** под действием $\text{CH}_2\text{O}-n$ -пентиламин (1:3:1) (путь *б*) (схема 3). Оказалось, что соединение **2в** превращается в **1в**, тогда как обратное превращение (путь *б*) не идет.

Из схемы 3 следует, что для преимущественного образования 1,3,5-дитазинов **1б**, **в** необходим избыток $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Однако при проведении реакции при соотношении реагентов *n*-бутиламин: $\text{CH}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{S} = 1:3:(3-5)$ была получена смесь продуктов **1б** и **2б** в соотношении 1:1.5.

Следует добавить, что дитазиан **1в** не подвергается перегруппировке в тиадиазинан **2в** при действии формальдегида и амина (схема 3), вероятно, как более устойчивый продукт и, соответственно, образуется из тиадиазинана **2в** под действием формальдегида и сульфида натрия.

Таким образом, осуществлена реакция тиометилирования первичных алифатических аминов с участием доступных реагентов – 9-водного сульфида натрия и формальдегида. Показано, что тиометилирование линейных первичных аминов $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и CH_2O приводит к N-замещенным 1,3,5-тиадиазинам и 1,3,5-дитазианам, а раз-

ветвленных и карбоциклических первичных аминов – только к 1,3,5-дитазианам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на спектрометре Bruker Vertex 70v. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 (400.13 и 100.62 соответственно); регистрацию спектров соединения **1е** и двумерные гомо- и гетерокорреляционные ЯМР эксперименты выполняли на спектрометре Bruker Ascend 500 (500.17 и 125.78 МГц соответственно), растворитель – CDCl_3 . Хромато-масс-спектральный анализ соединений выполнен на хроматографе Shimadzu GC 2010 с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония) с капиллярной колонкой Supelco 5ms (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель – гелий (температура инжектора и интерфейса – 260°C, ионного источника – 200°C, метод ионизации – ЭУ, 70эВ). Масс-спектры (HRMS) соединений зарегистрированы на масс-спектрометре Bruker Maxis impact в условиях ионизации электроспреем в режиме регистрации положительных ионов (скорость потока при вводе – 3 мкл/мин). Температуру плавления определяли на приборе РНМК 80/2617 (столик Кофлера). Значение pH растворов определяли с помощью pH-метра pH-340. ТСХ проводили на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А, хроматограммы проявляли в иодной камере. Индивидуальные вещества получали хроматографированием на силикагеле (0.60–0.20 мм).

Общая методика тиометилирования. К смеси 24 г (0.01 моль) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 11.1 мл 37%-ного формалина (0.15 моль) и 0.05 моль соответствующего амина (0.005 моль в случае соединений **4е**, **4и**, **4з**) добавляли 10 мл хлороформа и 10 мл дистиллированной воды. Полученную смесь перемешивали

8 ч комнатной температуре. При малой растворимости веществ смесь нагревали, но не выше 45°C. По окончании реакции водно-хлороформную смесь нейтрализовали 10%-ным раствором HCl до pH 7, перемешивали 30 мин и экстрагировали хлороформом. Экстракт промывали дистиллированной водой (3 × 20 мл), сушили CaCl₂ и упаривали. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на SiO₂, элюент указан в описании соединения.

5-н-Бутил-1,3,5-дитиазинан (1б). Выход 1.60 г (18%), желтое прозрачное масло, R_f 0.63 (гексан–AcOEt, 9.5:0.5). Физико-химические характеристики соединения аналогичны ранее описанным [13]. ИК спектр (пленка), ν , см⁻¹: 2956, 2926, 1459, 1430, 1335, 1281, 1195, 1097, 1076, 961, 729, 687, 667. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.79–0.86 м (3H, CH₃), 1.22–1.33 м (4H, CH₂CH₂CH₃), 2.85–2.92 м (2H, CH₂CH₂N), 4.00 с (2H, SCH₂S), 4.32 с (4H, NCH₂S). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 14.0 (CH₃), 20.3 (CH₂CH₃), 29.1 (NCH₂CH₂), 34.0 (SCH₂S), 48.4 (NCH₂CH₂), 58.3 (NCH₂S). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$, %): 177 (30) [M]⁺, 98 (100) [M – SCH₂SH]⁺.

5-н-Пентил-1,3,5-дитиазинан (1в). Выход 1.43 г (15%), светло-желтое прозрачное масло, R_f 0.56 (гексан–AcOEt, 9.5:0.5). ИК спектр (пленка), ν , см⁻¹: 2955, 2927, 2857, 1680, 1464, 1432, 1384, 1336, 1281, 1194, 965, 886, 759, 729, 688, 667. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.88–0.93 м (3H, CH₃), 1.29–1.37 м (4H, CH₂CH₂CH₃), 1.40–1.47 м (2H, CH₂CH₂N), 3.00 т (2H, CH₂CH₂N, J 8.0 Гц), 4.11 с (2H, SCH₂S), 4.44 с (4H, NCH₂S). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 14.1 (CH₃), 22.6 (CH₂CH₃), 26.7 (CH₂CH₂CH₃), 29.4 (NCH₂CH₂), 34.1 (SCH₂S), 48.8 (NCH₂CH₂), 58.3 (NCH₂S). Масс-спектр, m/z : 192.0890 [M + H]⁺ (вычислено для C₈H₁₉NS₂⁺: 192.0881).

5-Изопропил-1,3,5-дитиазинан (1г). Выход 3.75 г (46%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 37–38°C (т. пл. 40°C [15]), R_f 0.25 (гексан–AcOEt, 9.5:0.5). ИК спектр (пленка), ν , см⁻¹: 2971, 2923, 1623, 1439, 1382, 1325, 1282, 1248, 1196, 1165, 1078, 1038, 1007, 958, 868, 732, 689. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.13 д (6H, CH₃, J 4.0 Гц), 3.75 м (1H, CH), 4.12 с (2H, SCH₂S), 4.50 с (4H, NCH₂S). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 18.2 (CH₃), 31.4 (SCH₂S), 42.5 (NCH), 53.9 (NCH₂S). Масс-спектр, m/z : 164.0562 [M + H]⁺ (вычислено для C₆H₁₃NS₂⁺: 164.0568).

5-трет-Бутил-1,3,5-дитиазинан (1д). Выход 1.46 г (40%), бесцветные кристаллы, т. пл. 40–42°C (т. пл. 44–45°C [16]), R_f 0.73 (гексан–AcOEt, 9.5:0.5). ИК спектр (пленка), ν , см⁻¹: 2972, 2890, 1429, 1392, 1364, 1286, 1200, 1110, 1060, 953, 682, 656. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.20–1.28 м (9H, CH₃), 4.11–4.19 м (2H, SCH₂S), 4.45–4.55 м (4H, NCH₂S). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 29.3 (CH₃), 34.5 (SCH₂S), 53.7 (NCH₂S), 54.9 (CCH₃). Масс-спектр, m/z : 178.0729 [M + H]⁺ (вычислено для C₆H₁₃NS₂⁺: 178.0724).

5-Циклопентил-1,3,5-дитиазинан (1е). Выход 0.12 г (13%), белое аморфное вещество, т. пл. 40–42°C, R_f 0.57 (гексан–AcOEt, 9:1). ИК спектр (пленка), ν , см⁻¹: 2924, 2855, 1462, 1417, 1377, 1335, 1281, 1245, 1193, 1152, 1099, 971, 910, 729, 694. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.26–1.33 м [2H, CH(CH₂CH_aH_b)₂], 1.67–1.80 м [4H, CH(CH_aH_bCH_aH_b)₂], 1.92–1.97 м [2H, CH(CH_aH_bCH₂)₂], 3.92–3.98 м (1H, NCH), 4.11 с (2H, SCH₂S), 4.48 с (4H, NCH₂S). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 23.7 [CH(CH₂CH₂)₂], 30.7 [CH(CH₂CH₂)₂], 33.7 (SCH₂S), 56.5 (NCH), 57.7 (NCH₂S). Масс-спектр, m/z : 190.0740 [M + H]⁺ (вычислено для C₈H₁₆NS₂⁺: 190.0724).

5-Циклогексил-1,3,5-дитиазинан (1ж). Выход 3.4 г (34%), белые кристаллы, т. пл. 58–60°C (т. пл. 69–70°C [13]), R_f 0.42 (гексан–AcOEt, 9.5:0.5). Физико-химические характеристики соединения аналогичны ранее описанным [13]. ИК спектр (пленка), ν , см⁻¹: 2923, 2853, 1463, 1376, 1252, 1087, 958, 865, 727, 685. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.07–1.22 м [3H, CH(CH₂CH_aH_b)₂CH_aH_b], 1.29–1.39 м [2H, CH(CH₂CH_aH_b)₂CH₂], 1.59–1.65 м [1H, CH(CH₂CH₂)₂CH_aH_b], 1.72–1.78 м [2H, CH(CH_aH_bCH₂)₂CH₂], 1.98–2.02 м [2H, CH(CH_aH_bCH₂)₂CH₂], 3.35–3.42 м (1H, NCH), 4.13 с (2H, SCH₂S), 4.51 с (4H, NCH₂S). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 24.8 [CH(CH₂CH₂)₂CH₂], 25.9 [CH(CH₂CH₂)₂CH₂], 30.1 [CH(CH₂CH₂)₂CH₂], 34.0 (SCH₂S), 52.5 (NCH), 55.8 (NCH₂S). Масс-спектр, m/z : 204.0897 [M + H]⁺ (вычислено для C₉H₁₇NS₂⁺: 204.0881).

5-Циклогептил-1,3,5-дитиазинан (1з). Выход 0.50 г (23%), белые кристаллы, т. пл. 50–52°C, R_f 0.39 (гексан–AcOEt, 9:1). ИК спектр (пленка), ν , см⁻¹: 2924, 2854, 1621, 1450, 1389, 1358, 1329, 1282, 1249, 1094, 1064, 946, 726, 673, 630.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.50–1.70 м и 1.84–1.90 м [12H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 3.64–3.70 м (1H, NCH), 4.14 с (2H, SCH_2S), 4.52 с (4H, NCH_2S). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 23.7 [$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 28.4 [$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 31.1 [$\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 34.0 (SCH_2S), 54.2 (NCH), 56.6 (NCH_2S). Масс-спектр, m/z : 255.1566 [$M + K - H$]⁺ (вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{KNS}_2^+$: 255.0518).

5-(1,1,3,3-Тетраметилбутил)-1,3,5-дитиазинан (1и). Выход 0.58 г (49 %), светло-желтое прозрачное масло, R_f 0.63 (гексан–AcOEt, 9.5:0.5). ИК спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 2952, 2899, 1623, 1465, 1385, 1364, 1350, 1284, 1264, 1213, 1137, 1105, 1060, 955, 872, 681, 658. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.91 с и 0.92 с [9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.43 с и 1.45 с [8H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 4.24 с и 4.25 с (2H, SCH_2S), 4.54 с и 4.56 с (4H, NCH_2S). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.98 (CH_3), 31.6 (CH_3), 31.8 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35.4 (SCH_2S), 51.9 (NCCCH_2C), 54.7 (NCH_2S), 58.9 (NC). Масс-спектр, m/z : 234.1344 [$M + H$]⁺ (вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{NS}_2^+$: 234.1350).

5-Бензил-1,3,5-дитиазинан (1к). Выход 0.11 г (11%), светло-желтое вязкое масло, R_f 0.33 (гексан–AcOEt, 9.5:0.5). ИК спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 3027, 2915, 2852, 1602, 1494, 1429, 1330, 1195, 964, 740, 691. Спектральные характеристики соединения аналогичны ранее описанным [17]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.15 уш. с (2H, SCH_2S), 4.25 с (2H, NCH_2Ph), 4.45 уш. с (4H, NCH_2S), 7.28–7.45 м (5H, CH-Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 34.1 (SCH_2S), 53.3 (NCH_2Ph), 57.9 (NCH_2S), 127.5 (CH-Ph), 128.6 (CH-Ph), 129.3 (CH-Ph), 137.4 (C-Ph). Масс-спектр, m/z : 210.0398 [$M + H$]⁺ (вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NS}_2^+$: 210.0411).

3,5-Ди(*n*-пропил)-1,3,5-тиадиазинан (2а). Выход 1.60 г (54%), светло-желтое прозрачное масло, R_f 0.43 (бензол–EtOAc–*i*-PrOH, 2:1:0.5). ИК спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 2957, 2926, 2855, 1739, 1619, 1458, 1380, 1281, 1249, 1209, 1135, 1079, 1040, 992, 939, 828, 751, 686. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.80 т (6H, CH_3 , J 7.0 Гц), 1.31–1.37 м (4H, CH_2CH_3), 2.70–2.72 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.80 с (2H, NCH_2N), 4.18 с (4H, NCH_2S). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 11.6 (CH_3), 21.3 (CH_2CH_3), 54.6 (NCH_2CH_2), 56.4 (NCH_2S), 73.9 (NCH_2N). Масс-спектр, m/z : 189.1419 [$M + H$]⁺ (вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}^+$: 189.1429).

3,5-Ди(*n*-бутил)-1,3,5-тиадиазинан (2б). Выход 1.54 г (29%), бесцветное масло, R_f 0.37 (гексан–AcOEt, 9.5:0.5). ИК спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 2957, 2930, 1459, 1349, 1279, 1250, 1190, 1085, 934, 835, 683. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.87–0.92 м (6H, CH_3), 1.23–1.39 м (8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.78–2.80 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.87 с (2H, NCH_2N), 4.25 с (4H, NCH_2S). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.0 (CH_3), 20.4 (CH_2CH_3), 30.4 (NCH_2CH_2), 52.5 (NCH_2CH_2), 56.5 (NCH_2S), 73.9 (NCH_2N). Масс-спектр, m/z : 215.1572 [$M - H$]⁺ (вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S}^+$: 215.1582), 239.1550 [$M + \text{Na}$]⁺ (вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{SNa}^+$: 239.1558).

3,5-Ди(*n*-пентил)-1,3,5-тиадиазинан (2в). Выход 1.53 г (25 %), бесцветное масло, R_f 0.40 (гексан–AcOEt, 9.5:0.5). ИК спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 2929, 2858, 1623, 1465, 1377, 1348, 1281, 1259, 1088, 996, 935, 873, 685, 661. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.81–0.86 м (6H, CH_3), 1.20–1.30 м (8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.30–1.37 м (8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.73–2.76 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.81 с (2H, NCH_2N), 4.19 с (4H, NCH_2S). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.0 (CH_3), 22.5 (CH_2CH_3), 27.9 (NCH_2CH_2), 29.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 52.7 (NCH_2CH_2), 56.5 (NCH_2S), 73.9 (NCH_2N). Масс-спектр, 243.1887 [$M - H$]⁺ (вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{S}^+$: 243.1895), 267.2792 [$M + \text{Na}$]⁺ (вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{NaS}^+$: 267.1871).

3,5-Дибензил-1,3,5-тиадиазинан (2к). Выход 0.30 г (42 %), белые кристаллы, т. пл. 84–86°C, R_f 0.25 (гексан–AcOEt, 9.5:0.5). ИК спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 2924, 2854, 1494, 1460, 1378, 1328, 1280, 1246, 1155, 997, 838, 750, 715, 694, 632. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.11 с (2H, NCH_2N), 4.17 с (4H, PhCH_2N), 4.30 с (4H, NCH_2S), 7.33–7.43 м (10H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 56.2 (NCH_2Ph), 57.3 (NCH_2S), 73.8 (NCH_2N), 127.4 (CH-Ph), 128.5 (CH-Ph), 128.8 (CH-Ph), 138.8 (C-Ph). Масс-спектр, m/z : 285.1425 [$M + H$]⁺ (вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{S}^+$: 285.1419).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ибрагимов Асхат Габдрахманович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5249-5920>

Ахметова Внира Рахимовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5638-7046>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания (АААА-А19-119022290010-9) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ахметова В.Р., Анпилогова Г.Р., Хабибуллина Г.Р., Ахмадиев Н.С., Ибрагимов А.Г.* // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 5. С. 595; *Akhmetova V.R., Anpilogova G.R., Khabibullina G.R., Akhmadiev N.S., Ibragimov A.G.* // Russ. J. Appl. Chem. 2014. Vol. 87. P. 585. doi 10.1134/S1070427214050085.
2. *Кунакова Р.В., Хафизова С.Р., Дальнова Ю.С., Алеев Р.С., Халилов Л.М., Джемилев У.М.* // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 5. С. 382; *Kunakova R.V., Khafizova S.R., Dal'nova Yu.S., Aleev R.S., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M.* // Petrol. Chem. 2002. Vol. 42. N 5. P. 347.
3. *Mefien M.J., Abdunabi A.S., Akhmetova V.R., Mavletov M.V.* // Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci. 2014. Vol. 5. P. 1087.
4. *Colorado-Peralta R., Guadarrama-Pérez C., Martínez-Chavando L.A., Gálvez-Ruiz J.C., Duarte-Hernández A.M., Suárez-Moreno G.V., Vásquez-Badillo A., Sánchez-Ruiz S.A., Contreras R., Flores-Parra A.* // J. Organomet. Chem. 2014. Vol. 751. P. 579. doi 10.1016/j.jorganchem.2013.07.058
5. *Хафизова С.Р., Ахметова В.Р., Тюмкина Т.В., Халилов Л.М., Кунаков В.Р., Джемилев У.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. Т. 53. № 8. С. 1652; *Khafizova S.R., Akhmetova V.R., Tyumkina T.V., Khalilov L.M., Kunakova R.V., Dzhemilev U.M.* // Russ. Chem. Bull. 2004. Vol. 53. P. 1717. doi 10.1007/s11172-005-0023-z
6. *Ахметова В.Р., Надыргулова Г.Р., Нуатишина З.Т., Джемилев У.М.* // ХГС. 2009. № 10. С. 1443; *Akhmetova V.R., Nadyrgulova G.R., Niatshina Z.N., Dzhemilev U.M.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2009. Vol. 45. P. 1155. doi 10.1007/s10593-010-0403-7
7. *Cadenas-Pliego G., Rosales-Hoz M.J., Contreras R., Flores-Parra A.* // Tetrahedron: Asym. 1994. Vol. 5. P. 633. doi 10.1016/0957-4166(94)80025-1
8. *Saito M., Yamamoto T., Osaka I., Miyazaki E., Takimiya K., Kuwabara H., Ikeda M.* // Tetrahedron Lett. 2010. Vol. 51. P. 5277. doi 10.1016/j.tetlet.2010.07.152
9. *Torres M., Vega J.C.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 1995. Vol. 106. P. 125. doi 10.1080/10426509508027897
10. Pat. 1155450 (1963). Germany // С. А. 1964. Vol. 60. P. 3.
11. *Angiolini L., Duke R.P., Jones R.A.Y., Katritzky A.R.* // J. Chem. Soc. Perkin II. 1972. P. 674. doi 10.1039/P29720000674
12. *Akhmetova V.R., Khabibullina G.R., Rakhimova E.B., Vagapov R.A., Khairullina R.R., Niatshina Z.T., Murzakova N.N.* // Mol. Divers. 2010. Vol. 14. P. 463. doi 10.1007/s11030-010-9248-3
13. *Хафизова С.Р., Ахметова В.Р., Коржова Л.Ф., Хакимова Т.В., Надыргулова Г.Р., Кунакова Р.В., Круглов Э.А., Джемилев У.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 2. С. 423; *Khafizova S.R., Akhmetova V.R., Korzhova L.F., Tyumkina T.V., Nadyrgulova G.R., Kunakova R.V., Kruglov E.A., Dzhemilev U.M.* // Russ. Chem. Bull. 2005. Vol. 54. N 2. P. 432. doi 10.1007/s11172-005-0268-6
14. *Ахметова В.Р., Нуатишина З.Т., Хабибуллина Г.Р., Бушмаринов И.С., Борисова А.О., Старикова З.А., Коржова Л.Ф., Кунакова Р.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2010. Т. 59. № 5. С. 980; *Akhmetova V.R., Niatshina Z.T., Khabibullina G.R., Bushmarinov I.S., Borisova A.O., Starikova Z.A., Korzhova L.F., Kunakova R.V.* // Russ. Chem. Bull. 2010. Vol. 59. N 5. P. 1002. doi 10.1007/s11172-010-0196-y
15. *Flores-Parra A., Guadarrama-Pérez C., Gálvez Ruiz J.C., Sánchez Ruiz S. A., Suarez-Moreno G.V., Contreras R.* // J. Molec. Struct. 2013. Vol. 1047. P. 149. doi 10.1016/j.molstruc.2013.04.021
16. *Cadenas-Pliego G., Martínez-Aguilera L.M.R., Bello-Ramírez A.M., Rosales-Hoz M. De J., Contreras R., Claude Daran J., Halut S., Flores-Parra A.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, relat. Elem. 1993. Vol. 81. P. 111. doi 10.1080/10426509308034380
17. *Winfield L., Zhang Ch., Reid Ch.A., Stevens E.D., Trudell M.L., Izenwasser S., Wade D.* // J. Heterocycl. Chem. 2003. Vol. 40. P. 827. doi 10.1002/jhet.5570400512

Sodium Sulfide in the Synthesis of *N*-Alkyl-1,3,5-dithiazinanes and 1,3,5-Thiadiazinanes

G. R. Khabibullina, D.K. Yapparova, A. G. Ibragimov, and V. R. Akhmetova*

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences, Ufa, 450075 Russia

**e-mail: vnirara@mail.ru*

Received June 7, 2021; revised July 16, 2021; accepted July 19, 2021

An approach to the synthesis of 1,3,5-dithiazinanes and 1,3,5-thiadiazinanes was developed based on the cyclothiomethylation of aliphatic amines with aqueous Na_2S and CH_2O . Linear aliphatic primary amines form predominantly 1,3,5-thiadiazinanes, while branched ones lead to the formation of 1,3,5-dithiazinanes.

Keywords: sodium sulfide, primary amines, thiomethylation, 1,3,5-dithiazinanes, 1,3,5-thiadiazinanes