

СИНТЕЗ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ N-АЛКИЛ-1,3-ДИТИОЛАН-2-ИМИНОВ

В. А. Ширяев^{a, *}, И. А. Борисова^b, А. К. Ширяев^a

^a ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,
Россия, 443100 Самара, ул. Куйбышева, 153
*e-mail: shiryayev.va@samgtu.ru

^b ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 47

Поступила в редакцию 03.03.2021 г.

После доработки 13.03.2021 г.

Принята к публикации 14.03.2021 г.

Из *N*-алкил-1,3-оксатиолан-2-иминов реакцией с тиоцианатом калия были получены *S*-(2-тиоцианопропил)-*N*-алкилкарбаматы, которые при взаимодействии со спиртами в условиях реакции Риттера приводят к 4-замещенным *N*-алкил-1,3-дителиолан-2-иминам.

Ключевые слова: оксатиоланы, дителиоланы, тиокарбаматы

DOI: 10.31857/S0514749221070089

ВВЕДЕНИЕ

Химия пятичленных гетероциклических соединений привлекает все большее внимание исследователей [1, 2], разрабатываются новые методы синтеза и новые реакции пятичленных серосодержащих гетероциклов [3, 4]. Производные 1,3-оксатиоланов и дителиоланов проявляют анти-ВИЧ [5–7] и противомикробную активность [8] и используются в качестве селективных ингибиторов цитохрома P450 печени человека [9]. 1,3-Дителиолан-2-иммониевые соли – прекурсоры для тетрагидрофульваленов, применяемых в синтезе органических соединений с высокой электропроводностью [10, 11] и молекулярных переключателей [12].

В настоящей работе рассмотрен синтез 4-замещенных *N*-алкил-1,3-дителиолан-2-иминов.

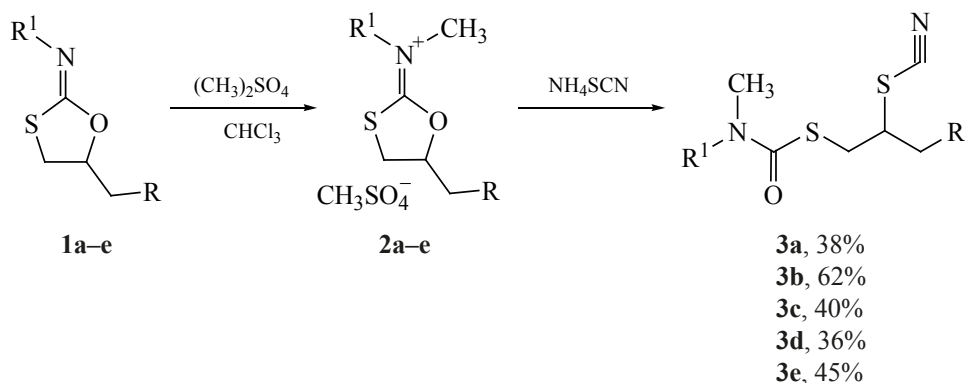
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью синтеза 1,3-дителиолан-2-имина с функциональной группой при C⁴ были изучены особенности взаимодействия 5-замещенных *N*-алкил-1,3-оксатиолан-2-иминов с неорганическими тиоцианатами. *S*-(2-Тиоцианопропил)-*N*-алкилкарбаматы

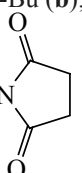
3a–e были получены из 5-замещенных *N*-алкил-1,3-оксатиолан-2-иминов **1a–e**, которые изначально подвергали кватернизации при помощи диметилсульфата, с образованием соли *N*-алкил-*N*-метил-1,3-оксатиолан-2-иммония **2a–e**, а затем вводили в реакцию с тиоцианатом аммония. Алкилирование 1,3-оксатиолан-2-иминов по атому азота увеличивает частично положительный заряд в положении 5 насыщенного гетероцикла, что способствует реакции исходных 1,3-оксатиолан-2-иминов с нуклеофилами (схема 1) [13].

При синтезе соединений **3a–e** в ДМФА выходы оказались очень низкими, что связано с осмолением непредельных соединений, которые образуются при депротонировании иммониевой соли, или из производного тириана, получающегося при термическом распаде 1,3-оксатиолан-2-имина [14]. Кроме того, тиоцианатная группа способна реагировать с различными соседними функциональными группами [15]. В связи с этим была проведена оптимизация условий реакции 5-бензилоксиметил-*N*-(1-адамантил)-*N*-метил-1,3-оксатиолан-2-иммониевой соли **2c** с различными тиоцианатами (см. таблицу).

Схема 1



R = OAc, R¹ = 1-Ad (a); R = OAc, R¹ = *t*-Bu (b); R = OBz, R¹ = 1-Ad (c);

R = Cl, R¹ = 1-Ad (d); R = , R¹ = 1-Ad (e).

Реакция солей **2a–e** с тиоцианатами бария и аммония в полярных апротонных растворителях давала низкие выходы продуктов, однако было замечено, что использование хлороформа при выделении целевых соединений увеличивает выход. Проведение реакции в смеси хлороформ–ДМФА в

соотношении 2 к 1 позволило увеличить выход целевых *S*-(2-тиоцианопропил)-*N*-алкилкарбаматов до 40%.

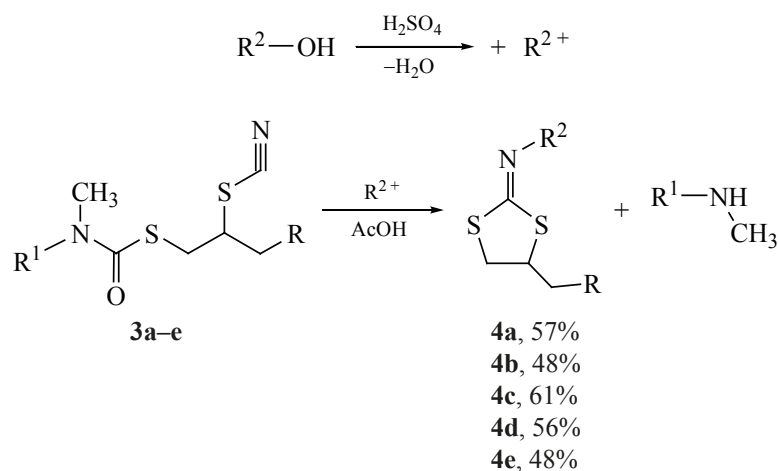
Из *S*-(2-тиоцианопропил)-*N*-алкилтиокарбаматов **3a–e** в условиях реакции Риттера были получе-

Оптимизация метода получения 5-бензоилоксиметил-*N*-(1-адамантил)-*N*-метил-1,3-оксатиолан-2-иммониевой соли

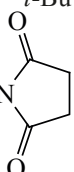
Реагенты ^a	Соотношение	Условия	Выход, %
Соль 2c –NH ₄ SCN–ДМФА	1:2:2	1. 24 ч 2. H ₂ O 3. CHCl ₃ , 1,5 ч, Δ	13
Соль 2c –NH ₄ SCN–ДМСО	1:4:4	Δ, 48 ч	–
Соль 2c –NH ₄ SCN–ацетон	1:4:4	Δ, 24 ч	–
Соль 2c –NH ₄ SCN–CHCl ₃ –ТЭБАХ	1:4:4:0.1	24 ч	–
Соль 2c –NH ₄ SCN–этанол	1:4:2	1. Δ, 12 ч 2. бензол	–
Соль 2c –NH ₄ SCN–ПЭГ-400	1:4:2	1. Δ, 12 ч 2. H ₂ O, CHCl ₃	–
Соль 2c –Ba(SCN) ₂ –ДМФА	1:2:4	1. H ₂ O 2. CHCl ₃ , 2 ч, Δ	10
Соль 2c –KSCN–бензол–18-краун-6	1:8:2:2	Δ, 48 ч	26
Соль 2c –NaSCN–KSCN	1:0.3:0.7	Сплавление	Осмоление
Соль 2c –KSCN–CHCl ₃ –ДМФА	1:4:4:2	1. Δ, 48 ч 2. H ₂ O, CHCl ₃	40

^a ДМФА – *N,N*-диметилформамид, ДМСО – диметилсульфоксид, ТЭБАХ – триэтилбензиламмоний хлорид, ПЭГ – полиэтиленгликоль

Схема 2



R = OAc, R¹ = R² = 1-Ad (**a**); R = OAc, R¹ = R² = *t*-Bu (**b**); R = OBz, R¹ = R² = 1-Ad (**c**);

R = Cl, R¹ = R² = 1-Ad (**d**); R = , R¹ = R² = 1-Ad (**e**).

ны 4-замещенные *N*-алкил-1,3-дителиан-2-имины **4a–e**. Синтез основан на присоединении третичного карбокатиона, сгенерированного серной кислотой, к атому азота тиоцианатной группы *S*-(2-тиоцианопропил)-*N*-алкилкарбамата **3a–e** с последующей атакой неподеленной пары электронов атома серы на атом углерода тиоцианатной группы и отщеплением молекулы *N*-алкил-*N*-метиламина (схема 2) [13].

Целевые соединения были выделены при помощи вакуумной хроматографии на сухой колонке [16].

Структуры приведенных соединений были подтверждены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. В спектрах соединений **4a–e** были отмечены характерные полосы поглощения связи C=O и C=N в областях 1740–1760 и 1630–1660 см⁻¹ соответственно, а в спектрах ЯМР ¹³C все углеродные атомы представлены двойным набором сигналов из-за наличия *E/Z*-изомерии полученных 4-замещенных *N*-алкил-1,3-дителиан-2-иминов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений записывали в режиме подавления сигнала H₂O и CO₂ в интервале волновых чисел 400–4000 см⁻¹ на спектрометре

Shimadzu Irtafinity-1 (Япония) в таблетках KBr и в тонкой пленке. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записывали на приборе JEOL JNM ECH-400 (Япония) с рабочей частотой 400 и 100 МГц соответственно в растворе CDCl₃ (внутренний стандарт CDCl₃); химические сдвиги определены по шкале δ, м.д. Масс-спектры получены на хроматомасс-спектрометре Thermo Finnigan Trace GC (США) с электронным возбуждением, ионизационный потенциал 70 эВ. Органические растворители очищались по стандартным методикам и перегонялись. 1-Адамантанол и *трет*-бутанол использовались без предварительной очистки.

Глицидиловые эфиры были получены по методике [17], *N*-алкил-1,3-оксателиан-2-имины – по методике [4].

***N*-Алкил-*N*-метил-1,3-оксателиан-2-иминийметилсульфаты 2a–e (общая методика).** В круглодонную колбу вносили 25 ммоль *N*-алкил-1,3-оксателиан-2-имина **1a–e**, растворяли в 40 мл хлороформа, прикапывали 20 мл диметилсульфата, тщательно перемешивали и оставляли на ночь. Избыток хлороформа упаривали на роторном испарителе, далее реакционную смесь промывали диэтиловым эфиром (3×15 мл) для удаления избытка диметилсульфата, остаток растворителя

упаривали. В реакционной колбе оставалось вязкое масло, – соль *N*-алкил-*N*-метил-1,3-дителиолан-2-иммония **2a–e**.

***S*-(2-Тиоцианопропил)-*N*-алкилтиокарбаматы **3a–e** (общая методика).** Соль иммония **2a–e** (25 ммоль) растворяли в 50 мл хлороформа, добавляли 0.1 моль тиоцианата калия и 25 мл *N,N*-диметилформамида. Реакционную колбу снабжали магнитной мешалкой с нагревом, обратным холодильником и нагревали в течение 24 ч при 60°C. Окончание реакции контролировали по ТСХ (элюэнт петролейный эфир–этилацетат, 3:1). Далее реакционную смесь выливали в холодную воду, органическую фазу отделяли, промывали водой (3×50 мл) для удаления остатков *N,N*-диметилформамида, а водный слой промывали хлороформом (2×15 мл). Органические вытяжки объединяли, растворитель упаривали досуха.

***N*-(1-Адамантил)-*N*-метил-*S*-(3-ацетилокси-2-тиоцианопропил)карбамат (**3a**).** Получен из 15.8 г соли иммония **2a**. Выход 2.52 г (38%), бесцветное масло. ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 2916, 2851, 2156, 1743, 1728, 1512, 1226, 1065. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 2.13 с (3H, COCH₃), 2.92 с (3H, NCH₃), 3.23–3.24 м (2H, CH₂), 3.57–3.59 м (1H, CH), 4.38–4.45 м (2H, CH₂O). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 20.70 (CH₃), 26.73 (NCH₃), 29.71 (CH₂), 41.84 (CH), 64.61 (CH₂O), 110.41 (SCN), 165.14 (CH₃C=O), 170.49 (SC=O). Найдено, %: С 56.50; Н 6.86; N 7.20; S 17.05. C₁₈H₂₆N₂O₃S₂. Вычислено, %: С 56.51; Н 6.85; N 7.32; S 16.76.

***N*-трет-Бутил-*N*-метил-*S*-(3-ацетилокси-2-тиоцианопропил)карбамат (**3b**).** Получен из 4.7 г соли иммония **2b**. Выход 2.47 г (62 %), желтое масло. ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 2928, 2910, 2156, 1753, 1512, 1226, 1065. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.40 с (9H, 3CH₃), 2.14 с (3H, COCH₃), 2.95 с (3H, NCH₃), 3.23–3.27 м (2H, CH₂S), 3.55–3.63 м (1H, CH), 4.35–4.47 м (2H, CH₂O). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 20.72 (CH₃), 28.35 (CH₃, *t*-Bu), 32.06 (NCH₃), 32.50 (CH₂S), 48.57 (CH), 59.20 (C_{четв}, *t*-Bu), 64.57 (CH₂O), 110.38 (SCN), 165.40 (C=O), 170.49 (SC=O). Найдено, %: С 47.31; Н 6.70; N 9.22; S 20.26. C₁₂H₂₀N₂O₃S₂. Вычислено, %: С 47.34; Н 6.62; N 9.20; S 21.07.

***N*-(1-Адамантил)-*N*-метил-*S*-(3-бензоилокси-2-тиоцианопропил)карбамат (**3c**).** Получен из 7.5 г соли иммония **2c**. Выход 2.67 г (40%), бесцветное масло. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 2912, 2862, 2154, 1718, 1226, 1065. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.62–1.66 м [6H, 3CH₂(Ad)], 2.08–2.17 м [9H, 3CH(Ad) + 3CH₂(Ad)], 2.94 с (3H, NCH₃), 3.32–3.34 м (2H, CH₂S), 3.75–3.77 м (1H, CH), 4.66–4.68 м (2H, CH₂O), 7.43–8.10 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 30.17 (NCH₃), 32.65 (Ad), 36.34 (Ad), 39.96 (Ad), 48.73 (CH), 60.64 (Ad), 65.09 (CH₂O), 110.47 (SCN), 128.59 (Ph), 129.33 (Ph), 130.01 (Ph), 133.53 (Ph), 165.12 (C=O), 166.03 (SC=O). Найдено, %: С 62.20; Н 6.21; N 6.24; S 14.07. C₂₃H₂₈N₂O₃S₂. Вычислено, %: С 62.13; Н 6.35; N 6.30; S 14.42.

***N*-(1-Адамантил)-*N*-метил-*S*-(3-хлор-2-тиоцианопропил)карбамат (**3d**).** Получен из 10.5 г соли иммония **2d**. Выход 3.47 г (38%), желтое масло. ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 2912, 2854, 2153, 1678, 1512, 1226, 1065. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.69–1.70 м [6H, 3CH₂(Ad)], 2.10–2.16 м [9H, 3CH₂(Ad) + 3CH(Ad)], 2.94 с (3H, NCH₃), 3.24–3.31 м (2H, CH₂Cl), 3.62–3.78 м (1H, CH), 3.90–3.93 м (2H, CH₂S). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 30.17 (NCH₃), 30.97 (Ad), 33.05 (CH₂S), 36.49 (Ad), 39.97 (Ad), 45.81 (CH), 51.71 (CH₂Cl), 60.70 (Ad), 110.39 (SCN), 165.00 (SC=O). Найдено, %: С 53.57; Н 6.48; N 7.76; S 17.67. C₁₆H₂₃ClN₂O₂S₂. Вычислено, %: С 53.54; Н 6.46; N 7.80; S 17.87.

***N*-(1-Адамантил)-*N*-метил-*S*-[3-(пирролидин-2,5-дион)-2-тиоцианопропил]карбамат (**3e**).** Получен из 4.0 г соли иммония **2e**. Выход 1.59 г (45%), желтое масло. ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 2912, 2862, 2154, 1756, 1742, 1716, 1226, 1065. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.15–1.23 т [6H, 2CH₃(эфир)], 1.59–1.69 с [6H, 3CH₂(Ad)], 2.03–2.10 с [6H, 3CH₂(Ad)], 2.65–2.89 м (9H, 2CH₂N + NCH₃ + CH₂S), 3.55–3.85 м [4H, CH₂(эфир)], 3.89–4.05 м (H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 15.36 [CH₃(эфир)], 28.26 (Ad), 29.69 (Ad), 30.14 (NCH₃), 33.49 (CH₂S), 36.38 (Ad), 41.73 (CH₂N), 48.34 (CH), 60.52 (Ad), 65.94 [C=O(эфир)] 110.43 (SCN), 165.16 (SC=O), 177.25 (NC=O). Найдено, %: С 57.06; Н 6.52; N 10.06; S 15.01. C₂₀H₂₇N₃O₃S₂. Вычислено, %: С 56.98; Н 6.46; N 9.97; S 15.21.

1,3-Дитиолан-2-имины 4а–е (общая методика). В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, термометром и ледяной баней помещали 7 мл (d_4^{20} 1.84) серной кислоты, 10 мл (d_4^{20} 1.04) уксусной кислоты и 8.2 ммоль третичного спирта (1-адамантанола для соединений **4а**, **с–е** и *трет*-бутанола для соединения **4б**), поддерживая температуру реакционной смеси не выше 15°C. В капельную воронку помещали 10 ммоль полученного ранее *N*-алкил-*N*-метил-*S*-(2-тиоцианопропил)карбамата и прибавляли по каплям к раствору третичного спирта в смеси серной и уксусной кислот так, чтобы температура была не выше 5°C, перемешивали в течение 1 ч и оставляли нагреваться до комнатной температуры на 1 сут. Затем реакционную массу выливали на лед, отфильтровывали не до конца прореагировавший третичный спирт и образовавшийся в ходе реакции *N*-алкил-*N*-метиламин и нейтрализовали карбонатом натрия до pH 9.0–11.0. Водный раствор экстрагировали хлороформом (3×30 мл), органический слой отделяли, сушили сульфатом натрия. Избыток хлороформа отгоняли на роторном испарителе, целевой продукт очищали вакуумной хроматографией на сухой колонке, в качестве элюента использовали смесь хлористого метилена с добавлением 1% метанола.

***N*-(1-Адамантил)-4-ацетилоксиметил-1,3-дитиолан-2-имин (4а)**. Получен из 2.52 г тиокарбамата **3а**. Выход 1.22 г (57%), масло желтого цвета. ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 2970, 2927, 2851, 1743, 1601, 1224, 1031. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.56–1.74 с [6H, 3CH_{2(Ad)}], 1.89–1.95 м [3H, 3CH_(Ad)], 2.07–2.13 с [6H, 3CH_{2(Ad)}], 2.08 с (3H, CH₃), 3.20–3.41 м (2H, CH₂), 3.56–3.59 м (1H, CH), 4.25–4.29 м (2H, OCH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 20.85 (CH₃), 29.75 (Ad), 30.88 (Ad), 34.19 (CH₂S), 36.49 (Ad), 40.93 (CH), 45.45 (Ad), 53.32 (CH₂O), 156.50, 157.50 (C=N_{E/Z}), 170.49, 170.51 (C=O_{E/Z}). Найдено, %: C 59.12; H 7.15; N 4.35; S 20.21. C₁₆H₂₃NO₂S₂. Вычислено, %: C 59.04; H 7.12; N 4.30; S 19.70.

***N*-(трет-Бутил)-4-ацетилоксиметил-1,3-дитиолан-2-имин (4б)**. Получен из 2.47 г тиокарбамата **3б**. Выход 0.96 г (48%), масло желтого цвета. ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 2966, 2850, 1735, 1605, 1467, 1254, 1027. Спектр ЯМР ¹H

(CDCl₃), δ , м.д.: 1.40 с (9H, 3CH₃), 2.14 с (3H, CH₃), 2.95 с (3H, NCH₃), 3.23–3.27 м (2H, CH₂), 3.55–3.63 м (1H, CH), 4.35–4.47 м (2H, CH₂O). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 20.85 (CH₃), 28.43 (*t*-Bu), 45.28(CH), 34.48 (CH₂S), 58.23 (*t*-Bu), 63.91 (CH₂O), 158.38, 159.20 (C=N_{E/Z}), 170.52, 171.95 (C=O_{E/Z}). Найдено, %: C 48.66; H 6.84; N 5.77; S 26.68. C₁₀H₁₇NO₂S₂. Вычислено, %: C 48.55; H 6.93; N 5.66; S 25.92.

***N*-(1-Адамантил)-4-бензоилоксиметил-1,3-дитиолан-2-имин (4с)**. Получен из 2.67 г тиокарбамата **3с**. Выход 1.42 г (61%), желтые кристаллы, т.пл. 65–67°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 2916, 2851, 1718, 1596, 1451, 1271, 1065. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.62–1.67 м [6H, 3CH_(Ad)], 2.00–2.07 м [3H, 3CH_(Ad)], 2.44–2.58 м [6H, 3CH_{2(Ad)}], 2.88–3.07 м (2H, CH₂), 3.20–3.30 м (1H, CH), 4.36–4.61 м (2H, CH₂O), 7.42–8.04 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 30.20 (Ad), 30.96 (NCH₃), 36.44 (Ad), 36.44 (CH₂), 40.13 (CH), 58.39 (CH₂O), 64.59 (Ad), 128.48 (Ph), 128.51 (Ph), 129.77 (Ph), 133.30 (Ph), 149.50 (C=N), 166.34 (C=O). Найдено, %: C 65.06; H 6.56; N 3.55; S 16.49. C₂₁H₂₅NO₂S₂. Вычислено, %: C 65.08; H 6.50; N 3.61; S 16.55.

***N*-(1-Адамантил)-4-хлорметил-1,3-дитиолан-2-имин (4д)**. Получен из 3.47 г тиокарбамата **3д**. Выход 1.63 г (56%), кристаллы желтого цвета, т.пл. 53–55°C. ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 2904, 2849, 1600, 1257, 1083. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.65–1.70 м [6H, 3CH_{2(Ad)}], 1.90–1.96 м [6H, 3CH_{2(Ad)}], 2.08 с [3H, 3CH_(Ad)], 2.40–3.68 м (2H, CH₂S), 3.79–3.87 м (2H, CH₂S), 4.17–4.88 м (2H, CH₂Cl). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 31.02 (Ad), 34.43 (CH₂S), 36.48 (Ad), 40.95 (Ad), 44.21 (CH₂Cl), 47.63 (CH), 58.99 (Ad), 156.40, 157.63 (C=N_{E/Z}). Найдено, %: C 55.76; H 6.62; N 4.61; S 20.26. C₁₄H₂₀ClNS₂. Вычислено, %: C 55.70; H 6.68; N 4.64; S 21.24.

***N*-(1-Адамантил)-4-(пирролидин-2,5-дион-1-метил)-1,3-дитиолан-2-имин (4е)**. Получен из 1.59 г тиокарбамата **3е**. Выход 0.77 г (48%), кристаллы белого цвета, т.пл. 167–169°C. ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 2922, 2851, 1774, 1713, 1586, 1450, 1225. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.42 с (6H, C₆H₁₂), 1.66 с [6H, 3CH_{2(Ad)}], 1.91–1.99 т [6H, 3CH_{2(Ad)}], 2.16 с [3H, 3CH_(Ad)], 2.74–2.75 д (4H, CH₂N), 3.06–3.39 м (1H, CH), 3.81–3.98 м (2H,

CH₂N), 4.32–4.34 м (2H, CH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 26.99 [CH₂(циклогексан)], 28.22 (Ad), 29.74 (Ad), 36.49 (NCH₃), 41.39 (Ad), 42.59 (NCH₂), 53.18 (CH₂O), 58.92 (Ad), 156.50, 157.50 (C=N_{E/Z}), 170.49, 170.51 (C=O_{E/Z}). Найдено, %: С 59.36; Н 6.58; N 7.57; S 17.07. C₁₈H₂₄N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 59.31; Н 6.64; N 7.68; S 17.59.

ВЫВОДЫ

Осуществлен синтез ряда 5-замещенных 1,3-оксатиолан-2-(*N*-алкил)иминов. Подобраны условия для эффективного раскрытия оксатиоланового цикла, в результате получен ряд новых *S*-(2-тиоцианопропил)-*N*-алкилкарбаматов. Взаимодействием последних с третичными спиртами в условиях реакции Риттера синтезированы соответствующие 5-замещенные 1,3-дитиолан-2-(*N*-алкил)имины. Наличие липофильного фрагмента, наряду с реакционноспособным заместителем в положении 5 оксатиоланового цикла, а также основного атома азота, позволяет использовать данные соединения в качестве структурных блоков для создания новых биологически активных соединений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием научного оборудования центра коллективного пользования СамГТУ «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов»

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Синтез соединений выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-00254). Исследование спектральных характеристик выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lednicer D. *Five-Membered Heterocycles, in The Organic Chemistry of Drug Synthesis*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. **2007**, 7.
- Rodriguez J., Bonne D. *Stereoselective Multiple Bond-Forming Transformations in Organic Synthesis*. Hoboken: John Wiley & Sons, **2015**. doi 10.1002/9781119006220
- Mlosto G., Heimgartner H. *Curr. Org. Chem.* **2011**, 15, 675–693. doi 10.2174/138527211794518961
- Shiryayev A., Shiryayev V., Korlukov A., Khamitova D. *Synthesis*. **2011**, 19, 3204. doi 10.1055/s-0030-1260175
- Mansour T.S., Evans C.A., Siddiqui M.A., Charron M., Zacharie B., Nguyen-Ba N., Lee N., Korba B. *Nucleosid. Nucleotid.* **1997**, 16, 993–1001. doi 10.1080/07328319708006122
- Nguyen-Ba N., Brown W.L., Laval Chan, Lee N., Brasili L., Lafleur D., Zacharie B. *Chem. Commun.* **1999**, 13, 1245–1246. doi 10.1039/A901927H
- Nguyen-Ba N., Brown W.L., Lee N., Zacharie B. *Synthesis*. **1998**, 5, 759–762. doi 10.1055/s-1998-2065
- Mandala D., Lal N., Kumar L., Kushwaha B., Gupta S., Kumar L., Bala V., Yadav S.K., Singh P., Singh N., Maikhuri J.P., Sankhwar S.N., Shukla P.K., Siddiqui I., Gupta G., Sharma V.L. *Chem. Med. Chem.* **2015**, 10, 1739. doi 10.1002/cmdc.201500291
- Diaz P., Huang W., Keyari C.M., Buttrick B., Price L., Guilloteau N., Tripathy S., Sperandio V.G., Fronczek F.R., Astruc-Diaz F., Isoherranen N. *J. Med. Chem.* **2016**, 59, 2579. doi 10.1021/acs.jmedchem.5b01780
- Belei D., Bicu E., Jones P.G., Birsa M.L. *Synlett*. **2010**, 6, 931–933. doi 10.1055/s-0029-1219547
- Belei D., Bicu E., Jones P.G., Birsa M.L. *J. Heterocycl. Chem.* **2011**, 48, 129–134. doi 10.1002/jhet.529
- Liu Y., Saha S., Vignon S.A., Flood A.H., Stoddart J.F. *Synthesis*. **2005**, 19, 3437–3445. doi 10.1055/s-2005-918468
- Ширяев А.К. *ЖОрХ*. **2003**, 39, 1806. doi 10.1023/B:RUJO.0000019752.39928.3a
- Ширяев А.К., Крыслов И.Ю. *ЖОрХ*. **2002**, 38, 1433–1434. [Shiryayev A.K., Krysllov I.Y. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, 38, 1382–1383.] doi 10.1023/A:1021636704131
- Leuschner J., Schaefer H., Leuschner F. *Eur. J. Med. Chem.* **1994**, 29, 241. doi 10.1016/0223-5234(94)90042-6
- Pedersen D.S., Rosenbohm C. *Synthesis*. **2001**, 16, 2431–2434. doi 10.1055/s-2001-18722
- Castanheiro T., Suffert J., Donnard M., Gulea M. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 494–505. doi 10.1039/c5cs00532a

Synthesis of 4-Substituted *N*-Alkyl-1,3-dithiolan-2-imines

V. A. Shiryayev^{a, *}, I. A. Borisova^b, and A. K. Shiryayev^a

^a Samara State Technical University, ul. Kuybisheva, 153, Samara, 443100 Russia

*e-mail: shiryayev.va@samgtu.ru

^b N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences,
Leninsky prosp., 47, Moscow, 119991 Russia

Received March 3, 2021; revised March 13, 2021; accepted March 14, 2021

From *N*-alkyl-1,3-oxathiolan-2-imines under reaction with potassium thiocyanate *S*-(2-thiocyanopropyl)-*N*-alkylcarbamates were obtained. The reaction of thiocarbamates with tertiary alcohols under Ritter reaction conditions yielded 4-substituted *N*-alkyl-1,3-dithiolan-2-imines.

Keywords: oxathiolanes, dithiolanes, thiocarbamates