

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ *гем*-БИСТИОЕНАМИНОВ ИЗ ВИНИЛАЗИДОВ И ТИОЛОВ

© 2021 г. О. М. Мулина^{а, *}, М. М. Доронин^а, В. А. Костягина^б, Г. П. Тимофеев^с

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

^б ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9

^с ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», Россия, 305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94
*e-mail: mulya@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 30.03.2021 г.

После доработки 11.04.2021 г.

Принята к публикации 12.04.2021 г.

Осуществлен электросинтез *гем*-бистиоенаминов из винилазидов и тиолов; процесс проводят в неразделенной электрохимической ячейке с использованием платиновых электродов в растворе ДМСО–MeCN при плотности тока 20 мА/см². Иодид аммония выступает в качестве фонового электролита и редокс катализатора. Выходы продуктов находятся в диапазоне 32–58%.

Ключевые слова: окисление, электросинтез, енамины, винилазиды, тиолы

DOI: 10.31857/S0514749221080103

ВВЕДЕНИЕ

Тетразамещенные двойные связи – важный структурный фрагмент в органической химии, присутствующий во множестве природных веществ [1, 2] и лекарственных препаратов [3, 4]. Однако по причине их стерической загруженности, универсальные методы синтеза соединений с тетразамещенными двойными связями ограничены. Особое место среди таких структур занимают *гем*-бисзамещенные алкены [5]: они – удобные билдинг-блоки в синтезе полиненасыщенных соединений [6], гетероциклов [7], функционализированных карбоновых кислот [8] и других ценных веществ [9, 10].

Винилазиды – уникальные соединения по своей реакционной способности [11]. В частности, после присоединения свободных радикалов по двойной связи винилазидов протекает элиминирование молекулярного азота с образованием иминильного радикала, который затем может димеризоваться [12], перехватываться другим свободным радикалом [13], претерпевать внутримолекулярную

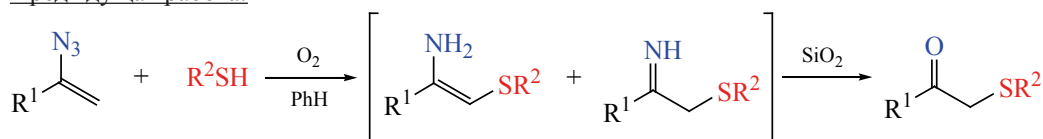
циклизацию [14, 15] или отщеплять атом водорода от других соединений [16–18]. Ранее было показано, что присоединение тиольных радикалов, генерирующихся из тиолов в аэробных условиях, к винилазидам приводит к образованию смеси тио-замещенных иминов и енаминов, которые при хроматографии на силикагеле гидролизуются в соответствующие кетоны [19]. В настоящей работе обнаружено, что взаимодействие винилазидов и тиолов в электрохимических условиях с использованием иодида аммония в качестве фонового электролита и редокс катализатора позволяет получать *гем*-бистиолированные енамины, содержащие в своей структуре одновременно тетразамещенную двойную связь и *N*-незамещенный енаминовый фрагмент (схема 1). Процесс протекает в гальваностатическом режиме в конструктивно простой неразделенной электрохимической ячейке, снабженной платиновыми электродами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

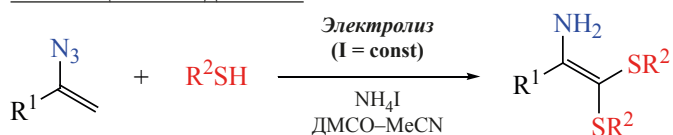
На основании нашего предыдущего опыта по исследованию электрохимических реакций с уча-

Схема 1. Реакции винилазидов и тиолов под действием окислителей

Предыдущая работа:



Настоящее исследование:



стием тиолов [20] и винилазидов [17], были выбраны условия для проведения реакции между (1-азидовинил)бензолом **1a** и тиофенолом **2a** в электрохимических условиях: использование NH_4I в качестве фонового электролита и редокс катализатора и смеси ДМСО–ТГФ в качестве растворителя (табл. 1, опыт 1). В этом опыте образовалось значительное количество *гем*-бистиоенамина **3a**. Образование подобных продуктов двойного присоединения к двойной связи винилазида ранее описано не было.

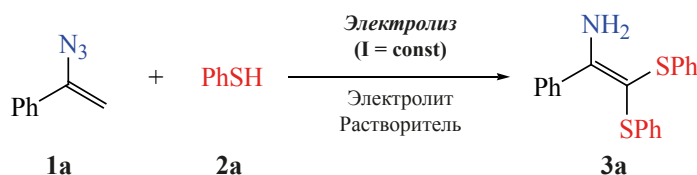
Далее была проведена оптимизация условий этого превращения на примере взаимодействия (1-азидовинил)бензола **1a** и тиофенола **2a**, приводящего к 1-фенил-2,2-бис(фенилтио)этенамину **3a**. Данные по влиянию природы электролита и его количества, природы растворителя, количества пропущенного электричества и плотности тока, а также материала электродов суммированы в табл. 1.

Постепенное увеличение количества пропускаемого электричества с 1.1 F/моль **1a** до 3 F/моль **1a** привело к росту выхода продукта **3a** с 22% до 47% (опыты 1–3). Именно при пропускании 3 F/моль **1a** электричества была достигнута полная конверсия исходного винилазида **1a**. Снижение плотности тока в 2 раза не привело к увеличению выхода **3a** (опыт 4). Использование электролитов, отличных от иодида аммония (опыты 5, 6), также не увеличило выход целевого соединения. В результате снижения количества NH_4I с 1 экв до 0.5 экв выход **3a** упал до 33% (опыт 7). Замена электродов из графита и нержавеющей стали на платиновые позволила получить продукт **3a** с выходом 55% (опыт 8). Исследование влияния природы раство-

рителя на эффективность электросинтеза (опыты 9–12) показало, что наилучшие результаты достигаются при использовании смеси ДМСО–MeCN (опыт 12). Изменением соотношения компонентов смеси ДМСО–MeCN удалось достичь наибольшего выхода продукта **3a** (опыт 13, 65%). Оптимальные условия электросинтеза *гем*-бистиоенамина **3a**: проведение процесса на платиновых электродах с использованием 1 экв NH_4I в качестве фонового электролита и редокс катализатора, смеси ДМСО–MeCN в соотношении 1:3 в качестве растворителя и 3 F/моль **1a** пропущенного электричества (табл. 1, опыт 13).

В найденных оптимальных условиях был синтезирован ряд *гем*-бистиоенаминов **3** (табл. 2). Различные ароматические винилазиды **1** и тиолы **2** успешно вступают в обнаруженную реакцию. Наличие метокси-группы в *n*-положении ароматического ядра тиола **2b** и атома хлора в *m*-положении ароматического ядра тиола **2e** привело к значительному снижению выхода продуктов электросинтеза **3b** и **3e**. В остальных случаях выходы *гем*-бистиоенаминов **3** находились в диапазоне 44–58%.

На основании литературных и полученных экспериментальных данных предложен возможный механизм образования *гем*-бистиоенамина **3a** из винилазида **1a** и тиофенола **2a** в электрохимических условиях (схема 2). Процесс начинается с анодного окисления иодид-аниона до иода [21, 22]. Взаимодействие иода с тиофенолом **2a** приводит к сульфенил иодиду **A** [23, 24], который подвергается гомолитическому разрыву связи S–I с образованием тиильного радикала **B**. На следующей стадии происходит присоединение радикала

Таблица 1. Оптимизация условий электросинтеза *гем*-бистиоенамина **3a**^a


№	Электролит (моль/моль 1a)	Растворитель	Количество электричества, F/моль 1a	Анод–Катод ^b	Выход 3a , % ^c
1	NH ₄ I (1)	ДМСО–ТГФ	1.1	C–Fe	22
2	NH ₄ I (1)	ДМСО–ТГФ	2	C–Fe	42
3	NH ₄ I (1)	ДМСО–ТГФ	3	C–Fe	47
4 ^d	NH ₄ I (1)	ДМСО–ТГФ	3	C–Fe	36
5	KI (1)	ДМСО–ТГФ	3	C–Fe	34
6	NH ₄ Br (1)	ДМСО–ТГФ	3	C–Fe	8
7	NH ₄ I (0.5)	ДМСО–ТГФ	3	C–Fe	33
8	NH ₄ I (1)	ДМСО–ТГФ	3	Pt–Pt	55
9	NH ₄ I (1)	ДМСО	3	Pt–Pt	40
10	NH ₄ I (1)	ДМСО–диоксан	3	Pt–Pt	36
11	NH ₄ I (1)	ДМСО–MeOH	3	Pt–Pt	34
12	NH ₄ I (1)	ДМСО–MeCN	3	Pt–Pt	58
13 ^e	NH ₄ I (1)	ДМСО–MeCN	3	Pt–Pt	65 (58)

^a Общие условия реакции: к раствору тиофенола **2a** (2.5 экв, 275 мг) и электролита (0.5–1 экв) в 20 мл смеси ДМСО–органический растворитель (1:1) или ДМСО при перемешивании добавляли (1-азидовинил)бензол **1a** (1 ммоль, 1 экв, 145 мг). При перемешивании пропускали электрический ток [$I = \text{const}$ (60 мА), $j = 20$ мА/см²]

^b С – графит, Fe – нержавеющая сталь, Pt – платина

^c Выход определен с использованием ¹H ЯМР-спектроскопии (1,4-динитробензол в качестве внутреннего стандарта), выход на выделенный продукт указан в скобках

^d Опыт проводился при плотности тока $j = 10$ мА/см²

^e Опыт проводился в 20 мл смеси ДМСО–MeCN в соотношении (1:3)

В по двойной связи винилазида **1a**, сопровождающееся элиминированием молекулы N₂, в результате чего генерируется иминильный радикал **C** [25]. Образование конечного продукта **3a** из радикала **C** возможно по двум путям. Путь а предполагает 1,3-водородный сдвиг, приводящий к образованию C-центрированного винильного радикала **D**, с последующей рекомбинацией радикалов **B** и **D**. По маршруту б происходит отрыв атома водорода радикалом **C** от тиофенола **1a** с образованием енамина **E** и тиоильного радикала **B**, взаимодействие которых на следующей стадии приводит к C-центрированному радикалу **F**. Конечный продукт **3a** образуется из радикала **F** посредством последовательного анодного окисления и депротонирования или в результате его иодирования с

последующим отщеплением молекулы HI от образующегося интермедиата **G**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker AW-300 (300.13 МГц для ¹H, 75.4 МГц для ¹³C) в растворителе CDCl₃, химические сдвиги приведены в м.д. по шкале δ относительно ТМС. ТСХ-анализ проводили с использованием хроматографических пластинок ALUGRAM Xtra SIL G/UV-254. Для хроматографии применяли силикагель (0.060–0.200 мм, 60 А, CAS 7631-86-9). Температуры плавления определяли с использованием нагревательного столика Кофлера. Тиолы **2**, NH₄I, NH₄Br, KI, ДМСО, ТГФ, MeOH, MeCN, диоксан, этилацетат (ЭА), петролейный эфир (40/70, ПЭ), NEt₃, Na₂SO₄ были приобретены у коммерче-

Таблица 2. Электросинтез *гем*-бистиоенаминов **3** из винилазидов **1** и тиолов **2**^{a,b}

1a–c	2a–e	3a–g	
Соединение	Выход, %	Соединение	Выход, %
 3a	58	 3e	33
 3b	32	 3f	44
 3c	51	 3g	50
 3d	50		

^a Общие условия реакции: к раствору тиола **2** (2.5 экв) и NH_4I (1 экв, 145 мг) в 20 мл смеси ДМСО–MeCN (1:3) при перемешивании добавляли винилазид **1** (1 ммоль, 1 экв). При перемешивании пропускали электрический ток [$I = \text{const}$ (60 мА), $j = 20 \text{ мА/см}^2$]

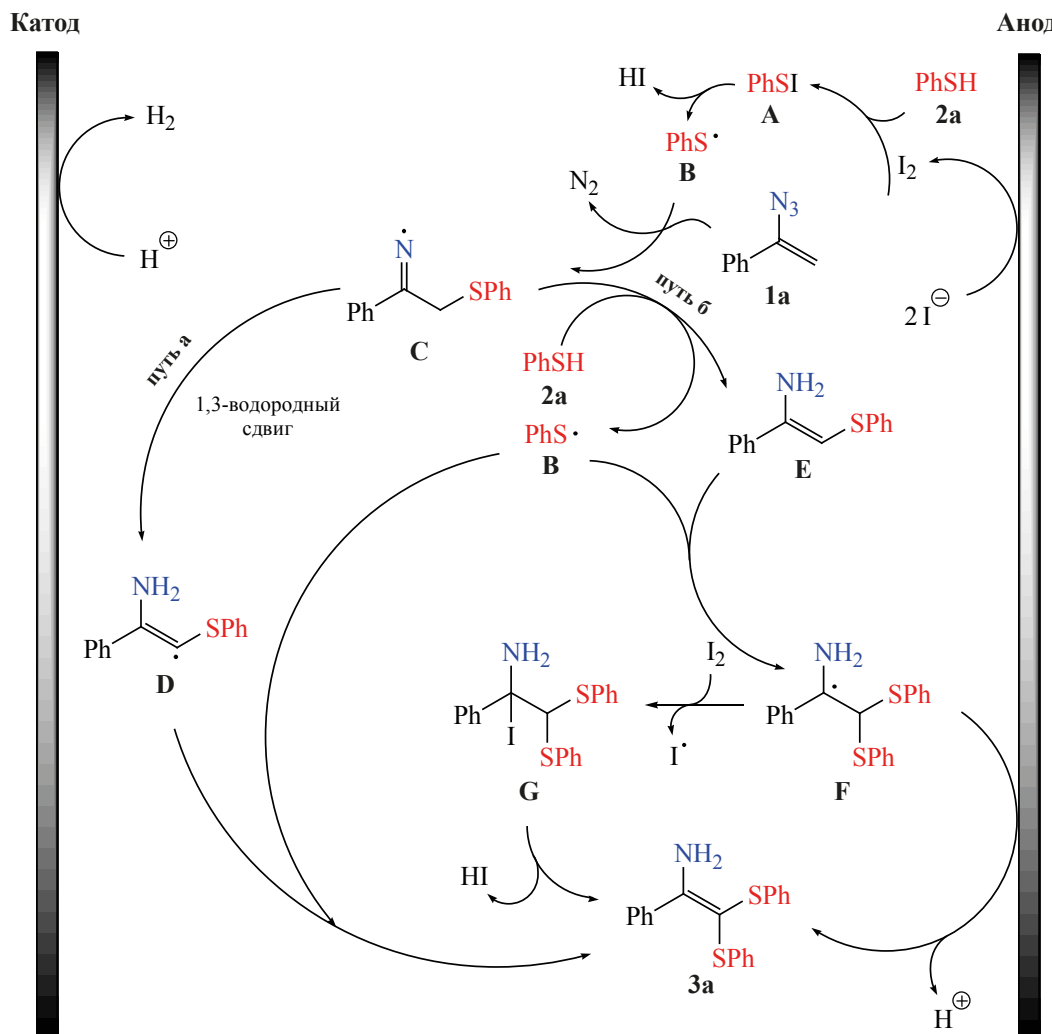
^b Выход на выделенный продукт

ских поставщиков и использовались без предварительной очистки. Винилазиды **1** были синтезированы по литературной методике [18].

Оптимизация условий реакции электросинтеза 1-фенил-2,2-бис(фенилтио)этенамина **3a**

из (1-азидовинил)бензола **1a** и тиофенола **2a** (табл. 1). *a.* в неразделенной электрохимической ячейке к раствору тиофенола **2a** (2.5 экв, 2.5 ммоль, 275 мг) и электролита (0.5–1 экв, 0.5–1 ммоль) в 20 мл ДМСО или смеси ДМСО–органический

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 57 № 8 2021

Схема 2. Возможные пути образования *гем*-бистиоенамина 3а из винилазида 1а и тиола 2а


растворитель (1:1) при перемешивании добавляли (1-азидовинил)бензол **1а** (1 экв, 1 ммоль, 145 мг). При перемешивании пропускали электрический ток [$I = \text{const}$ (60 мА), $j = 20$ мА/см²]. По окончании реакции смесь разбавляли 1М раствором Na₂S₂O₃ (15 мл) и водой (35 мл), затем промывали ЭА (5×10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и насыщенным водным раствором NaCl (10 мл), сушили над Na₂SO₄ и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме (10–15 мм рт.ст.) при комнатной температуре. Выход продукта **3а** определяли с использованием ¹H ЯМР-спектроскопии (1,4-динитробензол в качестве внутреннего стандарта).

Синтез *гем*-бистиоенаминов 3а–г из винилазидов 1а–с и тиолов 2а–е (табл. 2). б. В неразделенной электрохимической ячейке, снабженной

платиновыми электродами, к раствору тиола **2** (2.5 экв, 2.5 ммоль) и NH₄I (1 экв, 1 ммоль, 145 мг) в 20 мл смеси ДМСО–MeCN (1:3) при перемешивании добавляли винилазид **1** (1 экв, 1 ммоль). При перемешивании пропускали электрический ток [$I = \text{const}$ (60 мА), $j = 20$ мА/см²]. По окончании реакции смесь разбавляли 1М раствором Na₂S₂O₃ (15 мл) и водой (35 мл), затем промывали ЭА (5×10 мл). Объединенный органический слой промывали водой (10 мл) и насыщенным водным раствором NaCl (10 мл), сушили над Na₂SO₄ и фильтровали. Растворитель удаляли в вакууме (10–15 мм рт.ст.) при комнатной температуре. Целевые продукты **3а–г** выделяли хроматографией на SiO₂ с использованием элюента ПЭ–ЭА с увеличением доли последнего от 5 до 20 объемных процентов и добавлением 2% NEt₃.

1-Фенил-2,2-бис(фенилтио)этенамин (3a) [26]. Желтый порошок, т.пл. 135–137°C. Выход 195 мг (58%), R_f 0.33 (ПЭ–ЭА, 10:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 5.10 уш.с (2H), 7.08–7.21 м (4H), 7.24–7.26 м (2H), 7.29–7.31 м (4H), 7.33–7.39 м (3H), 7.48–7.52 м (2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 85.7, 124.8, 125.4, 126.1, 126.4, 127.8, 128.2, 128.7, 129.0, 129.4, 136.2, 137.2, 139.4, 162.3.

2,2-Бис(4-метоксифенилтио)-1-фенилэтенамин (3b) [26]. Желтый порошок, т.пл. 73–75°C. Выход 126 мг (32%), R_f 0.31 (ПЭ–ЭА, 5:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.77 с (3H), 3.79 с (3H), 5.00 уш.с (2H), 6.77–6.87 м (4H), 7.09–7.14 м (2H), 7.23–7.28 м (2H), 7.34–7.40 м (3H), 7.46–7.51 м (2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 55.3, 55.4, 90.5, 114.4, 114.7, 126.9, 128.1, 128.2, 129.1, 129.1, 129.5, 129.7, 137.6, 158.0, 158.3, 159.7.

1-Фенил-2,2-бис(*n*-толилтио)этенамин (3c) [26]. Желтый порошок, т.пл. 113–115°C. Выход 185 мг (51%), R_f 0.37 (ПЭ–ЭА, 10:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.31 с (3H), 2.33 с (3H), 5.05 уш.с (2H), 7.06–7.13 м (6H), 7.21 д (2H, J 8.1 Гц), 7.33–7.41 м (3H), 7.49–7.52 м (2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 20.9, 21.0, 87.3, 126.4, 126.9, 127.9, 128.1, 129.2, 129.5, 129.8, 132.6, 134.6, 135.3, 135.8, 137.4, 161.3.

2,2-Бис(4-фторфенилтио)-1-фенилэтенамин (3d). Белый порошок, т.пл. 144–146°C. Выход 186 мг (50%), R_f 0.46 (ПЭ–ЭА, 5:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 5.09 уш.с (2H), 6.91–7.03 м (4H), 7.12 д.д (2H, J 8.8, 5.1 Гц), 7.23–7.28 м (2H), 7.33–7.48 м (5H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 87.6, 115.7 д (J 22.0 Гц), 116.1 д (J 22.0 Гц), 127.8, 128.2, 128.4 д (J 7.7 Гц), 128.9 д (J 7.7 Гц), 129.4, 131.1 д (J 2.6 Гц), 134.0 д (J 2.6 Гц), 137.1, 160.4 д (J 245.0 Гц), 160.8 д (J 245.0 Гц), 161.6. Масс-спектр (ESI), m/z : 370.0529 [$M - \text{H}$] $^-$. [$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{NS}_2$] $^-$. M 370.0530.

2,2-Бис(3-хлорфенилтио)-1-фенилэтенамин (3e). Светло-желтый порошок, т.пл. 108–110°C. Выход 133 мг (33%), R_f 0.46 (ПЭ–ЭА, 5:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 5.21 уш.с (2H), 7.04–7.12 м (2H), 7.14–7.22 м (5H), 7.27–7.28 м (1H), 7.36–7.44 м (3H), 7.48–7.51 м (2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 83.6, 124.1, 124.5, 125.1, 125.6, 125.7, 126.0, 127.6, 128.4, 129.7, 129.7, 130.1, 134.7, 135.0,

136.7, 138.2, 141.6, 163.5. Масс-спектр (ESI), m/z : 401.9939 [$M - \text{H}$] $^-$. [$\text{C}_{20}\text{H}_{14}^3\text{Cl}_2\text{NS}_2$] $^-$. M 401.9929.

1-(4-Фторфенил)-2,2-бис(фенилтио)этенамин (3f) [26]. Светло-желтый порошок, т.пл. 144–146°C. Выход 156 мг (44%), R_f 0.50 (ПЭ–ЭА, 5:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 5.07 уш.с (2H), 7.03 т (2H, J 8.8 Гц), 7.10–7.19 м (4H), 7.24–7.33 м (6H), 7.48 д.д (2H, J 8.8, 5.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 86.4, 115.2 д (J 21.6 Гц), 125.0, 125.5, 126.0, 126.6, 128.8, 129.0, 129.7 д (J 8.3 Гц), 133.1 д (J 3.3 Гц), 136.1, 139.2, 161.1, 163.2 д (J 249.2 Гц).

2,2-Бис(фенилтио)-1-*n*-толилэтенамин (3f) [26]. Желтый порошок, т.пл. 115–117°C. Выход 175 мг (50%), R_f 0.34 (ПЭ–ЭА, 10:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.37 с (3H), 5.09 уш.с (2H), 7.09–7.22 м (6H), 7.25 д (2H, J 7.1 Гц), 7.29–7.31 м (4H), 7.40 д (2H, J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 21.3, 85.2, 124.8, 125.3, 126.0, 126.3, 127.7, 128.7, 128.9, 129.0, 134.3, 136.3, 139.4, 139.6, 162.4.

ВЫВОДЫ

Обнаружено, что взаимодействие винилазидов и тиолов в электрохимических условиях позволяет получать *гем*-бистиолированные производные енаминов, содержащие в своей структуре одновременно тетразамещенную двойную связь и фрагмент *N*-незащищенного енамина. Процесс протекает в гальваностатическом режиме в конструктивно простой неразделенной электрохимической ячейке, снабженной платиновыми электродами, с использованием иодида аммония в качестве фонового электролита и редокс катализатора. На основании литературных и полученных экспериментальных данных предложен возможный механизм электросинтеза *гем*-бистиоенаминов из винилазидов и тиолов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 19-29-08027).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мулина Ольга Михайловна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0149-4914>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arnone A., Cardillo R., Di Modugno V., Nasini G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* **1989**, 1995–2000. doi 10.1039/p19890001995
2. Stallard M.O., Fenical W., Kittredge J.S. *Tetrahedron.* **1978**, *34*, 2077–2081. doi 10.1016/0040-4020(78)89006-1
3. Scott L.J., Lamb H.M. *Drugs.* **1999**, *58*, 499–505. doi 10.2165/00003495-199958030-00016
4. Buckley M.M., Goa K.L. *Drugs.* **1989**, *37*, 451–490. doi 10.2165/00003495-198937040-00004
5. Chelucci G. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1344–1462. doi 10.1021/cr200165q
6. Pawluć P., Hreczycho G., Suchecki A., Kubicki M., Marciniak B. *Tetrahedron.* **2009**, *65*, 5497–5502. doi 10.1016/j.tet.2009.01.113
7. Zhang X., Liu C., Deng Y., Cao S. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 7540–7544. doi 10.1039/d0ob01821j
8. Yoo W.J., Kondo J., Rodriguez-Santamaria J.A., Nguyen T.V.Q., Kobayashi S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6772–6775. doi 10.1002/anie.201902779
9. Kumar N., Eghbarieh N., Stein T., Shames A.I., Masarwa A. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5360–5364. doi 10.1002/chem.202000603
10. Zubkov M.O., Kosobokov M.D., Levin V.V., Kokorekin V.A., Korlyukov A.A., Hu J., Dilman A.D. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 737–741. doi 10.1039/c9sc04643g
11. Fu J., Zanoni G., Anderson E.A., Bi X. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 7208–7228. doi 10.1039/c7cs00017k
12. Wang Y.F., Lonca G.H., Chiba S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1067–1071. doi 10.1002/anie.201307846
13. Paveliev S.A., Churakov A.I., Alimkhanova L.S., Segida O.O., Nikishin G.I., Terent'ev A.O. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 3864–3871. doi 10.1002/adsc.202000618
14. Mao L.L., Quan L.X., Zhu X.H., Ji C.B., Zhou A.X., Chen F.Y., Zheng D.G. *Synlett.* **2019**, *30*, 955–960. doi 10.1055/s-0037-1611758
15. Li G., Kong X., Liang Q., Lin L., Yu K., Xu B., Chen Q. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 6135–6145. doi 10.1002/ejoc.202001059
16. Ning Y., Zhao X.F., Wu Y.B., Bi X. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6240–6243. doi 10.1021/acs.orglett.7b03204
17. Mulina O.M., Zhironkina N.V., Paveliev S.A., Demchuk D.V., Terent'ev A.O. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1818–1824. doi 10.1021/acs.orglett.0c00139
18. Mulina O.M., Ilovaisky A.I., Opatz T., Terent'ev A.O. *Tetrahedron Lett.* **2021**, *64*, 152737. doi 10.1016/j.tetlet.2020.152737
19. Montevecchi P.C., Navacchia M.L., Spagnolo P. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5846–5848. doi 10.1021/jo970691q
20. Terent'ev A.O., Mulina O.M., Ilovaisky A.I., Kokorekin V.A., Nikishin G.I. *Mendeleev Commun.* **2019**, *29*, 80–82. doi 10.1016/j.mencom.2019.01.027
21. Liu K., Song C., Lei A. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 2375–2387. doi 10.1039/C8OB00063H
22. Tang H.T., Jia J.S., Pan Y.M. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 5315–5333. doi 10.1039/d0ob01008a
23. Martins G.M., Meirinho A.G., Ahmed N., Braga A.L., Mendes S.R. *ChemElectroChem.* **2019**, *6*, 5928–5940. doi 10.1002/celec.201901525
24. Pramanik M., Choudhuri K., Mal P. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 8771–8792. doi 10.1039/d0ob01741h
25. Hayashi H., Kaga A., Chiba S. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11981–11989. doi 10.1021/acs.joc.7b02455
26. Ni J., Mao X., Zhang A. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 2004–2008. doi 10.1002/adsc.201900035

Electrosynthesis of *gem*-Bisthioenamines from Vinylazides and Thiols

O. M. Mulina^{a, *}, M. M. Doronin^a, V. A. Kostyagina^b, and G. P. Timofeev^c

^a N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Leninsky prosp. 47, Moscow, 119991 Russia

^b D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya pl., 9, Moscow, 125047 Russia

^c Southwest State University, ul. 50 Let Oktyabrya, 94, Kursk, 305040 Russia

*e-mail: mulya@ioc.ac.ru

Received March 30, 2021; revised April 11, 2021; accepted April 12, 2021

Electrosynthesis of *gem*-bisthioenamines from vinyl azides and thiols was performed. The reaction proceeds in undivided electrochemical cell equipped with platinum electrodes in DMSO–MeCN solution using NH₄I as the supporting electrolyte and redox catalyst and current density of 20 mA/cm². Yields of the target products are 32–58%.

Keywords: oxidation, electrosynthesis, enamines, vinyl azides, thiols