

УДК 547.895

## КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ *N*-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ 1,5,3-ДИТИАЗОКАНОВ

© 2020 г. Е. Б. Рахимова\*, И. В. Озден, А. Г. Ибрагимов

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение  
ФГБНУ «Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)»  
450075, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 141  
\*e-mail: rakhimovaelena@mail.ru

Поступила в редакцию 15 октября 2019 г.

После доработки 13 января 2020 г.

Принята к публикации 20 января 2020 г.

Разработан эффективный метод синтеза *N*-арилзамещенных 1,5,3-дителиазоканов и бифенилен-бис-1,5,3-дителиазоканов гетероциклизацией  $N^1, N^1, N^7, N^7$ -тетраметил-2,6-дителиагептан-1,7-диамина с ароматическими аминами и диаминобифенилами в присутствии катализатора  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

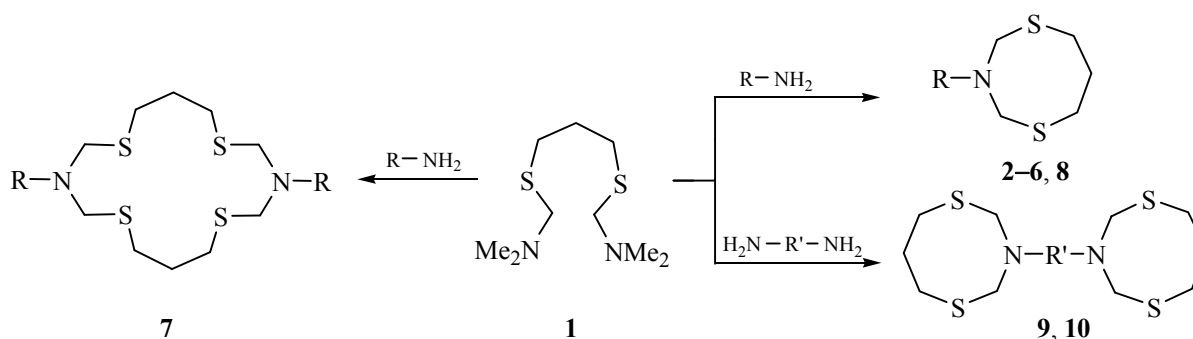
**Ключевые слова:** катализ, гетероциклизация, дителиагептандиамин, ариламины, 1,5,3-дителиазоканы.

**DOI:** 10.31857/S0514749220030209

Насыщенные *S,N*-содержащие гетероциклы служат основой многих биологически активных веществ [1–4]. Классическим методом синтеза *N*-замещенных 1,5,3-дителиазоканов является циклоконденсация первичных аминов с двухкомпонентной системой  $\text{CH}_2\text{O}$ –1,3-пропандитиол [5]. Ранее [6] нами была продемонстрирована возможность синтеза *N*-замещенных 1,5,3-дителиазоканов рециклизацией 1-окса-3,7-дителиокана первичными аминами в условиях катализа. В развитие проводимых исследований [7–13] в области синтеза *S,N*-содержащих гетероциклов, а также с целью разработки эффективного метода получения практически важных *N*-замещенных 1,5,3-дителиазоканов мы изучили реакцию гетероциклизации  $N^1, N^1, N^7, N^7$ -тетраметил-2,6-дителиагептан-1,7-диамина (**1**) с ароматическими аминами. Предварительными экспериментами установили, что некаталитическое взаимодействие *o*-аминофенола с эквимольным количеством 2,6-дителиагептан-1,7-диамина **1** в условиях ( $\text{EtOH}-\text{CHCl}_3$ , 20°C, 3 ч) приводит к образованию 2-(1,5,3-дителиазокан-3-ил)фенола (**2**) с выходом менее 15%. Для оптимизации выхода гетероцикла **2** гетероциклизацию 2,6-дителиагептан-1,7-диамина **1** с *o*-аминофенолом провели под действием катализаторов на основе солей переходных и редкоземельных элементов (Ni, Co,

Fe, Cu, Ni, Sm), при этом выход 2-(1,5,3-дителиазокан-3-ил)фенола (**2**) увеличивался в следующем ряду катализаторов:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (32%) <  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (35%) <  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (40%) <  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (45%) <  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  (48%) <  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (55%) <  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (58%). В условиях (5 мол %  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 20°C, 3 ч,  $\text{EtOH}-\text{CHCl}_3$ ) *o*- и *n*-аминофенолы взаимодействуют с эквимольным количеством 2,6-дителиагептан-1,7-диамина **1** с селективным образованием 2- и 4-(1,5,3-дителиазокан-3-ил)фенолов **2**, **3** с выходами 58–66% (схема 1). Повышение концентрации катализатора до 10 мол %  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  не приводит к существенному увеличению выхода целевых гетероциклов. Выбор  $\text{EtOH}-\text{CHCl}_3$  в качестве системы растворителей обусловлен хорошей растворимостью в них исходных реагентов. Изомерные аминокислоты вступают в реакцию с 2,6-дителиагептан-1,7-диамином **1** с селективным образованием 3- и 4-(1,5,3-дителиазокан-3-ил)-бензойных кислот **4**, **5** с выходами 63–71%. Реакция 2,6-дителиагептан-1,7-диамина **1** с *n*-аминофенолом в условиях (5 мол %  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 20°C, 3 ч, растворитель  $\text{CHCl}_3-\text{EtOH}$ ) позволила осуществить селективный синтез 4-(1,5,3-дителиазокан-3-ил)тиофенола (**6**). *m*-Аминофенол в разработанных условиях взаимодействует с экви-

Схема 1.



Условия реакции: 5 мол %  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EtOH}-\text{CHCl}_3$ , комн. т., 3 ч.

**2**, R = 2-гидроксифенил (58%); **3**, R = 4-гидроксифенил (66%); **4**, R = 3-карбоксифенил (63%); **5**, R = 4-карбоксифенил (71%); **6**, R = 4-меркаптофенил (78%); **7**, R = 3-меркаптофенил (45%); **8**, R = 1,5-диметил-3-оксо-2-фенилпиразол-4-ил (57%); **9**, R' = метилен-бис-(1,4-фенилен) (65%); **10**, R' = сульфонил-бис-(1,4-фенилен) (82%).

мольным количеством 2,6-дителиагептан-1,7-диамина по типу [2+2]-циклоконденсации с образованием тетрадиазациклогексадекана (**7**), структура которого подтверждается регистрацией молекулярного пика  $515 [M + H]^+$  в масс-спектре положительных ионов MALDI TOF/TOF. С участием в качестве катализатора 5 мол %  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  гетероциклизация 2,6-дителиагептан-1,7-диамина **1** с помощью 4-аминоантипирина ( $\text{EtOH}-\text{CHCl}_3$ , 20°C, 3 ч) проходит с образованием соответствующего 4-(1,5,3-дителиазокан-3-ил)антипирина (**8**) с выходом 57%.

Положительные результаты по циклотиметилрованию ароматических аминов с помощью 2,6-дителиагептан-1,7-диамина стимулировали изучение реакции гетероциклизации диаминобифенилов. На примере 4,4'-диаминодифенилметана и 4,4'-диаминодифенилсульфона установили, что в условиях (5 мол %  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 20°C, 3 ч,  $\text{EtOH}-\text{CHCl}_3$ ) последние взаимодействуют с 2,6-дителиагептан-1,7-диамином **1** в мольном соотношении 1:2 с селективным образованием соответственно 3,3'-[метилен-бис-(1,4-фенилен)]-бис-1,5,3-дителиазокана (**9**) и 3,3'-[сульфонил-бис-(1,4-фенилен)]-бис-1,5,3-дителиазокана **10** с выходами 65–82%.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  *N*-арил-1,5,3-дителиазоканов **2–6**, **8–10** характеристическими являются три сигнала в области 1.65–1.84, 2.54–2.72 и 3.84–4.89 м.д., отвечающие метиленовым протонам 1,5,3-дителиазокановых циклов. Для спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  характерно наличие трех сигналов углеродных атомов 1,5,3-дителиазокановых колец при 23.5–32.4, 27.9–32.3 и 55.0–57.0 м.д. Отнесение сигналов проведено на основании двумерных гомо- и гетеро-

ядерных экспериментов ЯМР. Предложенные структуры подтверждаются регистрацией молекулярных пиков в масс-спектрах MALDI TOF/TOF с матрично-индуцированной лазерной десорбцией положительных ионов.

Таким образом, катализируемая  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  гетероциклизация  $N^1, N^1, N^7, N^7$ -тетраметил-2,6-дителиагептан-1,7-диамина с ароматическими аминами и диаминобифенилами является эффективным методом синтеза *N*-арилзамещенных 1,5,3-дителиазоканов и бифенилен-бис-1,5,3-дителиазоканов.

**Гетероциклизация дителиагептандиамина (1) с ароматическими аминами и диаминобифенилами (общая методика).** Смесь исходных соединений: 0.22 г (1 ммоль) [или 0.44 г (2 ммоль), в зависимости от мольного соотношения исходных реагентов]  $N^1, N^1, N^7, N^7$ -тетраметил-2,6-дителиагептан-1,7-диамина (**1**) (получен по методике, приведенной в работе [14]) в 10 мл  $\text{CHCl}_3$  и 0.022 г (0.05 ммоль)  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  перемешивают 30 мин при комнатной температуре, затем прибавляют по каплям 1 ммоль соответствующего ариламина или диаминобифенила в 10 мл  $\text{EtOH}$ . Реакционную смесь перемешивают 3 ч при температуре ~20°C и упаривают, остаток хроматографируют на колонке с  $\text{SiO}_2$ , выделяя чистые гетероциклы **2–10**.

**2-(1,5,3-Дителиазокан-3-ил)фенол (2).** Бесцветное масло, выход 0.14 г (58%),  $n_D^{20}$  1.5673,  $R_f$  0.80 (хлороформ–этилацетат–гексан, 1:5:1). Спектральные характеристики идентичны описанным в работе [6].

**4-(1,5,3-Дителиазокан-3-ил)фенол (3).** Бесцветное масло, выход 0.16 г (66%),  $n_D^{20}$  1.6037,  $R_f$  0.85

(PhMe–EtOAc–Me<sub>2</sub>CO, 4:1:1). Спектральные характеристики идентичны описанным в работе [6].

**3-(1,5,3-Дитиазокан-3-ил)бензойная кислота (4).** Бесцветные кристаллы, выход 0.17 г (63%), т.пл. 189–191°C, *R<sub>f</sub>* 0.5 (хлороформ–ацетон, 1:2). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д.: 1.66 уш.с (2H, H<sup>7</sup>), 2.60 уш.с (2H, H<sup>6,8</sup>), 4.85 уш.с (4H, H<sup>2,4</sup>), 7.11 уш.с (1H, H<sup>14</sup>), 7.37 уш.с (2H, H<sup>11,12</sup>), 7.43 уш.с (1H, H<sup>10</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д.: 28.5 (C<sup>6,8</sup>), 32.3 (C<sup>7</sup>), 55.6 (C<sup>2,4</sup>), 114.3 (C<sup>10</sup>), 118.3 (C<sup>14</sup>), 119.4 (C<sup>12</sup>), 129.6 (C<sup>11</sup>), 131.8 (C<sup>13</sup>), 143.8 (C<sup>9</sup>), 168.2 (C<sup>15</sup>). Масс-спектр (MALDI TOF/TOF), *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 270 [*M* + H]<sup>+</sup> (100%). Найдено, %: C 53.45; H 5.58; N 5.15; S 23.76. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 53.50; H 5.61; N 5.20; O 11.88; S 23.81.

**4-(1,5,3-Дитиазокан-3-ил)бензойная кислота (4).** Бесцветные кристаллы, выход 0.19 г (71%), т.пл. 202–204°C, *R<sub>f</sub>* 0.4 (бензол–этанол, 9:1). Спектральные характеристики идентичны описанным в работе [6].

**4-(1,5,3-Дитиазокан-3-ил)тиофенол (6).** Бесцветное масло, выход 0.20 г (78%), т.пл. 273–274°C, *R<sub>f</sub>* 0.8 (PhMe–EtOAc–Me<sub>2</sub>CO, 8:1:1). Спектральные характеристики идентичны описанным в работе [6].

***N,N'*-Бис(3-меркаптофенил)-1,5,9,13-тетра-  
-тиа-3,11-дизаациклогексадекан (7).** Бесцветное масло, выход 0.23 г (45%), *R<sub>f</sub>* 0.9 (бензол–этанол, 9:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.79–1.84 м (4H, H<sup>7,15</sup>), 2.70 уш.с (8H, H<sup>6,8,14,16</sup>), 3.51 уш.с (2H, SH), 4.73 уш.с (8H, H<sup>2,4,10,12</sup>), 6.70–6.83 м (6H, H<sup>2,4,6,2,4,6</sup>), 7.10–7.28 м (2H, H<sup>5,5</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 29.0 (C<sup>6,8,14,16</sup>), 32.0 (C<sup>7,15</sup>), 56.5 (C<sup>2,4,10,12</sup>), 110.9 (C<sup>6,6</sup>), 113.9 (C<sup>2,2</sup>), 119.9 (C<sup>4,4</sup>), 129.8 (C<sup>5,5</sup>), 131.8 (C<sup>1,1</sup>), 143.9 (C<sup>3,3</sup>). Масс-спектр (MALDI TOF/TOF), *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 515 [*M* + H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: C 51.28; H 5.84; N 5.37; S 37.30. C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 51.32; H 5.87; N 5.44; S 37.37.

**4-(1,5,3-Дитиазокан-3-ил)антипирин (8).** Бесцветное масло, выход 0.19 г (57%), *n<sub>D</sub><sup>20</sup>* 1.5557, *R<sub>f</sub>* 0.7 (хлороформ–ацетон, 1:2). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 1.80–1.83 м (2H, H<sup>6,8</sup>); 2.18–2.22 м (3H, H<sup>22</sup>), 2.57–2.68 м (4H, H<sup>6,8</sup>, H<sup>7</sup>), 2.95–2.98 м (3H, H<sup>21</sup>), 4.35–4.39 м (4H, H<sup>2,4</sup>), 7.22 уш.с (1H, H<sup>18</sup>), 7.32 уш.с (2H, H<sup>16,20</sup>), 7.38 уш.с (2H, H<sup>17,19</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 11.0 (C<sup>22</sup>), 23.5 (C<sup>7</sup>), 29.5 (C<sup>6,8</sup>), 36.4 (C<sup>21</sup>), 55.5 (C<sup>2,4</sup>), 119.1 (C<sup>9</sup>), 123.5 (C<sup>16,20</sup>), 126.3 (C<sup>18</sup>), 129.0 (C<sup>17,19</sup>), 135.0 (C<sup>15</sup>), 151.7 (C<sup>13</sup>), 163.0 (C<sup>10</sup>). Найдено, %: C 57.22; H 6.26; N 12.49; S

19.10. C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 57.28; H 6.30; N 12.53; O 4.77; S 19.12.

**3,3'-[Метилен-бис-(1,4-фенилен)]-бис-1,5,3-дитиазокан (9).** Бесцветные кристаллы, выход 0.30 г (65%), т.пл. 175–176°C, *R<sub>f</sub>* 0.9 (PhMe–EtOAc–Me<sub>2</sub>CO, 8:1:1). Спектральные характеристики идентичны описанным в работе [6].

**3,3'-[Сульфонил-бис-(1,4-фенилен)]-бис-1,5,3-дитиазокан (10).** Бесцветные кристаллы, выход 0.42 г (82%), т.пл. 101–103°C, *R<sub>f</sub>* 0.5 (хлороформ–ацетон, 1:2). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д.: 1.65 уш.с (4H, H<sup>7,7</sup>), 2.60 уш.с (8H, H<sup>6,6,8,8</sup>), 4.86 уш.с (8H, H<sup>2,2,4,4</sup>), 6.70–6.75 м (4H, H<sup>10,10,14,14</sup>), 7.56–7.63 м (4H, H<sup>11,11,13,13</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д.: 28.5 (C<sup>6,6,8,8</sup>), 32.3 (C<sup>7,7</sup>), 55.4 (C<sup>2,2,4,4</sup>), 113.7 (C<sup>10,10,14,14</sup>), 128.3 (C<sup>11,11,13,13</sup>), 147.2 (C<sup>12,12</sup>), 151.0 (C<sup>9,9</sup>). Найдено, %: C 51.48; H 5.47; N 5.40; S 31.22. C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 51.53; H 5.50; N 5.46; O 6.24; S 31.27.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500, рабочая частота 500.17 и 125.78 МГц соответственно, растворитель CDCl<sub>3</sub> или DMSO-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт – TMS. Масс-спектры MALDI TOF/TOF положительных ионов (матрица – 2,5-дигидроксибензойная кислота) записаны на масс-спектрометре Bruker Autoflex™ III Smartbeam. Элементный анализ образцов проводили на анализаторе фирмы Carlo Erba 1106. Температуры плавления определяли на приборе РНМК 80/2617. Показатели преломления (*n<sub>D</sub><sup>20</sup>*) определены на рефрактометре ИРФ-22. Контроль реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках Sorbfil (ПТСХ-АФ-В), проявляли парами I<sub>2</sub>. Для колоночной хроматографии использовали силикагель КСК (100–200 мкм). Используемые в работе реактивы приобрели в компаниях Sigma-Aldrich и Acros Organics.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования соединений проведены в Центре коллективного пользования «Агидель» при ИНК УФИЦ РАН. Результаты получены с использованием оборудования ЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНК УФИЦ РАН

по теме «Металлокомплексный и гетерогенный катализ в конструировании макрогетероциклов и гетероатомных соединений» № Гос. регистрации АААА-А19-119022290010-9 (2019-2021). Результаты получены при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки России Грантом ФЦП № 2019-05-595-000-058.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pozharskii A.F., Soldatenkov A.T., Katritsky A.R. *Heterocycles in Life and Society*. Chichester: J.Wiley & Sons Inc., **2011**, 396.
2. Katritsky A.R., Pozharskii A.F. *Handbook of Heterocyclic Chemistry*. Oxford: Elsevier, **2000**. 734.
3. Машковский М.Д. *Лекарственные средства*. М.: Новая волна, **2008**, 1119.
4. Ameta K.L., Pawar R.P., Domb A.J. *Bioactive Heterocycles: Synthesis and Biological Evaluation*. Nova Science Pub. Inc., **2012**, 305.
5. Ахметова В.Р., Рахимова Е.Б. *ЖОрХ*. **2014**, *50*, 1727–1749. [Akhmetova V.R., Rakhimova E.B. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 1711–1731.] doi 10.1134/S107042801412001X
6. Рахимова Е.Б., Васильева И.В., Халилов Л.М., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. *ХТС*. **2012**, *7*, 1132–1139. [Rakhimova E.B., Vasilieva I.V., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, *48*, 1050–1057.] doi 10.1007/s10593-012-1098-8
7. Niatshina Z.T., Murzakova N.N., Vasilieva I.V., Rakhimova E.B., Akhmetova V.R., Ibragimov A.G. *Arkivoc.* **2011**, *viii*, 141–148. doi 10.3998/ark.5550190.0012.810
8. Murzakova N.N., Rakhimova E.B., Vasilieva I.V., Prokof'yev K.I., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4090–4092. doi 10.1016/j.tetlet.2011.05.097
9. Рахимова Е.Б., Васильева И.В., Халилов Л.М., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. *ЖОрХ*. **2011**, *47*, 1283–1287. [Rakhimova E.B., Vasilieva I.V., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 1300–1304.] doi 10.1134/S1070428011090065
10. Рахимова Е.Б., Мещерякова Е.С., Халилов Л.М., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. *ЖОрХ*. **2014**, *50*, 1627–1630. [Rakhimova E.B., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 1613–1616.] doi 10.1134/S1070428014110128
11. Рахимова Е.Б., Озден И.В., Мещерякова Е.С., Халилов Л.М., Ибрагимов А.Г. *ЖОрХ*. **2015**, *51*, 1821–1825. [Rakhimova E.B., Ozden I.V., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Ibragimov A.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 1788–1792.] doi 10.1134/S1070428015120222
12. Рахимова Е.Б., Озден И.В., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. *ЖОрХ*. **2016**, *52*, 584–588. [Rakhimova E.B., Ozden I.V., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 571–575.] doi 10.1134/S1070428016040175
13. Рахимова Е.Б., Озден И.В., Ибрагимов А.Г. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 959–984. [Rakhimova E.B., Ozden I.V., Ibragimov A.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 961–986.] doi 10.1134/S1070428018070011
14. Хайруллина Р.Р., Акманов Б.Ф., Тюмкина Т.В., Кунакова Р.В., Ибрагимов А.Г. *ЖОрХ*. **2012**, *48*, 189–193. [Khairullina R.R., Akmanov B.F., Tyumkina T.V., Kunakova R.V., Ibragimov A.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 175–179.] doi 10.1134/S1070428012020042

## Catalytic Synthesis of *N*-Arylsubstituted 1,5,3-Dithiazocanes

E. B. Rakhimova\*, I. V. Ozden, and A. G. Ibragimov

*Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences,  
450075, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 141  
\*e-mail: rakhimovaelena@mail.ru*

Received October 15, 2019; revised January 13, 2020; accepted January 20, 2020

An efficient method has been developed for the synthesis of *N*-arylsubstituted 1,5,3-dithiazocanes and biphenylene-bis-1,5,3-dithiazocanes by heterocyclicization of *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>7</sup>,*N*<sup>7</sup>-tetramethyl-2,6-dithiaheptane-1,7-diamine with aromatic amines and diaminobiphenyls in the presence of Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O as a catalyst.

**Keywords:** catalysis, heterocyclization, dithiaheptanediamine, arylamines, 1,5,3-dithiazocanes