

УДК 547.738

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТЕН-1,1-БИСТИОЛЯТОВ НАТРИЯ С ДИБРОМБУТАНАМИ

© 2021 г. К. В. Липин*, О. В. Ершов

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,
Россия, 428015 Чебоксары, Московский просп., 15
*e-mail: lipinkost@mail.ru

Поступила в редакцию 27.04.2021 г.
После доработки 10.05.2021 г.
Принята к публикации 12.05.2021 г.

Получены ранее неизвестные 1,3-дителиоланы при взаимодействии 2-цианоэтен-1,1-бис(тиолятов) натрия с дибромбутанами и разработан однореакторный метод их синтеза.

Ключевые слова: гетероциклизация, этен-1,1-бистиоляты натрия, 1,3-дителиоланы

DOI: 10.31857/S0514749221090147

В настоящее время наблюдается интерес к соединениям, содержащим в своей структуре фрагмент 2-илиден-1,3-дителиолана, замещенного электроноакцепторными заместителями. Такое сочетание функциональных групп позволяет создавать материалы с полезными оптическими и электронными свойствами [1–5]. Среди 2-илиден-1,3-дителиолонов найдены соединения с биологической активностью: инсектицидной [6], противомикробной [7, 8] и противоопухолевой [9, 10].

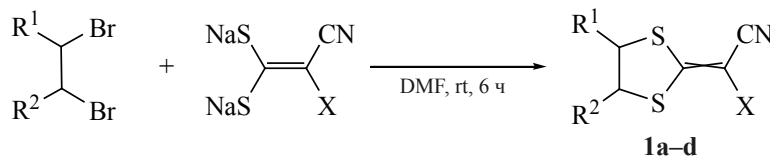
Нами описан метод синтеза 2-илиден-1,3-дителиолонов на основе взаимодействия 2,2-дизамещенных этен-1,1-бистиолятов натрия с галогензамещенными реагентами [11–15]. Дальнейшие исследования показали, что при взаимодействии

2-цианоэтен-1,1-бистиолятов натрия с 1,2-дибромбутаном и 2,3-дибромбутаном в среде диметилформамида (ДМФА) образуются 1,3-дителиоланы **1a–d** с выходами 61–81% (схема 1).

Структура синтезированных соединений **1a–d** подтверждена методами ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии и масс-спектрометрии.

В ИК спектрах дителиолонов **1** присутствуют интенсивные полосы поглощения валентных колебаний цианогруппы в области 2210–2213 cm^{-1} и интенсивные полосы поглощения в области 1455–1462 cm^{-1} , отвечающие валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$. ЯМР ^1H спектры соединений **1** содержат набор сигналов функциональных групп и протонов заместителей дителиолонового цикла. В

Схема 1



$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{CN}$ (**a**), $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{CONH}_2$ (**b**),
 $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{CONH}_2$ (**c**), $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{COOMe}$ (**d**).

случае 2-циано-2-(4-этил-1,3-дитиолан-2-илиден)-ацетамида (**1b**) и метил-2-циано-2-(4-этил-1,3-дитиолан-2-илиден)ацетата (**1d**) наблюдается образование смеси стереоизомеров, по данным ЯМР ^1H спектроскопии в соотношении 1:1. В масс-спектрах имеется пик молекулярного иона с интенсивностью 30–60%.

Синтез дитиоланов **1a–d** можно проводить в разных растворителях, однако наиболее оптимальным является ДМФА, который растворяет исходные 2-цианоэтен-1,1-бистиоляты натрия и образует гомогенную смесь с дибромбутанами. Также была изучена возможность проведения синтеза в системе «вода–этен-1,1-бистиолят натрия–дибромбутан» по методике [15]. В этом случае выходы дитиоланов **1a–d** не превышают 20%, что, по-видимому, связано с плохой растворимостью дибромбутанов в воде.

При изучении температурного режима было выявлено, что повышение температуры приводит к осмолению реакционной массы и загрязнению конечного дитиолана. Наиболее оптимально проводить синтез при комнатной температуре.

При дальнейшем изучении было найдено, что синтез дитиоланов **1a–d** можно значительно упростить, если использовать в начале взаимодействия более доступные реагенты (схема 2). Исходные этен-1,1-бис(тиоляты) натрия получают взаимодействием метиленактивного соединения с сероуглеродом в присутствии этанолята натрия. Установлено, что стадию выделения этого продукта можно пропустить, добавив к реакционной массе дибромбутан. Так можно повысить препаративность синтеза, но выходы одностадийного способа ниже, по сравнению с выходами двухстадийного метода получения.

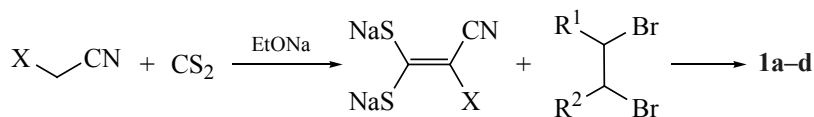
Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ, проявляли с помощью УФ облу-

чения, паров иода, термического разложения, элюент – этилацетат. Температуру плавления определяли на приборе OptiMelt MPA100 (США). ИК спектры снимали на приборе ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1202 (Россия) в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Элементный анализ выполнен на СНN-анализаторе Perkin Elmer-2400 (США). Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500 (США), рабочая частота 500.13 (^1H), 125 (^{13}C) МГц, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры снимали на приборе Shimadzu GCMS-QP 2010 SE (Япония) (электронный удар 70 эВ). Исходные этен-1,1-бистиоляты натрия получены по методике [11], используемые реактивы и растворители являются коммерческими продуктами, чистота 99%.

2-(4-Этил-1,3-дитиолан-2-илиден)малонитрил (1a). а. К раствору 0.5 г (0.0027 моль) 2,2-дицианоэтен-1,1-бис(тиолята) натрия в 5 мл ДМФА прибавляли 2.2 г (0.01 моль) 1,2-дибромбутана. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч до окончания реакции (ТСХ), упаривали и разбавляли 4–5-кратным избытком воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, при необходимости перекристаллизовывали из пропанола-2.

б. К раствору этилата натрия, полученному из 0.05 г натрия (0.002 моль) и 1 мл этанола, прибавляли 0.13 г (0.002 моль) малонитрила в 1 мл этанола. К полученной смеси прибавляли 0.15 г (0.002 моль) сероуглерода и затем новую порцию этилата натрия из 0.05 г натрия (0.002 моль) и 1 мл этанола. Образовавшийся осадок растворяли в 5 мл ДМФА и прибавляли 2.2 г (0.01 моль) 1,2-дибромбутана. Реакционную массу перемешивали в течение 6 ч до окончания реакции (ТСХ) и разбавляли 4–5-кратным избытком воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, перекристаллизовывали из пропанола-2.

Схема 2



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{X} = \text{CN}$ (**a**), $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{X} = \text{CONH}_2$ (**b**),
 $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{X} = \text{CONH}_2$ (**c**), $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{X} = \text{COOMe}$ (**d**).

Выход 0.43 г (81%) – метод *a*, 0.2 г (52%) – метод *b* (при пересчете на малонитрил), т.пл. 76–77°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2213 (CN), 1462 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.98 т (3H, CH_3 , J 7.4 Гц), 1.74–1.91 м (2H, CH_2CH_3), 3.84 д.д (1H, CH_2CH , J_2 12.2, J_3 5.6 Гц), 4.03 д.д (1H, CH_2CH , J_2 12.2, J_3 5.6 Гц), 4.45 к (1H, CHCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 12.22, 25.77, 45.31, 60.43, 65.05, 113.47, 113.53, 190.29. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 196 (60) $[M]^+$. Найдено, %: С 47.55; Н 3.71; N 13.29. $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 48.95; Н 4.11; N 14.27. M 196.29.

Соединения **1b–d** получали аналогично.

2-Циано-2-(4-этил-1,3-дитиолан-2-илиден)ацетамид (1b). Получен из 0.55 г (0.0027 моль) 3-амино-3-оксо-2-цианопрор-1-ен-1,1-бис(тиолята) натрия (метод *a*), из 0.17 г (0.002 моль) цианацетамида (метод *b*). Выход 0.44 г (76%) – метод *a*, 0.2 г (47%) – метод *b* (при пересчете на цианацетамид), т.пл. 119–120°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3338 (NH_2), 2210 (CN), 1679 (C=O), 1461 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.98–1.02 м (3H + 3H*, 2CH₃), 1.66–1.83 м (2H + 2H*, 2CH₂CH₃), 3.38–3.45 м (1H + 1H*, 2CH₂CH), 3.60–3.70 м (1H + 1H*, 2CH₂CH), 3.97 к (1H, CHCH₂), 4.05 к (1H, CHCH₂)*, 7.33 уш.д (2H + 2H*, 2CONH₂). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 214 (60) $[M]^+$. Найдено, %: С 46.87; Н 5.81; N 14.23. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}_2$. Вычислено, %: С 44.84; Н 4.70; N 13.07. M 214.30.

2-Циано-2-(4,5-диметил-1,3-дитиолан-2-илиден)ацетамид (1c). Получен из 0.55 г (0.0027 моль) 3-амино-3-оксо-2-цианопрор-1-ен-1,1-бис(тиолята) натрия (метод *a*), из 0.17 г (0.002 моль) цианацетамида (метод *b*). Выход 0.35 г (61%) – метод *a*, 0.17 г (40%) – метод *b* (при пересчете на цианацетамид), т.пл. 136–137°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2212 (C≡N), 1703 (C=O), 1455 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.32 д (3H, J 7.0 Гц, CH₃), 1.34–1.43 м (3H, CH₃), 3.80–3.92 м (1H, CH), 4.08–4.20 м (1H, CH), 7.33 уш.д (2H, CONH₂). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 214 (50) $[M]^+$. Найдено, %: С 47.12; Н 5.95; N 14.39. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}_2$. Вычислено, %: С 44.84; Н 4.70; N 13.07. M 214.30.

Метил-2-циано-2-(4-этил-1,3-дитиолан-2-илиден)ацетат (1d). Получен из 0.59 г

(0.0027 моль) 3-метокси-3-оксо-2-цианопрор-1-ен-1,1-бис(тиолята) натрия (метод *a*), из 0.2 г (0.002 моль) метилцианоацетата (метод *b*). Выход 0.46 г (75%) – метод *a*, 0.23 г (50%) – метод *b* (при пересчете на метилцианоацетат), т.пл. 72–73°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2210 (C≡N), 1706 (C=O), 1458 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.98–1.02 м (3H + 3H*, 2CH₃), 1.68–1.86 м (2H + 2H*, 2CH₂CH₃), 3.58–3.65 м (1H + 1H*, 2CH₂CH), 3.74 с (3H + 3H*, 2OCH₃), 3.78–3.84 м (1H + 1H*, 2CH₂CH), 4.16–4.24 м (1H + 1H*, 2CHCH₂). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 229 (30) $[M]^+$. Найдено, %: С 49.38; Н 5.96; N 8.23. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 47.14; Н 4.84; N 6.11. M 229.31.

ВЫВОДЫ

Взаимодействием 2-цианоэтен-1,1-бис(тиолятов) натрия с дибромбутанами были получены ранее неизвестные 1,3-дитиоланы **1a–d**. Для упрощения метода разработан однореакторный способ синтеза.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Липин Константин Владимирович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3643-9387>

Ершов Олег Вячеславович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0938-4659>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hu Yu., Wang Zh., Zhang X., Yang X., Ge C., Fu L., Gao X. *Org. Lett.* **2017**, 3, 468–471. doi 10.1021/acs.orglett.6b03614
- Li J., Hu Y.-H., Ge C.-W., Gong H.-G., Gao X.-K. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, 3, 423–428. doi 10.1016/j.ccllet.2017.06.008
- Luo H., He D., Zhang Y., Wang Sh., Gao H., Yan J., Cao Y., Cai Zh., Tan L., Wu Sh., Wang L., Liu Z. *Org. Lett.* **2019**, 23, 9734–9737. doi 10.1021/acs.orglett.9b03891

- Chen M., Jiao X., Li J., Wu W., Xin H., McNeill Ch.R., Gao X. *Langmuir*. **2019**, *18*, 6188–6195. doi 10.1021/acs.langmuir.9b00463
- Chen M., Li J., Jiao X., Yang X., Wu W., McNeill Ch.R., Gao X. *J. Mater. Chem. C*. **2019**, *7*, 2659–2665. doi 10.1039/C8TC06273K
- Fadda A.A., El Salam M.A., Tawfik E.H., Anwar E.M., Etman H.A. *RSC Adv*. **2017**, *7*, 39773–39785. doi 10.1039/C7RA06087D
- Fadda A.A., Fekri A., Bayoumy N.M. *RSC Adv*. **2015**, *5*, 80844–80852. doi 10.1039/C5RA14723A
- Mahmoud M.R., Abu El-Azm F.S.M., Ali A.T., Ali Y.M. *Synth. Commun*. **2017**, *17*, 1591–1600. doi 10.1080/00397911.2017.1336776
- Ismail M.F., Elsayed G.A. *Synth. Commun*. **2018**, *8*, 892–905. doi 10.1080/00397911.2018.1428345
- Shaker S.A., Marzouk M.I. *Molecules*. **2016**, *21*, 155. doi 10.3390/molecules21020155
- 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
- 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
- Липин К.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Федосеев С.В. Пат. 2686338 (2019). РФ. *С.А.* **2019**, *170*, 534909.
- 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
- Липин К.В., Ершов О.В. *ЖОрХ*. **2020**, *56*, 1303–1306. [Lipin K.V., Ershov O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 1498–1500.] doi 10.31857/S0514749220080194

Interaction of Sodium Ethene-1,1-bistiolates with 1,1,2-Dibrombutanes

K. V. Lipin* and O. V. Ershov

I.N. Ul'yanov Chuvash State University, Moskovskii prosp., 15, Cheboksary, 428015 Russia
*e-mail: lipinkost@mail.ru

Received April 27, 2021; revised May 10, 2021; accepted May 12, 2021

Previously unknown representatives of 1,3-dithiolans were obtained by the interaction of sodium 2-cyanoethene-1,1-bis (thiolates) with dibrombutanes and a one-pot method for their synthesis was developed.

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