

УДК 547.789.6

ТИАЗОЛИДИН-2,4-ДИТИОН В ДОМИНО-РЕАКЦИИ КНЁВЕНАГЕЛЯ/ГЕТЕРО-РЕАКЦИИ ДИЛЬСА–АЛЬДЕРА

© 2020 г. Ю. В. Остапюк^а, Т. И. Чабан^б, В. С. Матийчук^{а, *}

^а Львовский национальный университет им. Ивана Франко, 79005, Украина, г. Львов, ул. Кирила и Мефодия 6
*e-mail: v_matiyчук@ukr.net

^б Львовский национальный медицинский университет им. Данила Галицкого,
79010, Украина, г. Львов, ул. Пекарская 69

Поступила в редакцию 25 марта 2020 г.
После доработки 07 апреля 2020 г.
Принята к публикации 13 апреля 2020 г.

Тиазолидин-2,4-дитион реагирует с производными 2-алилоксибензальдегида, в результате чего образуются 3,5а,6,11b-тетрагидро-2*H*,5*H*-хромено[4',3':4,5]тиопирано[2,3-*d*][1,3]тиазол-2-тионы. Взаимодействие осуществляется через *экзо*-переходное состояние.

Ключевые слова: органический синтез, тиазолидин-2,4-дитион, гетероциклизация, домино-реакция Кнёвенагеля/гетеро-реакция Дильса–Альдера.

DOI: 10.31857/S0514749220080182

Домино-реакции играют важную роль в современном органическом синтезе [1]. Они позволяют в одну стадию с большими выходами в мягких условиях получать органические соединения сложного строения. В настоящее время разработаны разнообразные варианты домино-реакций, среди которых следует отметить домино-реакцию Кнёвенагеля/гетеро-реакцию Дильса–Альдера [1, 2]. В указанной реакции альдегиды, в молекуле которых имеются алкенильные заместители, взаимодействуют с активными метиленовыми группами карбонильных соединений [1, 2]. В качестве тиокарбонильных соединений нами использованы производные 4-тиоксотиазолидин-2-она [3–5]. Разработаны 2- [3], 3- [4] и 4-стадийные [5] варианты данной реакции.

В продолжение наших работ по синтезу и изучению свойств конденсированных азагетероциклов [3–7] исследовали взаимодействие тиазолидин-2,4-дитиона **2** [8] с 2-алилбензальдегидами

1a–c, а также с этил-(2*E*)-4-(2-формилфенокси)-бут-2-еноатом (**1d**). Установлено, что при выдерживании этих реагентов в уксусной кислоте с высокими выходами образуются 3,5а,6,11b-тетрагидро-2*H*,5*H*-хромено[4',3':4,5]тиопирано[2,3-*d*]-[1,3]тиазол-2-тионы **3a–d** (схема 1).

Строение полученных соединений подтверждено методом ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии. В спектрах ЯМР ¹H имеются сигналы всех протонов в областях, которые соответствуют структуре полученных соединений. В частности сигнал протона H^{11b} наблюдается при 4.06–4.08 м.д. в виде дублета с константой спин-спинового взаимодействия 10.5–10.8 Гц, что указывает на *транс*-расположение протонов H^{5a} и H^{11b}. Это свидетельствует об *экзо*-переходном состоянии на стадии внутримолекулярной реакции Дильса–Альдера.

Общая методика синтеза 3,5а,6,11b-тетрагидро-2*H*,5*H*-хромено[4',3':4,5]тиопирано[2,3-*d*]-

феноксид)бут-2-еноатов **1d** с тиазолидин-2,4-дитионом (**2**) происходит домино-реакция Кнёвенагеля/гетеро-реакция Дильса–Альдера с образованием 3,5а,6,11b-тетрагидро-2*H*,5*H*-хромено[4',3':4,5]-тиопирано[2,3-*d*][1,3]тиазол-2-тионов **3a–d**.

Все химические вещества были аналитического качества и коммерчески доступны. Все реагенты и растворители использовались без дальнейшей очистки и сушки.

Спектры ЯМР растворов веществ в ДМСО-*d*₆ (400 МГц) регистрировали на спектрометре Varian Mercury VX-400 (США), внутренний стандарт – ТМС.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tietze L.F., Brasche G., Gericke K.M. *Domino Reactions in Organic Synthesis*, Weinheim: Wiley-VCH, **2006**.
2. Tietze L.F. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115–136. doi 10.1021/cr950027e
3. Matyichuk V.S., Lesyk R.B., Obushak M.D., Gzella A., Atamanyuk D.V., Ostapiuk Y.V., Kryshchshyn A.P. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4648–4651. doi 10.1016/j.tetlet.2008.05.062
4. Bryhas A.O., Gorak Yu.I., Ostapiuk Yu.V., Matyichuk V.S. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2324–2326. doi 10.1016/j.tetlet.2011.02.081
5. Bryhas A.O., Matyichuk V.S., Lis T., Kinzhybalo V., Smalius V.V., Obushak M.D. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 5667–5670. doi 10.1016/j.tetlet.2013.07.161
6. Zelisko N., Atamanyuk D., Vasylenko O., Bryhas A., Matyichuk V., Gzella A., Lesyk R. *Tetrahedron.* **2014**, *70*, 720–729. doi 10.1016/j.tet.2013.11.083
7. Zelisko N., Atamanyuk D., Ostapiuk Y., Bryhas A., Matyichuk V., Gzella A., Lesyk R. *Tetrahedron.* **2015**, *71*, 9501–9508. doi 10.1016/j.tet.2015.10.019
8. Гришук А.П., Комарица И.Д., Баранов С.Н. *ХГС.* **1966**, *5*, 706–709. [Grishchuk A.P., Komaritsa I.D., Baranov S.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1966**, *2*, 541–543.] doi 10.1007/BF00477515

Thiazolidine-2,4-dithion in the Domino-Knoevenagel–Hetero-Diels–Alder Reaction

Y. V. Ostapiuk^a, T. I. Chaban^b, and V. S. Matyichuk^{a, *}

^a Ivan Franko National University of Lviv, 79005, Ukraine, Lviv, ul. Kyryla i Mefodia 6

*e-mail: v_matyichuk@ukr.net

^b Danylo Halytsky Lviv National Medical University, 79010, Ukraine, Lviv, ul. Pekarskaya 69

Received March 25, 2020; revised April 7, 2020; accepted April 13, 2020

Thiazolidine-2,4-dithion reacts with 2-allyloxybenzaldehyde derivatives, resulting in the formation of 3,5а,6,11b-tetrahydro-2*H*,5*H*-хромено[4',3':4,5]тиопирано[2,3-*d*][1,3]тиазол-2-тионов. The interaction is through *exo*-transition state.

Keywords: organic synthesis, thiazolidine-2,4-dithion, heterocyclization, domino-Knoevenagel–hetero-Diels–Alder reaction