

УДК 547.738

СИНТЕЗ 2-ИЛИДЕН-1,3-ДИТИОЛАНОВ

© 2020 г. К. В. Липин*, О. В. Ершов

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,
428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр. 15

*e-mail: lipinkost@mail.ru

Поступила в редакцию 04 апреля 2020 г.

После доработки 10 апреля 2020 г.

Принята к публикации 12 апреля 2020 г.

Разработан экологичный метод синтеза 2-илиден-1,3-дитиоланов при проведении взаимодействия в системе «вода–этен-1,1-бис(тиолят) натрия–галогеналкан». Способ получения отличается отсутствием токсичных растворителей, катализаторов и высокой чистотой полученных дитиоланов.

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

DOI: 10.31857/S0514749220080194

На сегодняшний день разработано несколько вариантов синтеза 2-илиден-1,3-дитиоланов [1–4], заключающихся во взаимодействии этен-1,1-бис(тиолятов) натрия с полихлоралканами. В качестве растворителя для создания гомогенной системы в описанных методах чаще всего используется *N,N*-диметилформамид (ДМФА). Его применение обусловлено низкой растворимостью исходных этен-1,1-бис(тиолятов) натрия в большинстве препаративных растворителей. ДМФА достаточно токсичный реагент, ПДК_{р.з.} 10 мг/м³, класс опасности – 2. В дополнение к этому, применение данного растворителя в синтезе усложняет выделение целевых соединений и приводит к загрязнению конечного дитиолана. Цель данной работы – разработать экологичный и малотоксичный метод синтеза 2-илиден-1,3-дитиоланов без применения ДМФА.

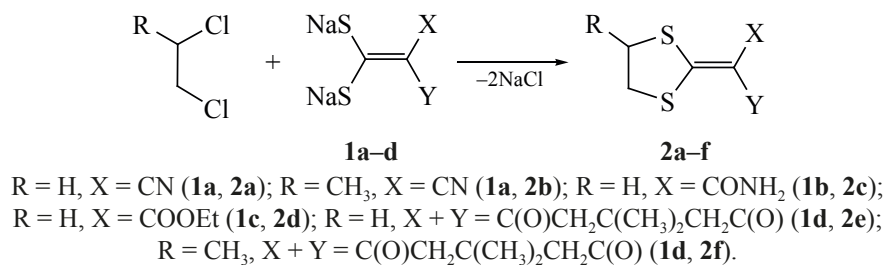
Этен-1,1-бис(тиоляты) натрия **1** имеют низкую растворимость в большинстве лабораторных растворителях и хорошо растворимы в воде. Дихлоралканы, напротив, в воде практически не растворяются. При создании реакционной системы «вода–этен-1,1-бис(тиолят) натрия–дихлоралкан» наблюдается образование устойчивой гетеро-

генной системы жидкость – жидкость, в которой массообмен практически не наблюдается. Для интенсификации обменных процессов между фазами нами были апробированы катализаторы межфазного переноса триэтилбензиламмоний хлористый (ТЭБАХ) и тетрабутиламмония бромид (ТБАБ). Найдено, что при использовании данных условий реакции выход 1,3-дитиоланов **2** составляет 30–35%

В литературе имеются публикации, где для достижения поставленной нами цели применяются поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые образуют мицеллы и ускоряют межфазный массообмен [5–8]. Проведенные исследования показали, что при использовании Тритона X-100 или Оксипава АП в системе «вода–этен-1,1-бис(тиолят) натрия–дихлоралкан» происходит образование целевых соединений **2** с умеренными выходами 50–55%, при этом лучшие результаты показал Тритон X-100.

Известно, что с повышением температуры растворимость дихлорэтана в воде увеличивается, при увеличении температуры с 25 до 100°C растворимость повышается почти в 3 раза, до 2.21 г

Схема 1.



на 100 г воды [9]. Поэтому нами был исследован процесс образования целевых соединений **2** в воде при повышенных температурах, в отсутствие веществ способствующих межфазному массообмену. Найдено, что при проведении взаимодействия в системе «вода–этен-1,1-бис(тиолят) натрия–1,2-дихлоралкан» путем кипячения с интенсивным перемешиванием в течении 3–5 ч наблюдаются наиболее высокие выходы 1,3-дителианов **2a–e**, которые составляют 63–75% (схема 1).

Структура синтезированных соединений **2a–e** подтверждена методами ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии и масс-спектрометрии.

Полученные 1,3-дителианы **2** по данным тонкослойной хроматографии не загрязнены примесями и дополнительная очистка не требуется, что также повышает экологичность разработанного метода. Разработанный способ согласуется с принципами «Зеленой химии» (принципы 3–5) [10].

Путем проведения взаимодействия в системе «вода–этен-1,1-бис(тиолят) натрия–1,2-дихлоралкан» был разработан экологичный и малотоксичный метод синтеза 2-илиден-1,3-дителианов, отличающийся высокой чистотой полученных продуктов, отсутствием катализаторов и органических растворителей.

2-(1,3-Дителиан-2-илиден)малононитрил (2a). Растворили 0.19 г 2,2-дицианоэтен-1,1-бис(тиолята) натрия (0.001 моль) в 10 мл воды. К смеси приливали 0.5 г дихлорэтана (0.005 моль) и смесь кипятили с перемешиванием течение 4 ч. После окончания реакции (ТСХ), реакционную массу охлаждали, упаривали, разбавляли водой и отфильтровали осадок конечного дителиана. Выход 0.13 г (75%), т.пл. 199–200°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2208 (C≡N), 1457 (C=C). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 3.28 с (2H, CH₂), 3.95 с (2H,

CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 41.62 (CH₂), 64.82 [C(CN)₂], 113.56 (CN), 191.70 [C(S)₂]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 168 (30) [M]⁺. Найдено, %: C 42.93; H 2.37; N 16.60. C₆H₄N₂S₂. Вычислено, %: C 42.83; H 2.40; N 16.65. *M* 168.23.

Соединения **2b–f** получали аналогично.

2-(4-Метил-1,3-дителиан-2-илиден)малононитрил (2b). Выход 0.13 г (71%), т.пл. 95–96°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2208 (C≡N), 1460 (C=C). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.50 д (3H, CH₃, *J* 6.7 Гц), 3.76–3.82 д.д (1H, CH₂, *J* 12.1, 5.6 Гц), 4.07 д.д (1H, CH₂, *J* 12.1, 5.2 Гц), 4.59–4.67 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 18.59 (CH₃), 47.52 (CH₂), 53.73 (CH), 64.72 [C(CN)₂], 113.46 (CN), 190.56 [C(S)₂]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 182 (20) [M]⁺. Найдено, %: C 46.15; H 3.34; N 15.32. C₇H₆N₂S₂. Вычислено, %: C 46.13; H 3.32; N 15.37. *M* 182.26.

2-Циано-2-(1,3-дителиан-2-илиден)ацетамид (2c). Выход 0.13 г (63%), т.пл. 199–200°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3435 (NH₂), 2192 (C≡N), 1656 (C=O), 1458 (C=C). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 3.53–3.62 м (4H, 2CH₂), 7.25–7.45 м (2H, CONH₂). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 186 (11) [M]⁺. Найдено, %: C 38.73; H 3.23; N 15.02. C₆H₆N₂OS₂. Вычислено, %: C 38.69; H 3.25; N 15.04. *M* 186.25.

Этил 2-(1,3-дителиан-2-илиден)-2-цианоацетат (2d). Выход 0.14 г (66%), т.пл. 104–105°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2200 (C≡N), 1706 (C=O), 1461 (C=C). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1.23 т (3H, CH₃, *J* 7.1 Гц), 3.68–3.75 м (4H, 2SCH₂), 4.20 к (2H, CH₂, *J* 7.1 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 215 (20) [M]⁺. Найдено, %: C 44.85; H 4.40. C₈H₉NO₂S₂. Вычислено, %: C 44.63; H 4.21. *M* 215.29.

5,5-Диметил-2-(1,3-дителиан-2-илиден)циклогексан-1,3-дион (2e). Выход 0.17 г (70%), т.пл.

202°С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1710 (C=O), 1458 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.96 с (6H, 2CH₃), 2.47 с (4H, 2COCH₂), 3.39 с (4H, 2SCH₂). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 242 (30) [M]⁺. Найдено, %: С 54.75; Н 5.99. С₁₁Н₁₄О₂С₂. Вычислено, %: С 54.52; Н 5.82. M 242.35.

5,5-Диметил-2-(4-метил-1,3-дитиолан-2-илиден)циклогексан-1,3-дион (2f). Выход 0.18 г (72%), т.пл. 175–176°С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1715 (C=O), 1460 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.95 с (3H, CCH₃), 0.97 с (3H, CCH₃), 1.35 д (3H, CHCH₃, J 6.7 Гц), 2.46 м (4H, 2COCH₂), 3.19–3.23 д.д (1H, SCH₂, J 12.1, 6.8 Гц), 3.48 д.д (1H, SCH₂, J 12.1, 5.8 Гц), 3.97–4.04 м (1H, CHCH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 256 (50) [M]⁺. Найдено, %: С 56.38; Н 6.45. С₁₂Н₁₆О₂С₂. Вычислено, %: С 56.22; Н 6.29. M 256.38.

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 MPA100. ИК спектры снимали на приборе ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1202 в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Элементный анализ выполнен на СН-анализаторе Perkin Elmer-2400. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500, рабочая частота 500.13 (^1H), 125 (^{13}C) МГц, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры снимали на приборе Shimadzu GCMS-QP 2010 SE (электронный удар 70 эВ).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России, проект № 0849-2020-0003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липин К.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Федосеев С.В. *ЖОрХ*. **2017**, *53*, 148–150. [Lipin K.V., Ershov O.V., Belikov M.Yu., Fedoseev S.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 147–149.] doi 10.1134/S1070428017010304
2. Липин К.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Федосеев С.В. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 314–316. [Lipin K.V., Ershov O.V., Belikov M.Yu., Fedoseev S.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 276–278.] doi 10.1134/S1070428019020246
3. Липин К.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Федосеев С.В. Патент 2686338 (2019). РФ. С.А. **2019**. 170:534909.
4. Липин К.В., Ершов О.В. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 1947–1949. [Lipin K.V., Ershov O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 1979–1981.] doi 10.1134/S0514749219120218
5. Ершов О.В., Бардасов И.Н., Алексеева А.Ю., Иевлев М.Ю., Беликов М.Ю. *ЖОрХ*. **2017**, *53*, 1014–1018. [Ershov O.V., Bardasov I.N., Alekseeva A.Yu., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1025–1029.] doi 10.1134/S1070428017070107
6. Бардасов И.Н., Алексеева А.Ю., Ершов О.В. *ЖОрХ*. **2017**, *53*, 1253–1254. [Bardasov I.N., Alekseeva A.Yu., Ershov O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1270–1271.] doi 10.1134/S107042801708019X
7. Безгин Д.А., Ершов О.В., Иевлев М.Ю., Беликов М.Ю., Бардасов И.Н. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 1092–1094. [Bezgin D.A., Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu., Bardasov I.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1100–1102.] doi 10.1134/S1070428018070217
8. Бардасов И.Н., Алексеева А.Ю., Безгин Д.А., Ершов О.В. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 1825–1827. [Bardasov I.N., Alekseeva A.Yu., Bezgin D.A., Ershov O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1839–1841.] doi 10.1134/S1070428018120187
9. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press, **2010**, *91*, 1326.
10. Anastas P.T., Warner J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York: Oxford University Press. **1998**.

Synthesis of 2-Yliden-1,3-dithiolanes

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 April 4, 2020; revised April 10, 2020; accepted April 12, 2020

An ecological method has been developed for the synthesis of 2-ylidene-1,3-dithiolanes during the interaction in the system “water–ethene-1,1-bis(thiolate) sodium–halogenoalkane”. The production method is characterized by the absence of toxic solvents, catalysts and high purity of the obtained dithiolanes.

Keywords: heterocyclization, sodium ethene-1,1-bisthiolates, 1,3-dithiolanes