ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, Том 55, № 2, с. 314–316

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.738

ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ 2-ИЛИДЕН-1,3-ДИТИОЛАНОВ

© 2019 г. К. В. Липин*, О. В. Ершов, М. Ю. Беликов, С. В. Федосеев

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

Поступила в редакцию 16 мая 2018 г.
После доработки 22 мая 2018 г.
Принята к публикации 15 августа 2018 г.

Разработан однореакторный метод синтеза 2-илиден-1,3-дитиоланов, заключающийся во взаимодействии сероуглерода с метиленактивным соединением в присутствии этилата натрия с последующим добавлением в реакционную массу 1,2-дихлоралкана.

Ключевые слова: серосодержащие гетероциклы, дитиоланы, однореакторный синтез, метилентактивное соединение, многокомпонентный синтез.

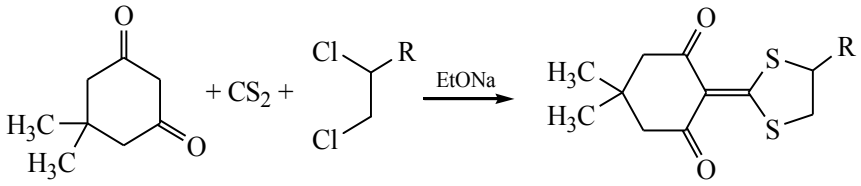
DOI: 10.1134/S0514749219020216

1,3-Дитиоланы, замещенные электроноакцепторными группами, применяются в синтезе веществ с ценными оптическими и электронными свойствами [1–7], поэтому разработка рациональных способов их получения является актуальной задачей. Ранее нами был опубликован способ получения 2-илиден–1,3-дитиоланов, заключающийся во взаимодействии 2,2-дизамещенных этен–1,1-бистиолатов натрия с 1,2-дихлоралканами [8] и описан однореакторный метод синтеза дитиоланов на основе малононитрила и цианацетамида. Продолжая исследования нами обнаружено, что в трёхкомпонентный синтез могут быть вовлечены и другие метиленактивные соединения. В результате был разработан однореакторный способ получения 2-илиден–1,3-дитиоланов **1а**, **б**, **2а**, **б**, заключающийся во взаимодействии сероуглерода с метиленактивным соединением в присутствии этилата натрия с последующим добавлением в реакционную массу 1,2-дихлоралкана (схемы 1, 2). Выходы соединений **1а**, **б**, **2а**, **б** составили 85–96%. В качестве метиленактивного соединения применяли димедон (5,5-диметил–1,3-циклогександион) (схема 1) и этиловый эфир цианоуксусной кислоты (схема 2).

В случае этил 2-циано-2-(4-метил–1,3-дитиолан-2-илиден)ацетата **2б** происходит образование смеси *E*- и *Z*-изомеров, по данным ЯМР ^{1}H спектроскопии в соотношении 1:1.

Структура синтезированных соединений подтверждена методами ИК, ЯМР ^{1}H спектроскопии и масс-спектрометрии.

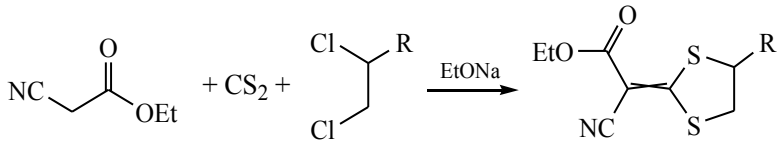
Схема 1.



1а, **б**

R = H (**а**); CH_3 (**б**).

Схема 2.



2а, **б**

R = H (**а**); CH_3 (**б**).

В ИК спектрах дитиоланов **1**, **2** присутствуют интенсивные полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы в области 1706–1715 $см^{-1}$ и интенсивные полосы поглощения в области 1458–1468 $см^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям связи C=C. В случае соединений **2** в ИК спектрах также присутствуют характерные сигналы сопряженной цианогруппы. ЯМР ^{1}H спектры соединений **1а**, **б** представлены сигналами протонов алкильных заместителей в области 0.95–4.04 м.д. В ЯМР ^{1}H спектрах соединений **2а**, **б** также присутствуют сигналы алкильных заместителей сложноэфирной группы. В масс-спектре имеется пик молекулярного иона с интенсивностью 20–100%.

Из всех полученных соединений дитиоланы **1б**, **2б** синтезированы впервые, а методика получения соединений **1а**, **2а** значительно упрощена по сравнению с известными методами [9–11].

Таким образом, разработан оригинальный однореакторный метод синтеза 2-илиден–1,3-дитиоланов, позволяющий в одну стадию получать сложнопостроенные гетероциклы. Описанный способ позволяет сократить количество стадий и продолжительность метода.

Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ, проявляли с помощью УФ облучения, паров иода, термического разложения. Температуру плавления определяли на приборе OptiMelt MPA100. ИК спектры снимали на приборе ИК-Фурье-спектрометре ФСМ–1202 в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе Perkin Elmer-2400. Спектр ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500, рабочая частота 500 МГц (^{1}H), растворитель – ДМСО-d_6, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры снимали на приборе Shimadzu GCMS-QP 2010 SE (электронный удар 70 эВ).

5,5-Диметил-2-(1,3-дитиолан-2-илиден)циклогексан-1,3-дион (1а). К раствору этилата натрия, полученному из 0.05 г натрия (0.002 моль) и 1 мл этанола, прибавляли 0.28 г (0.002 моль) димедона в 1 мл этанола. К полученной смеси прибавляли 0.15 мл сероуглерода (0.002 моль) и затем новую порцию этилата натрия из 0.05 г натрия (0.002 моль) и 1 мл этанола. Образовавшийся осадок растворяли в 4 мл диметилформамида и прибавляли 1 г дихлорэтана (0.01 моль). Реакционную массу перемешивали в течение 1 часа до окончания реакции (ТСХ) и разбавляли 4–5-кратным избытком воды. Образовавшийся осадок отфильтровали, промывали водой, перекристаллизовывали из пропанола-2.

Выход 0.41 г (85%), т. пл. 202°C (201–202°C [9], 200°C [10]). ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1710 (C=O), 1458 (C=C). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО–d_6), δ, м.д.: 0.96 с (6H, $2CH_3$), 2.47 с (4H, $2COCH_2$), 3.39 с (4H, $2SCH_2$). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 242 (30) $[M]^+$. Найдено, %: C 54.75; H 5.99. $C_{11}H_{14}O_2S_2$. Вычислено, %: C 54.52; H 5.82. *M* 242.35.

Соединения **1б**, **2а**, **б** получали аналогично.

5,5-Диметил-2-(4-метил–1,3-дитиолан-2-илиден)циклогексан-1,3-дион (1б). Выход 0.46 г (90%), т. пл. 175–176°C. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1715 (C=O), 1460 (C=C). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 0.95 с (3H, CCH_3), 0.97 с (3H, CCH_3), 1.35 д (3H, *J* 6.7 Гц, $CHC\underline{H}_3$), 2.46 м (4H, $2COCH_2$), 3.19–3.23 д.д (1H, *J* 12.1, 6.8 Гц, SCH_2), 3.46–3.50 д.д (1H, *J* 12.1, 5.8 Гц, SCH_2), 3.97–4.04 м (1H, $C\underline{H}CH_3$). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 256 (50) $[M]^+$. Найдено, %: C 56.38; H 6.45. $C_{12}H_{16}O_2S_2$. Вычислено, %: C 56.22; H 6.29. *M* 256.38.

Этил 2-(1,3-дитиолан-2-илиден)-2-цианоацетат (2а). Выход 0.4 г (92%), т. пл. 104–105°C (104°C [10], 105–106°C [11]). ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 2200 (C≡N), 1706 (C=O), 1461 (C=C). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО–d_6), δ, м.д.: 1.22–1.25 т (3H, *J* 7.1 Гц, CH_3), 3.68–3.75 м (4H, $2SCH_2$), 4.18–4.23 кв (2H, *J* 7.1 Гц, CH_2). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 215 (20) $[M]^+$. Найдено, %: C 44.85; H 4.40. $C_8H_9NO_2S_2$. Вычислено, %: C 44.63; H 4.21. *M* 215.29.

Этил 2-(4-метил–1,3-дитиолан-2-илиден)-2-цианоацетат (2б). Выход 0.44 г (96%), т. пл. 169–1.70°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2207 (C≡N), 1711 (C=O), 1468 (C=C). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО–d_6), δ, м.д.: 1.22–1.25 м (3H, $CH_2C\underline{H}_3$), 1.22–1.25 м (3H, $CH_2C\underline{H}_3$)*, 1.44 м (3H, $CHC\underline{H}_3$), 1.44 м (3H, $CHC\underline{H}_3$)*, 3.49–3.58 м (1H, SCH_2), 3.49–3.58 м (1H, SCH_2)*, 3.79–3.84 м (1H, SCH_2), 3.79–3.84 м (1H, SCH_2)*, 4.17–4.23 м (2H, $C\underline{H}_2CH_3$), 4.17–4.23 м (2H, $C\underline{H}_2CH_3$)*, 4.33–4.41 м (1H, $C\underline{H}CH_3$), 4.33–4.41 м (1H, $C\underline{H}CH_3$)*. Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 229 (100) $[M]^+$. Найдено, %: C 47.35; H 5.03. $C_9H_{11}NO_2S_2$. Вычислено, %: C 47.14; H 4.84. *M* 229.31.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование проведено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых 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. *Coordination Chem. Rev.* **1992**, *117*, 99. doi 10.1016/0010-8545(92)80021-I
2. Pullen A.E., Olk R.-M. *Coordination Chem. Rev.* **1999**, *188*, 211. doi 10.1016/S0010-8545(99)00031-4
3. Stiefel E.I. Dithiolene Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications, Volume 52. N.-Y. etc: J. Wiley & Sons Inc., **2004**.
4. Hanaki N., Motoki M., Yawata T. Междунар. заявка WO 2009022736. *C.A.* **2009**.
5. Suzuki H., Yamada S. Заявка US 2009202921. *C.A.* **2009**.
6. Hanaki N., Yawata T., Mikoshiba H. Заявка US 20100025642. *C.A.* **2010**.
7. Hanaki N., Yawata T. Заявка US 20100130638. *C.A.* **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.Y., Fedoseev S.V. *Russ. J. Org. Chem*. **2017**, *53*, 147.] doi 10.1134/S1070428017010304
9. Gompper R., Kutter E. *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 1365. doi 10.1002/cber.19650980908
10. Didier V., Abdelkrim B.A. *Synthesis.* **1991**, *4*, 301. doi 10.1055/s-1991-26449
11. Jensen K.A., Henriksen L. *Acta. Chem. Scand.* **1968**, *22*, 1107. doi 10.3891/acta.chem.scand.22-1107

One-Pot Synthesis of 2-Ylidene-1,3-dithiolanes

K. V. Lipin*, O. V. Ershov, M. Yu. Belikov, and S. V. Fedossev

I.N. Ul'yanov Chuvash State University, 428015, Russia, Cheboksary, Moskovskii pr. 15
**e-mail: lipinkost@mail.ru*

Received May 16, 2018
Revised May 22, 2018
Accepted August 15, 2018

A one-pot synthesis method for the synthesis of 2-ylidene-1,3-dithiolanes was developed. It consists in the interaction of carbon disulfide with a methylene-active compound in the presence of sodium ethylate with the addition of 1,2-dichloralkane to the reaction mass.

Keywords: sulfur-containing heterocycles, dithiolanes, one-pot synthesis, methylene-active compound, multicomponent synthesis