

УДК 547.72 + 547.279

ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ БИСТИОЭФИРЫ И ДИСУЛЬФОНЫ НА ОСНОВЕ 2(5*H*)-ФУРАНОНА И ДИТИОЛОВ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2022 г. А. М. Хабибрахманова^а, Э. С. Раббаниева^а, Д. П. Герасимова^б, Д. Р. Исламов^с,
Л. З. Латыпова^{а, с}, О. А. Лодочникова^{а, б}, А. Р. Курбангалиева^{а, *}

^а ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
Россия, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18

^б Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН»,
Россия, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8

^с ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН»,
Россия, 420008 Казань, ул. Лобачевского, 2/31

*e-mail: akurbang@kpfu.ru

Поступила в редакцию 07.06.2022 г.

После доработки 22.06.2022 г.

Принята к публикации 23.06.2022 г.

Разработаны методы синтеза новых оптически активных бистиоэфиров и дисульфонов 2(5*H*)-фуранонового ряда. При взаимодействии 5(*S*)-(1-ментилокси)- и 5(*S*)-(1-борнилокси)-2(5*H*)-фуранонов с этан-1,2-дитиолом и пропан-1,3-дитиолом в присутствии триэтиламина получены бистиоэфиры, в молекулах которых фрагмент дитиола соединяет два γ -лактонных цикла по атомам углерода C⁴. В реакциях окисления дитиопроизводных фуранона пероксидом водорода в уксусной кислоте выделены хиральные дисульфоны с фрагментом монотерпеновых спиртов в 5 положении γ -лактонного цикла. Строение пяти новых серосодержащих производных фуранона охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: 2(5*H*)-фураноны, лактоны, тиолирование, этан-1,2-дитиол, пропан-1,3-дитиол, бистиоэфиры, дисульфоны, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0514749222080122, **EDN:** IRGLIH

ВВЕДЕНИЕ

Пятичленные кислородсодержащие гетероциклы ряда 2(5*H*)-фуранона играют значительную роль в органической и медицинской химии. Данные гетероциклы, особенно в энантимерно чистой форме, составляют структурное ядро многочисленных природных соединений, обладающих большим разнообразием биологически активных свойств [1–8]. В ряду производных 2(5*H*)-фуранона выявлены вещества с противоопухолевым, противогрибковым и противовоспалительным действием, бактерициды, антибиотики

и т.д. [3, 4, 6, 8–10]. Кроме того, ненасыщенный γ -лактон является одним из незаменимых строительных блоков в дизайне и разработке различных биологически активных структур, в том числе новых лекарственных средств [1, 4, 8, 11–13].

Сочетание в молекуле фуранонового кольца и сульфониальной группы также позволяет повысить либо разнообразить проявляемую биологическую активность [14, 15]. Хорошо известно, что сульфонилаксодержащие соединения все чаще используются в синтезе природных и биологически активных веществ благодаря доступности, высокой реакци-

онной способности и возможности легкого удаления на запланированной стадии [16–18]. Сульфоны находят широкое применение в качестве растворителей, полимеров, фармацевтических препаратов и агрохимикатов [19].

Дисульфоны, которым характерна гибкость связей C–S, легкость восстановления и окисления, способность выступать в роли как электрофильных, так и нуклеофильных реагентов, а также доноров или акцепторов в различных реакциях циклоприсоединения, эффективно используются в органическом синтезе в качестве универсальных и ценных промежуточных соединений [17]. В связи с этим, получение новых дисульфонильных производных на основе химически и биологически значимых гетероциклов ряда 2(5*H*)-фуранона является актуальной задачей. Особый интерес вызывают стереоизомерно чистые производные 2(5*H*)-фуранона, что обусловлено, в первую очередь, потребностями фармацевтической промышленности. Как правило, биологическая активность рацемических веществ связана с действием лишь одного из стереоизомеров, тогда как второй может проявлять менее выраженную активность или быть совсем неактивным, или даже обладать сильным токсическим эффектом.

Ранее нами были разработаны методы получения моно- и дитиопроизводных 3,4-дихлор-2(5*H*)-фуранона различного структурного типа [20–26], а также продуктов их окисления [27–29]. Целью данной работы явился синтез новых оптически активных серосодержащих производных 2(5*H*)-фуранона на основе 5(*S*)-*l*-ментилокси- и 5(*S*)-*l*-борнилоксифуранонов и двух алифатических дитиолов – этан-1,2-дитиола и пропан-1,3-дитиола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

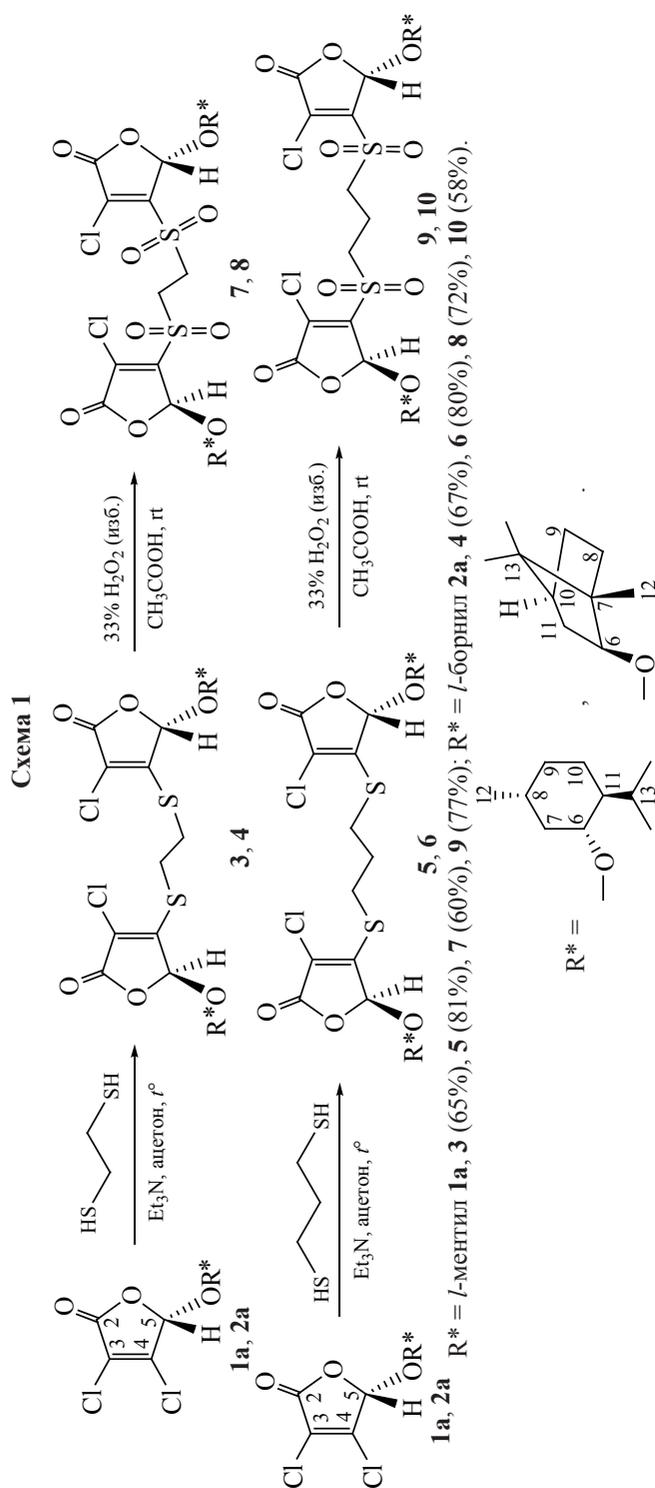
В качестве исходных соединений выбраны оптически активные 5(*S*)-*l*-ментилокси-2(5*H*)-фуранон (**1a**) и 5(*S*)-*l*-борнилокси-2(5*H*)-фуранон (**2a**), которые синтезировали из мукохлорной кислоты и *l*-ментола или *l*-борнеола в условиях кислотного катализа [14, 30–32]. В проведенных реакциях в обоих случаях сначала была получена смесь диастереомеров в соотношении 1:1, различающихся конфигурацией атома углерода C⁵ γ -лактонного цикла. Индивидуальные (*S*)-стереоизомеры **1a** и

2a были выделены с помощью дробной перекристаллизации из гексана.

Далее фураноны **1a** и **2a** были вовлечены в реакции с этан-1,2-дитиолом и пропан-1,3-дитиолом в условиях основного катализа. Синтезы проводили в кипящем ацетоне в присутствии триэтиламина с использованием соотношения фуранон–дитиол–основание, равное 2:1:2 (схема 1). В результате были выделены новые оптически активные бистиоэфиры **3–6**, в молекулах которых фрагмент дитиола соединяет два фураноновых кольца по атомам углерода C⁴. Строение полученных продуктов подтверждено методами спектроскопии ИК, ЯМР ¹H и ¹³C{¹H}.

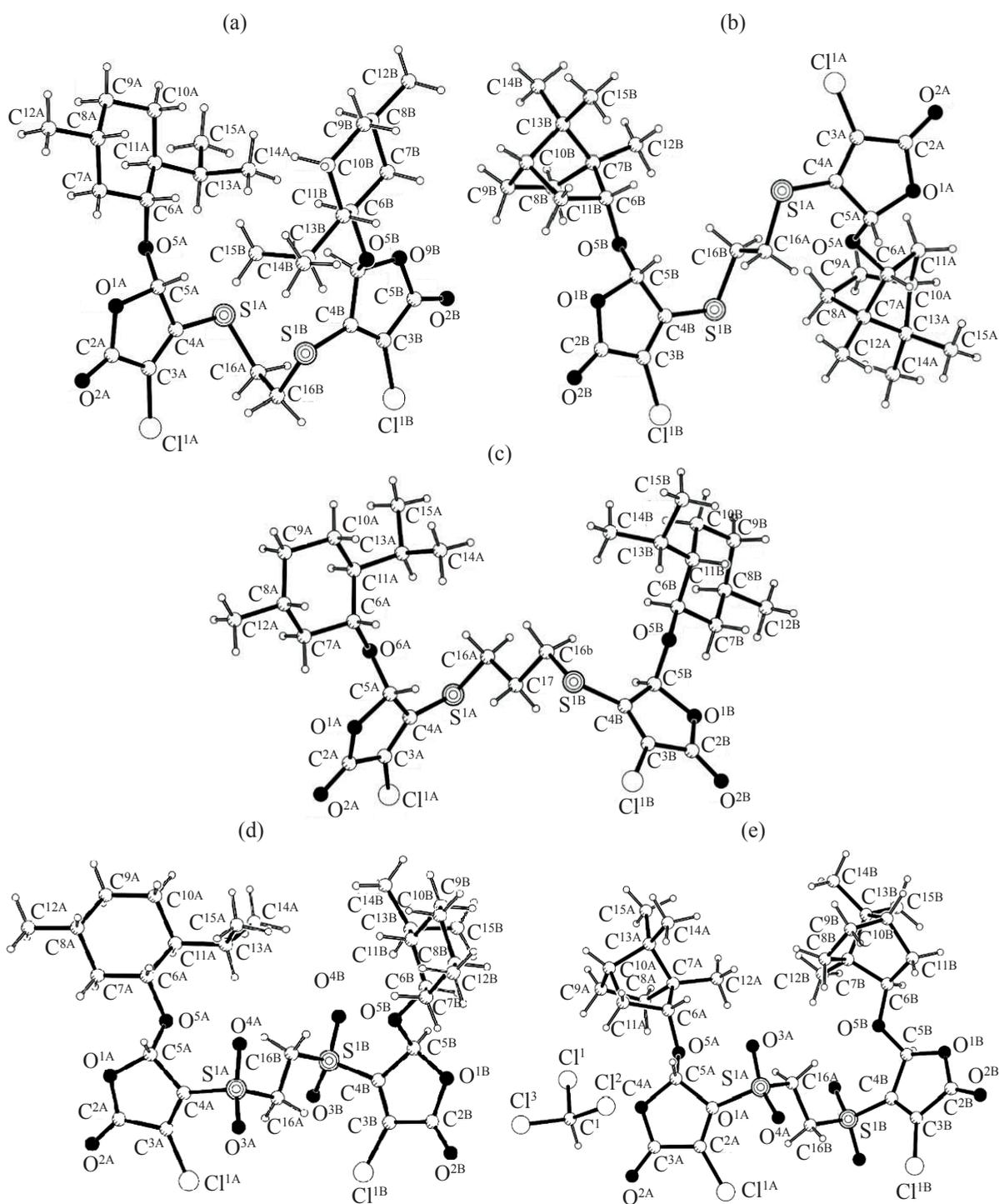
В ИК спектрах бистиоэфиров **3–6** отметим присутствие полос поглощения валентных колебаний C–N связей в области 2800–3000 см⁻¹, C=C связи лактонного фрагмента в области 1592–1605 см⁻¹, а также сигнала в области 1718–1782 см⁻¹, характерного валентным колебаниям карбонильной группы.

В спектрах ЯМР ¹H бистиоэфиров **3–6** присутствуют синглет метинового протона у атома углерода C⁵ лактонного цикла при δ 5.7–5.8 м.д. и две группы сигналов от фрагментов алифатических дитиолов: для бистиоэфиров **3** и **4** на основе этандитиола – два сложных мультиплета SCH₂ протонов в области δ 3.3–3.5 и 3.5–3.7 м.д., а в случае бистиоэфиров **5** и **6** на основе пропандитиола – квинтет C–CH₂–C протонов при δ 2.13–2.14 м.д. с КССВ ³J 7.2 Гц и сложный мультиплет SCH₂ протонов в области δ 3.3–3.4 м.д. Что касается протонов ментильного и борнильного заместителей, то в спектре проявляются сигналы протонов от трех метильных групп в области сильных полей (δ 0.8–1.0 м.д.), сложные мультиплеты от диастереотопных метиленовых протонов в области δ 0.7–2.4 м.д., а сигнал от метинового протона у атомов углерода C⁶ проявляется в виде отдельного мультиплета в области 3.5–4.1 м.д. Детальный анализ двумерных спектров ЯМР ¹H–¹H COSY и ¹H–¹³C HSQC позволил провести полное соотнесение наблюдаемых сигналов атомов углерода с сигналами соответствующих атомов водорода ментильного и борнильного остатков и фрагментов дитиолов в молекулах бистиоэфиров **3–6**.



Выделенные (*S,S*)-стереоизомеры бистиоэфиров **3–6** на следующем этапе были окислены до соответствующих дисульфонов. При взаимодействии дитиопроизводных **3–6** с избытком пероксида водорода (10 экв) в уксусной кислоте при комнатной температуре получены новые оптически активные дисульфоны фуранонового ряда **7–10** в виде бесцветных твердых веществ (схема 1). О наличии в молекулах выделенных соединений SO₂ группы судили по появлению в ИК спектрах соединений **7–10** новых узких интенсивных полос поглощения в двух областях (1326–1358 и 1131–1152 см⁻¹), присущих антисимметричным и симметричным колебаниям сульфонильной группы. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C{¹H} бистиоэфиров **3–6** и соответствующих дисульфонов **7–10** содержат одинаковое количество сигналов. В качестве устойчивой тенденции отметим сдвиг в слабые поля ($\Delta\delta = 0.3\text{--}0.4$ м.д.) синглета от метинового атома водорода у атома углерода C⁵ лактонного цикла в спектрах ЯМР ¹H дисульфонов **7–10**.

Методом рентгеноструктурного анализа охарактеризована молекулярная структура бистиоэфиров **3–5**, а также дисульфонов **7** и **8** (см. рисунок). Структура полученных соединений расшифрована в моноклинной *P*₂₁ (соединения **3, 4** и **7**) и орторомбической *P*₂₁₂₁ (соединения **5** и **8**) хиральных пространственных группах. Дисульфон **8** кристаллизуется в виде кристаллосольвата с хлороформом состава 1:1. Асимметрическая часть ячейки кристаллов всех исследованных соединений представлена единственной молекулой (*Z'* = 1). Пятичленный цикл во всех молекулах плоский. Конформационная гибкость фрагмента –SCH₂CH₂S– позволяет молекулам соединений, полученных на основе этан-1,2-дитиола, принимать в кристалле различные конформации. Так, в кристалле бистиоэфира **3** соединительный мостик –SCH₂CH₂S– находится в *gаш*-конформации, а в кристаллах соединений **4, 7** и **8** наблюдается трансoidная конформация. В кристалле соединения **5** на основе пропан-1,3-дитиола соединительный мостик –SCH₂CH₂CH₂S– находится полностью в трансoidной конформации. По данным метода PCA атом углерода C⁵ лактонных циклов всех изученных соединений имеет (*S*)-конфигурацию.

Геометрия молекул соединений **3** (a), **4** (b), **5** (c), **7** (d) и **8** (e) в кристалле

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получали на фурье-спектрометре «Bruker Tensor-27» (Германия) в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹. Регистрацию спектров проводили на приставке PikeMIRacle (США) ме-

тодом НПВО. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C{¹H}, ¹H–¹H COSY и ¹H–¹³C HSQC регистрировали на приборе «Bruker Avance III 400» (Германия) с рабочей частотой 400.17 (¹H) и 100.62 (¹³C) МГц при температуре 20°C для растворов в CDCl₃. Химический

сдвиг определялся относительно сигналов остаточных протонов дейтерорастворителя (δ_{H} 7.26, δ_{C} 77.16 м.д.). Масс-спектры высокого разрешения получали на тандемном квадруполь-время-пролетном масс-спектрометре с электроспреейной ионизацией «Agilent 6550 iFunnel Q-TOF LC/MS». Анализ методом ТСХ проводили на пластинах «Sorbfil ПТСХ–АФ–А–УФ», элюент: смесь этилацетат–гексан (1:1), пятна проявляли в УФ свете при 254 нм. Для колоночной хроматографии использовали силикагель 60 Å (0.060–0.200 мм, Acros Organics). Температуры плавления измеряли на нагревательном столике «Voetius» и не корректировали. Измерение оптического вращения проводили на поляриметре «Perkin-Elmer Model 341» в CHCl_3 с использованием кювет на 1 или 3 мл при температуре 20°C на D-линии натрия (λ 589 нм) (c дана в г/100 мл).

Кристаллы соединения **3** получены из смеси гексан – CCl_4 (2:1), соединения **4** – из CDCl_3 , соединения **5** – из смеси гексан– CCl_4 (3:1), соединения **7** – из смеси гексан– CHCl_3 (3:1), соединения **8** – из смеси гексан– CHCl_3 (5:1).

Монокристалльное рентгеноструктурное исследование соединений **3** и **5** выполнено на автоматическом трехкружном дифрактометре «Rigaku XtaLab Synergy S» [$\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1.54184 \text{ \AA}$] при температуре $T = 100(2) \text{ K}$. Монокристалльное рентгеноструктурное исследование соединений **4**, **7** и **8** выполнено на автоматическом трехкружном дифрактометре «Bruker D8 QUEST» с двумерным детектором PHOTON III и микрофокусной рентгеновской трубкой I μ S DIAMOND ($\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$) при $T = 100(2) \text{ K}$. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарных ячеек проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro и APEX3. Структуры расшифрованы прямым методом с использованием SHELXT [33] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении (для всех неводородных атомов) с использованием программ SHELXL [34] в пакете программ Olex2 [35]. Координаты атомов водорода рассчитаны на основании стереохимических критериев и уточнены по соответствующим моделям *наездника*. Анализ межмолекулярных взаимодействий и рисунки выполнены с использованием программы PLATON [36].

Кристаллографические данные структур соединений **3–5**, **7** и **8** депонированы в Кембриджском банке структурных данных [CCDC 2174932 (**3**), 2174935 (**4**), 2174934 (**5**), 2174933 (**7**), 2174936 (**8**)], важнейшие характеристики приведены в таблице.

(1*R*,2*S*,5*R*)-Ментол, (1*S*,2*R*,4*S*)-борнеол, этан-1,2-дитиол и пропан-1,3-дитиол (все – Acros Organics) использовали без дополнительной очистки. Все остальные реагенты и органические растворители очищали и сушили перед использованием по стандартным методикам [37].

5(*S*)-[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-Изопропил-5-метилциклогексилокси]-3,4-дихлор-2(5*H*)-фуранон (**1a**) [14, 30] и 3,4-дихлор-5(*S*)-[(1*S*,2*R*,4*S*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-илокси]-2(5*H*)-фуранон (**2a**) [31, 32] синтезировали по известным методикам.

4,4'-(Этан-1,2-диилдисульфандиил)бис{5(*S*)-[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-изопропил-5-метилциклогексилокси]-3-хлор-2(5*H*)-фуранон} (3). В трехгорлой колбе на 100 мл, снабженной магнитной мешалкой, обратным холодильником и газоподводящей трубкой для подачи аргона, к раствору 2.09 г (6.8 ммоль) фуранона **1a** в ацетоне (15 мл) при интенсивном перемешивании добавили раствор 0.29 мл (3.4 ммоль) этан-1,2-дитиола в ацетоне (5 мл), а затем по каплям раствор 0.95 мл (6.8 ммоль) триэтиламина в ацетоне (7 мл). Наблюдали постепенное образование осадка $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HCl}$. Реакционную смесь кипятили в течение 18 ч, об окончании реакции судили по данным метода спектроскопии ЯМР ^1H . Выпавший осадок соли отфильтровали, промыли холодным ацетоном. Фильтрат досуха вакуумировали, полученный коричневый маслянистый остаток перекристаллизовали из смеси гексан– CCl_4 (2:1). Выход 1.41 г (65%), бесцветные кристаллы, т.пл. 129°C, R_f 0.61, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +11.3$ (c 1.0, CHCl_3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2960, 2948, 2937, 2929, 2879, 2866 (C–H), 1782, 1718 (C=O), 1605 (C=C лакт.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.81 д [3H, CH_3 (*i*-Pr), 3J 7.0 Гц], 0.93 д [3H, CH_3 , H^{12} , 3J 6.5 Гц], 0.94 д [3H, CH_3 (*i*-Pr), 3J 7.0 Гц], 0.76–1.16 м [3H, H^7 , H^9 , H^{10}], 1.29–1.48 м [2H, H^8 , H^{11}], 1.61–1.73 м [2H, H^9 , H^{10}], 2.14–2.29 м [2H, H^7 , H^{13}], 3.41–3.52 м [2H, SCH_2], 3.53–3.66 м [3H, H^6 , SCH_2], 5.80 с [1H, H^5]. Спектр ЯМР ^{13}C { ^1H }, δ , м.д.: 16.02 [CH_3 (*i*-Pr)], 21.16,

Основные кристаллографические параметры структур **3–5**, **7** и **8** по рентгенодифракционным данным для монокристаллов

Соединение	3	4	5	7	8
Брутто-формула	$C_{30}H_{44}Cl_2O_6S_2$	$C_{30}H_{40}Cl_2O_6S_2$	$C_{31}H_{46}Cl_2O_6S_2$	$C_{30}H_{44}Cl_2O_{10}S_2$	$C_{30}H_{40}Cl_2O_{10}S_2, CHCl_3$
Молекулярная масса	635.67	631.64	649.70	699.67	815.01
Кристаллографический класс	моноклинный	моноклинный	орторомбический	моноклинный	орторомбический
Пространственная группа	$P2_1$ (но. 4)	$P2_1$ (но. 4)	$P2_12_12_1$ (но. 19)	$P2_1$ (но. 4)	$P2_12_12_1$ (но. 19)
Параметры элементарной ячейки: $a, b, c, \text{Å}$; α, β, γ , град	8.33950(10), 19.2734(2), 10.67710(10); 108.7640(10)	10.1040(4), 14.5378(7), 10.5895(4); 92.8080(10)	9.33550(10), 12.1125(2), 29.9674(3)	8.1215(5), 15.3194(12), 14.0071(11); 99.165(3)	7.8449(2), 15.5543(5), 29.9604(9)
Объем элементарной ячейки, Å^3	1624.93(3)	1553.62(11)	3388.60(7)	1720.5(2)	3655.83(19)
Z/Z'	2/1	2/1	4/1	2/1	4/1
Вычисленная плотность, г см^{-3}	1.299	1.350	1.273	1.351	1.481
Коэффициент поглощения, мм^{-1}	3.320	0.384	3.194	0.362	0.565
$F(000)$	676	668	1384	740	1696
Диапазон сбора отражений, град	4.373–76.545	1.925–30.059	2.949–76.646	1.984–30.040	1.887–30.070
Диапазон индексов	$-10 \leq h \leq 10$, $-23 \leq k \leq 23$, $-13 \leq l \leq 13$	$-14 \leq h \leq 14$, $-20 \leq k \leq 20$, $-14 \leq l \leq 14$	$-10 \leq h \leq 11$, $-15 \leq k \leq 15$, $-37 \leq l \leq 21$	$-11 \leq h \leq 11$, $-21 \leq k \leq 21$, $-19 \leq l \leq 19$	$-11 \leq h \leq 10$, $-21 \leq k \leq 21$, $-42 \leq l \leq 42$
Общее число/независимых отражений (R_{int})	26250/6561 (0.0413)	46486/9093 (0.0360)	19224/6902 (0.0485)	59361/10088 (0.0501)	59502/10703 (0.0531)
$R\sigma$	0.0343	0.0277	0.0501	0.0364	0.0433
$T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$	1.000/0.564	0.7460/0.6947	1.000/0.456	0.7460/0.6831	0.7460/0.6711
Число наблюдаемых отражений [$I > 2\sigma(I)$]	6443	8694	6559	9186	9124
Количество отражений/число констрейнов/число параметров	6561/1/367	9093/1/367	6902/0/376	10088/1/403	10703/0/439
Goof	1.069	1.034	1.070	1.028	1.033

Таблица. (продолжение).

Соединение	3	4	5	7	8
$R [I > 2\sigma(I)]$	R1 0.0306, wR2 0.0803	R1 0.0249, wR2 0.0605	R1 0.0358, wR2 0.0922	R1 0.0303, wR2 0.0682	R1 0.0381, wR2 0.0927
R (по всем отражениям)	R1 0.0310, wR2 0.0806	R1 0.0273, wR2 0.0618	R1 0.0383, wR2 0.0938	R1 0.0365, wR2 0.0707	R1 0.0511, wR2 0.0988
Параметр Флака	-0.008(9)	0.000(13)	-0.012(8)	0.017(17)	-0.021(19)
Остаточные экстремумы электронной плотности, $e\text{\AA}^{-3}$	0.246 и -0.300	0.278 и -0.151	0.280 и -0.260	0.227 и -0.359	0.715 и -0.489
CCDC	2174932	2174935	2174934	2174933	2174936

22.22 [CH_3 (*i*-Pr), C^{12}], 22.90 (C^{10}), 25.49 (C^{13}), 30.62 (2SCH_2), 31.78 (C^8), 34.00 (C^9), 42.40 (C^7), 48.21 (C^{11}), 83.69 (C^6), 102.39 (C^5), 120.20 (C^3), 152.42 (C^4), 164.71 (C^2). Масс-спектр, m/z : 657.1849 [$M + \text{Na}$] $^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{NaO}_6\text{S}_2$. $M + \text{Na}$ 657.1849.

4,4'-(Этан-1,2-диилдисульфандиил)бис[5(S)-{(1S,2R,4S)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-илокси}-3-хлор-2(5H)-фуранон] (4) синтезировали аналогично соединению **3** из фуранона **2a** (2.04 г, 6.7 ммоль), этан-1,2-дителиола (0.28 мл, 3.3 ммоль) и триэтиламина (0.93 мл, 6.7 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 19 ч. Перекристаллизация из смеси гексан- CCl_4 (1:4). Выход 1.41 г (67%), бесцветные кристаллы, т.пл. 168°C, R_f 0.65, $[\alpha]_D^{20} +58.3$ (c 1.1, CHCl_3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2990, 2963, 2942, 2885 (C-H), 1764 (C=O), 1593, 1582 (C=C лакт.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.87 с [6H, 2CH_3 (*i*-Pr)], 0.91 с (3H, CH_3 , H^{12}), 1.18–1.34 м (3H, H^8 , H^9 , H^{11}), 1.64–1.79 м (2H, H^8 или H^9 , H^{10}), 1.80–1.92 м (1H, H^8 или H^9), 2.22–2.35 м (1H, H^{11}), 3.37–3.49 м (2H, SCH_2), 3.54–3.66 м (2H, SCH_2), 3.97–4.06 м (1H, H^6), 5.82 с (1H, H^5). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ , м.д.: 14.22 (C^{12}), 18.91, 19.74 [CH_3 (*i*-Pr)], 26.79, 28.10 (C^8 , C^9), 30.54 (2SCH_2), 37.18 (C^{11}), 44.95 (C^{10}), 47.87 (C^7), 49.75 (C^{13}), 89.14 (C^6), 102.71 (C^5), 120.17 (C^3), 152.62 (C^4), 164.45 (C^2). Масс-спектр, m/z : 653.1544 [$M + \text{Na}$] $^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{NaO}_6\text{S}_2$. $M + \text{Na}$ 653.1536.

4,4'-(Пропан-1,3-диилдисульфандиил)бис[5(S)-{(1R,2S,5R)-2-изопропил-5-метилциклогексилокси}-3-хлор-2(5H)-фуранон] (5) синтезировали аналогично соединению **3** из фуранона **1a**

(1.92 г, 6.2 ммоль), пропан-1,3-дителиола (0.31 мл, 3.1 ммоль) и триэтиламина (0.87 мл, 6.2 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 16 ч. Перекристаллизация из смеси гексан- CCl_4 (3:1). Выход 1.64 г (81%), бесцветные кристаллы, т.пл. 95°C, R_f 0.59, $[\alpha]_D^{20} -0.1$ (c 1.0, CHCl_3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2970, 2958, 2928, 2876 (C-H), 1759 (C=O), 1592 (C=C лакт.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.80 д [3H, CH_3 (*i*-Pr), 3J 6.9 Гц], 0.93 д (3H, CH_3 , H^{12} , 3J 6.5 Гц), 0.94 д [3H, CH_3 (*i*-Pr), 3J 7.0 Гц], 0.77–1.15 м (3H, H^7 , H^9 , H^{10}), 1.29–1.48 м (2H, H^8 , H^{11}), 1.61–1.73 м (2H, H^9 , H^{10}), 2.14 квинтет (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 3J 7.2 Гц), 2.18–2.31 м (2H, H^7 , H^{13}), 3.36 д.т (2H, А-часть ABX_2 -системы, SCH_2 , $^2J_{\text{AB}} -13.5$, $^3J_{\text{AX}} 7.2$ Гц), 3.43 д.т (2H, В-часть ABX_2 -системы, SCH_2 , $^2J_{\text{AB}} -13.5$, $^3J_{\text{BX}} 7.2$ Гц), 3.56 д.д.д (1H, H^6 , 3J 10.7, 3J 10.7, 3J 4.4 Гц), 5.77 с (1H, H^5). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ , м.д.: 16.04 [CH_3 (*i*-Pr)], 21.17, 22.23 [CH_3 (*i*-Pr), C^{12}], 22.90 (C^{10}), 25.43 (C^{13}), 28.56 (2SCH_2), 30.97 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 31.78 (C^8), 34.03 (C^9), 42.40 (C^7), 48.21 (C^{11}), 83.66 (C^6), 102.42 (C^5), 119.42 (C^3), 153.30 (C^4), 165.02 (C^2). Масс-спектр, m/z : 671.2005 [$M + \text{Na}$] $^+$. $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{NaO}_6\text{S}_2$. $M + \text{Na}$ 671.2005.

4,4'-(Пропан-1,3-диилдисульфандиил)бис[5(S)-{(1S,2R,4S)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-илокси}-3-хлор-2(5H)-фуранон] (6) синтезировали аналогично соединению **3** из фуранона **2a** (2.52 г, 8.2 ммоль), пропан-1,3-дителиола (0.41 мл, 4.1 ммоль) и триэтиламина (1.15 мл, 8.2 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 15 ч. Полученный после вакуумирования желтый маслянистый остаток очищали методом

колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2). Основную фракцию с R_f 0.45 досуха вакуумировали, остаток перекристаллизовали из смеси гексан– CCl_4 (1:2). Выход 2.13 г (80%), бесцветное твердое вещество, т.пл. 106°C , R_f 0.64, $[\alpha]_D^{20} +49.5$ (*c* 1.2, CHCl_3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2960, 2886 (C–H), 1776 (C=O), 1593 (C=C лакт.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.87 с [6H, 2CH₃ (*i*-Pr)], 0.91 с (3H, CH₃, H¹²), 1.17–1.37 м (3H, H⁸, H⁹, H¹¹), 1.63–1.80 м (2H, H⁸ или H⁹, H¹⁰), 1.81–1.96 м (1H, H⁸ или H⁹), 2.13 квинтет (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 3J 7.2 Гц), 2.21–2.37 м (1H, H¹¹), 3.33 д.т (2H, А-часть АВХ₂-системы, SCH₂, $^2J_{\text{AB}}$ –13.1, $^3J_{\text{AX}}$ 7.2 Гц), 3.40 д.т (2H, В-часть АВХ₂-системы, SCH₂, $^2J_{\text{AB}}$ –13.1, $^3J_{\text{BX}}$ 7.2 Гц), 3.95–4.07 м (1H, H⁶), 5.81 с (1H, H⁵). Спектр ЯМР ^{13}C { ^1H }, δ , м.д.: 14.07 (C¹²), 18.82, 19.65 [CH₃ (*i*-Pr)], 26.66, 28.01 (C⁸, C⁹), 28.60 (CH₂CH₂CH₂), 30.15 (2SCH₂), 37.06 (C¹¹), 44.86 (C¹⁰), 47.72 (C⁷), 49.63 (C¹³), 88.63 (C⁶), 102.43 (C⁵), 118.94 (C³), 153.91 (C⁴), 164.64 (C²). Масс-спектр, m/z : 662.2131 [$M + \text{NH}_4$]⁺. C₃₁H₄₆Cl₂NO₆S₂. $M + \text{NH}_4$ 662.2138.

1,2-Бис[{5(S)-[(1R,2S,5R)-2-изопропил-5-метилциклогексилокси]-3-хлор-2(5H)-фуранонил}сульфонил]этан (7). В плоскодонной колбе на 100 мл, снабженной магнитной мешалкой, к раствору 0.72 г (1.1 ммоль) фуранона **3** в 15 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании прилили 1.14 мл (11.0 ммоль) 33%-ного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь перемешивали в течение 7 сут при комнатной температуре, об окончании реакции судили по данным метода спектроскопии ЯМР ^1H . Далее реакционную смесь досуха вакуумировали, остаток перекристаллизовали из смеси гексан– CHCl_3 (3:1). Выход 0.48 г (60%), бесцветные кристаллы, т.пл. 178°C , R_f 0.58, $[\alpha]_D^{20} +119.3$ (*c* 1.0, CHCl_3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2954, 2929, 2877 (C–H), 1806 (C=O), 1637 (C=C лакт.), 1355 (SO₂ асимм.), 1131 (SO₂ симм.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.82 д [3H, CH₃ (*i*-Pr), 3J 6.9 Гц], 0.94 д [3H, CH₃ (*i*-Pr), 3J 6.6 Гц], 0.95 д (3H, CH₃, H¹², 3J 6.0 Гц), 0.76–1.12 м (3H, H⁷, H⁹, H¹⁰), 1.23–1.34 м (1H, H¹¹), 1.35–1.52 м (1H, H⁸), 1.62–1.77 м (2H, H⁹, H¹⁰), 2.12 септ.д (1H, H¹³, 3J 7.0, 3J 2.5 Гц), 2.14–2.22 м (1H, H⁷), 3.58–3.80 м (5H, H⁶, SCH₂), 6.21 с (1H, H⁵). Спектр ЯМР ^{13}C { ^1H }, δ , м.д.: 15.70 [CH₃ (*i*-Pr)], 21.21, 22.19 [CH₃ (*i*-Pr), C¹²], 22.70 (C¹⁰), 25.42 (C¹³), 31.85 (C⁸), 33.73 (C⁹), 42.50 (C⁷),

48.41 (C¹¹), 48.59 (2SCH₂), 84.80 (C⁶), 101.43 (C⁵), 137.05 (C³), 146.92 (C⁴), 162.09 (C²). Масс-спектр, m/z : 721.1639 [$M + \text{Na}$]⁺. C₃₀H₄₄Cl₂NaO₁₀S₂. $M + \text{Na}$ 721.1645.

1,2-Бис[{5(S)-[(1S,2R,4S)-1,7,7-триметил-бицикло[2.2.1]гептан-2-илокси]-3-хлор-2(5H)-фуранонил}сульфонил]этан (8) синтезировали аналогично соединению **7** из фуранона **4** (0.63 г, 1.0 ммоль) и 33%-ного раствора пероксида водорода (1.00 мл, 10.0 ммоль) в 15 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали в течение 7 сут. Перекристаллизация из смеси гексан– CHCl_3 (5:1). Выход 0.50 г (72%), бесцветные кристаллы, т.пл. 129°C , R_f 0.66, $[\alpha]_D^{20} +133.1$ (*c* 1.0, CHCl_3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2989, 2960, 2891, 2881 (C–H), 1803 (C=O), 1635 (C=C лакт.), 1358 (SO₂ асимм.), 1135 (SO₂ симм.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.87, 0.88 с [6H, 2CH₃ (*i*-Pr)], 0.93 с (3H, CH₃, H¹²), 1.13–1.38 м (3H, H⁸, H⁹, H¹¹), 1.57–1.68 м (1H, H⁸ или H⁹), 1.69–1.85 м (2H, H⁸ или H⁹, H¹⁰), 2.24–2.40 м (1H, H¹¹), 3.65–3.89 м (4H, SCH₂), 4.08–4.21 м (1H, H⁶), 6.15 с (1H, H⁵). Спектр ЯМР ^{13}C { ^1H }, δ , м.д.: 13.93 (C¹²), 18.88, 19.67 [CH₃ (*i*-Pr)], 27.10, 28.13 (C⁸, C⁹), 36.70 (C¹¹), 44.89 (C¹⁰), 48.00 (C⁷), 48.65 (2SCH₂), 49.90 (C¹³), 91.65 (C⁶), 102.46 (C⁵), 137.38 (C³), 146.65 (C⁴), 162.07 (C²). Масс-спектр, m/z : 717.1327 [$M + \text{Na}$]⁺. C₃₀H₄₀Cl₂NaO₁₀S₂. $M + \text{Na}$ 717.1332.

1,3-Бис[{5(S)-[(1R,2S,5R)-2-изопропил-5-метилциклогексилокси]-3-хлор-2(5H)-фуранонил}сульфонил]пропан (9) синтезировали аналогично соединению **7** из фуранона **5** (0.65 г, 1.0 ммоль) и 33%-ного раствора пероксида водорода (1.00 мл, 10.0 ммоль) в 15 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 сут. Перекристаллизация из смеси гексан– CCl_4 (2:1). Выход 0.55 г (77%), бесцветное твердое вещество, т.пл. 142°C , R_f 0.51, $[\alpha]_D^{20} +73.6$ (*c* 1.0, CHCl_3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2964, 2953, 2929, 2910, 2877, 2855 (C–H), 1805, 1787 (C=O), 1641, 1632 (C=C лакт.), 1347, 1326 (SO₂ асимм.), 1152, 1137 (SO₂ симм.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.82 д [3H, CH₃ (*i*-Pr), 3J 6.9 Гц], 0.93 д [3H, CH₃ (*i*-Pr), 3J 6.7 Гц], 0.95 д (3H, CH₃, H¹², 3J 6.1 Гц), 0.73–1.16 м (3H, H⁷, H⁹, H¹⁰), 1.28–1.38 м (1H, H¹¹), 1.38–1.51 м (1H, H⁸), 1.63–1.75 м (2H, H⁹, H¹⁰), 2.09–2.26 м (2H, H⁷, H¹³), 2.46 квинтет (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 3J 7.2 Гц),

3.44 д.т (2H, А-часть системы АВХ₂, SCH₂, ²J_{АВ} -14.3, ³J_{АХ} 7.2 Гц), 3.56 д.т (2H, В-часть системы АВХ₂, SCH₂, ²J_{АВ} -14.3, ³J_{ВХ} 7.2 Гц), 3.72 д.д.д (1H, H⁶, ³J 10.7, ³J 10.7, ³J 4.4 Гц), 6.21 с (1H, H⁵). Спектр ЯМР ¹³C {¹H}, δ, м.д.: 14.55 (CH₂CH₂CH₂), 15.69 [CH₃ (*i*-Pr)], 21.26, 22.22 [CH₃ (*i*-Pr), C¹²], 22.72 (C¹⁰), 25.35 (C¹³), 31.81 (C⁸), 33.92 (C⁹), 42.25 (C⁷), 48.33 (C¹¹), 53.87 (2SCH₂), 84.63 (C⁶), 101.57 (C⁵), 136.12 (C³), 147.90 (C⁴), 162.49 (C²). Масс-спектр, *m/z*: 735.1796 [*M*+Na]⁺. C₃₁H₄₆Cl₂NaO₁₀S₂. *M*+Na 735.1802.

1,3-Бис{[5(S)-{1(S,2R,4S)-1,7,7-триметил-бицикло[2.2.1]гептан-2-илокси}-3-хлор-2(5H)-фуранонил]сульфонил}пропан (10) синтезировали аналогично соединению **7** из фуранона **6** (0.72 г, 1.1 ммоль) и 33%-ного раствора пероксида водорода (1.12 мл, 11.2 ммоль) в 15 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 сут. Полученный после вакуумирования бесцветный твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: этилацетат–петролейный эфир, 1:1). Основную фракцию с *R_f* 0.63 досуха вакуумировали, растирали в петролейном эфире. Выход 0.46 г (58%), бесцветное твердое вещество, т.пл. 92°C, [α]_D²⁰ +84.5 (*c* 1.0, CHCl₃). ИК спектр, ν, см⁻¹: 2985, 2959, 2936, 2916, 2883 (C–H), 1802 (C=O), 1633 (C=C лакт.), 1349 (SO₂ асимм.), 1137 (SO₂ симм.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.87, 0.88 с [6H, 2CH₃ (*i*-Pr)], 0.94 с (3H, CH₃, H¹²), 1.18–1.40 м (3H, H⁸, H⁹, H¹¹), 1.64–1.84 м (3H, H⁸, H⁹, H¹⁰), 2.24–2.39 м (1H, H¹¹), 2.50 квинтет (2H, CH₂CH₂CH₂, ³J 7.2 Гц), 3.49 д.т (2H, А-часть АВХ₂-системы, SCH₂, ²J_{АВ} -14.3, ³J_{АХ} 7.2 Гц), 3.62 д.т (2H, В-часть АВХ₂-системы, SCH₂, ²J_{АВ} -14.3, ³J_{ВХ} 7.2 Гц), 4.09–4.18 м (1H, H⁶), 6.15 с (1H, H⁵). Спектр ЯМР ¹³C {¹H}, δ, м.д.: 13.87 (C¹²), 14.76 (CH₂CH₂CH₂), 18.87, 19.66 [CH₃ (*i*-Pr)], 27.05, 28.10 (C⁸, C⁹), 36.61 (C¹¹), 44.88 (C¹⁰), 47.95 (C⁷), 49.88 (C¹³), 53.91 (2SCH₂), 91.05 (C⁶), 102.52 (C⁵), 136.17 (C³), 147.48 (C⁴), 162.50 (C²). Масс-спектр, *m/z*: 731.1484 [*M*+Na]⁺. C₃₁H₄₂Cl₂NaO₁₀S₂. *M*+Na 731.1489.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и спектрально охарактеризованы первые представители оптически активных бистиоэфиров и дисульфонов 2(5H)-фуранонового ряда. Реакции 5(S)-(l-ментилокси)- и 5(S)-(l-бор-

нилокси)-2(5H)-фуранонов с этан-1,2-дитиолом и пропан-1,3-дитиолом в присутствии основания приводят к образованию бистиоэфиров фуранона, в молекулах которых два ненасыщенных γ-лактонных фрагмента связаны посредством –S–(CH₂)_n–S– цепочки по атомам углерода C⁴. Полученные бистиоэфиры под действием избытка раствора пероксида водорода в уксусной кислоте превращаются в соответствующие хиральные дисульфоны, несущие фрагмент l-ментола или l-борнеола в 5 положении лактонного цикла.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет–2030»). Рентгеноструктурные исследования выполнены за счет государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Хабибрахманова Алсу Мунавировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7525-0133>

Герасимова Дарья Павловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9770-196X>

Исламов Даут Ринатович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5988-1012>

Латыпова Лилия Зиннуровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7838-732X>

Лодочникова Ольга Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9614-5092>

Курбангалиева Альмира Рафаэловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2436-7427>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Souza M.V.N. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2005**, 2, 139–145. doi 10.2174/1570193053544427
2. Mao B., Fañanás-Mastral M., Feringa B.L. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 10502–10566. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00151
3. Rossi R., Lessi M., Manzini C., Marianetti G., Bellina F. *Curr. Org. Chem.* **2017**, 21, 964–1018. doi 10.2174/1385272821666170111151917

4. Villamizar-Mogotocoro A.-F., León-Rojas A.-F., Urbina-González J.-M. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2020**, *17*, 922–945. doi 10.2174/1570193X17666200220130735
5. Бадовская Л.А., Посконин В.В., Тюхтенева З.И., Кожица Н.Д. *ЖОХ.* **2021**, *91*, 167–189. [Badovskaya L.A., Poskonin V.V., Tyukhteneva Z.I., Kozhina N.D. *Russ. J. Gen. Chem.* **2021**, *91*, 133–153.] doi 10.1134/S1070363221020018
6. Kumar S., Garg R., Kabra A. *World J. Pharm. Res. Technol.* **2013**, *1*, 83–94.
7. Husain A., Khan S.A., Iram F., Iqbal M.A., Asif M. *Eur. J. Med. Chem.* **2019**, *171*, 66–92. doi 10.1016/j.ejmech.2019.03.021
8. Khatri H.R., Bhattarai B., Kaplan W., Li Z.Z., Long M.J.C., Aye Y., Nagorny P. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4849–4860. doi 10.1021/jacs.8b12870
9. Singh S., Sharma P.K., Kumar N., Dudhe R. *J. Pharm. Sci.* **2011**, *2*, S51–S61.
10. Kayumov A.R., Sharafutdinov I.S., Trizna E.Y., Bogachev M.I. *New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering. Microbial Biofilms: Current Research and Future Trends*. Ed. M.K. Yadav, B.P. Singh. Amsterdam: Elsevier, **2020**, *6*, 77–89. doi 10.1016/B978-0-444-64279-0.00006-2
11. Davis D.C., Hoch D.G., Wu L., Abegg D., Martin B.S., Zhang Z.-Y., Adibekian A., Dai M. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17465–17473. doi 10.1021/jacs.8b07652
12. Xia F., Li W.-Y., Yang X.-W., Yang J., Li X., Nian Y., Xu G. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 5670–5674. doi 10.1021/acs.orglett.9b01527
13. Trost B.M., Gnanamani E., Kalnmals C.A., Hung C.-I. “Joey”, Tracy J.S. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1489–1493. doi 10.1021/jacs.8b13367
14. Sharafutdinov I.S., Trizna E.Y., Baydamshina D.R., Ryzhikova M.N., Sibgatullina R.R., Khabibrakhmanova A.M., Latypova L.Z., Kurbangalieva A.R., Rozhina E.V., Klinger-Stobel M., Fakhrullin R.F., Pletz M.W., Bogachev M.I., Kayumov A.R., Makarewicz O. *Front. Microbiol.* **2017**, *8*, 2246. doi 10.3389/fmicb.2017.02246
15. Yang K., Yang J.-Q., Luo S.-H., Mei W.-J., Lin J.-Y., Zhan J.-Q., Wang Z.-Y. *Bioorg. Chem.* **2021**, *107*, 104518. doi 10.1016/j.bioorg.2020.104518
16. Прилежаева Е.Н. *Усп. хим.* **2000**, *69*, 403–446. [Prilezhaeva E.N. *Russ. Chem. Rev.* **2000**, *69*, 367–408.]
17. Trost B.M., Kalnmals C.A. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11193–11213. doi 10.1002/chem.201902019
18. Wang Z., Zhang Z., Zhao W., Sivaguru P., Zanoni G., Wang Y., Anderson E.A., Bi X. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5244. doi 10.1038/s41467-021-25593-5
19. Ahmad I., Shagufta. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2015**, *7*, 19–27.
20. Kurbangalieva A.R., Devyatova N.F., Bogdanov A.V., Berdnikov E.A., Mannafov T.G., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Chmutova G.A. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2007**, *182*, 607–630. doi 10.1080/10426500601015989
21. Девятова Н.Ф., Косолапова Л.С., Курбангалиева А.Р., Бердников Е.А., Лодочникова О.А., Литвинов И.А., Чмутова Г.А. *ЖОХ.* **2008**, *44*, 1237–1244. [Devyatova N.F., Kosolapova L.S., Kurbangalieva A.R., Berdnikov E.A., Lodochnikova O.A., Litvinov I.A., Chmutova G.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 1225–1232.] doi 10.1134/S1070428008080204
22. Курбангалиева А.Р., Девятова Н.Ф., Косолапова Л.С., Лодочникова О.А., Бердников Е.А., Литвинов И.А., Чмутова Г.А. *Изв. АН. Сер. хим.* **2009**, *58*, 126–133. [Kurbangalieva A.R., Devyatova N.F., Kosolapova L.S., Lodochnikova O.A., Berdnikov E.A., Litvinov I.A., Chmutova G.A. *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 126–133.] doi 10.1007/s11172-009-0019-1
23. Kurbangalieva A.R., Lodochnikova O.A., Devyatova N.F., Berdnikov E.A., Gnezdilov O.I., Litvinov I.A., Chmutova G.A. *Tetrahedron.* **2010**, *66*, 9945–9953. doi 10.1016/j.tet.2010.10.047
24. Хоанг Т.Л., Курбангалиева А.Р., Ежова А.С., Бердников Е.А., Чмутова Г.А. *Бутлеров. Сообщ.* **2015**, *42*, 33–40. [Hoang T.L., Kurbangalieva A.R., Yezhova A.S., Berdnikov E.A., Chmutova G.A. *Butlerov Commun.* **2015**, *42*, 33–40.]
25. Хоанг Т.Л., Курбангалиева А.Р., Ежова А.С., Лодочникова О.А., Чмутова Г.А. *Бутлеров. Сообщ.* **2016**, *45*, 52–58. [Hoang T.L., Kurbangalieva A.R., Yezhova A.S., Lodochnikova O.A., Chmutova G.A. *Butlerov Commun.* **2016**, *45*, 52–58.]
26. Курбангалиева А.Р., Хоанг Л.Т., Лодочникова О.А., Кузьмичева М.Ю., Прадипта А.Р., Танака К., Чмутова Г.А. *Изв. АН. Сер. хим.* **2016**, *65*, 1278–1284. [Kurbangalieva A.R., Hoang L.T., Lodochnikova O.A., Kuzmicheva M.Yu., Pradipta A.R., Tanaka K., Chmutova G.A. *Russ. Chem. Bull.* **2016**, *65*, 1278–1284.] doi 10.1007/s11172-016-1448-2
27. Девятова Н.Ф., Курбангалиева А.Р., Янилкин В.В., Чмутова Г.А. *Изв. АН. Сер. хим.* **2009**, *58*, 889–899. [Devyatova N.F., Kurbangalieva A.R., Yanilkin V.V., Chmutova G.A. *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 908–919.] doi 10.1007/s11172-009-0114-3
28. Латыпова Л.З., Сайгитбаталова Е.Ш., Чулакова Д.Р., Лодочникова О.А., Курбангалиева А.Р., Бердни-

- ков Е.А., Чмутова Г.А. *ЖОрХ*. **2014**, *50*, 532–545. [Latypova L.Z., Saigitbatalova, E. Sh., Chulakova D.R., Lodochnikova O.A., Kurbangalieva A.R., Berdnikov E.A., Chmutova G.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 521–534.] doi 10.1134/S1070428014040149
29. Латыпова Л.З., Сайгитбатов Е.Ш., Курбангалиева А.Р., Лодочникова О.А., Чмутова Г.А. *Бутлеров. Сообщ.* **2016**, *46*, 89–96. [Latypova L.Z., Saigitbatalova E.S., Kurbangalieva A.R., Lodochnikova O.A., Chmutova G.A. *Butlerov Commun.* **2016**, *46*, 89–96.]
30. Fenske D., Merzweiler K. *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 879–883. doi 10.1515/znb-1989-0803
31. Chen Q.H., Huang B. *Chin. Chem. Lett.* **1993**, *4*, 675–678.
32. Sharafutdinov I.S., Pavlova A.S., Khabibrakhmanova A.M., Faizova R.G., Kurbangalieva A.R., Tanaka K., Trizna E.Y., Baidamshina D.R., Bogachev M.I., Kayumov A.R. *New Microbiol.* **2019**, *42*, 29–36.
33. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. A.* **2015**, *71*, 3–8. doi: 10.1107/S2053273314026370
34. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. C.* **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053229614024218
35. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341. doi 10.1107/S0021889808042726
36. Spek A.L. *Acta Crystallogr., Sect. D.* **2009**, *65*, 148–155. doi 10.1107/S090744490804362X
37. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика: Физико-химические свойства, методика, библиография*. М.: Мир, **1976**. [Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's companion: A handbook of practical data, techniques, and references*. New York: Wiley, **1973**.]

Optically Active Bisthioethers and Disulfones Based on 2(5*H*)-Furanone and Dithiols: Synthesis and Structure

A. M. Khabibrakhmanova^a, E. S. Rabbanieva^a, D. P. Gerasimova^b, D. R. Islamov^c,
L. Z. Latypova^{a, c}, O. A. Lodochnikova^{a, b}, and A. R. Kurbangalieva^{a, *}

^a Kazan (Volga Region) Federal University, ul. Kremlyovskaya, 18, Kazan, 420008 Russia

^b Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, ul. Akademika Arbuzova, 8, Kazan, 420088 Russia

^c Federal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, ul. Lobachevskogo, 2/31, Kazan, 420008 Russia

*e-mail: akurbang@kpfu.ru

Received June 7, 2022; revised June 22, 2022; accepted June 23, 2022

The methods for the synthesis of novel optically active bisthioethers and disulfones of the 2(5*H*)-furanone series were developed. Bisthioethers, in the molecules of which the dithiol fragment links two γ -lactone cycles at the C⁴ carbon atoms, were obtained under the interaction of 5(*S*)-(1-menthyloxy)- and 5(*S*)-(1-bornyloxy)-2(5*H*)-furanones with ethane-1,2-dithiol and propane-1,3-dithiol in the presence of triethylamine. Chiral disulfones with a fragment of monoterpene alcohols in the 5 position of the γ -lactone ring were isolated from the oxidation reactions of the dithio derivatives of furanone with hydrogen peroxide in acetic acid. The structure of five new sulfur-containing derivatives of furanone was characterized by single crystal X-ray diffraction.

Keywords: 2(5*H*)-furanones, lactones, thiylation, ethane-1,2-dithiol, propane-1,3-dithiol, bisthioethers, disulfones, X-ray analysis