

УДК 547.712.22'732'78

**А. Г. Макаренко, П. И. Пархоменко, М. В. Рыбакова,  
А. Б. Роженко, А. А. Григорьев**

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ  
N-АЛКИЛ(АРИЛ)ДИТИОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ  
С 3,4-ДИЗАМЕЩЕННЫМИ 2-ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДАМИ**

Изучено взаимодействие солей N-алкил(арил)дитиокарбаминных кислот с 4-бром-3-метил-2-тиолен-1,1-диоксидом и 4-бром-3-хлор-2-тиолен-1,1-диоксидом. Найдено, что в обоих случаях образуются производные 2-тионтиазолидина. Синтезированы производные новой гетероциклической системы 6,7-дигидротиено[3,4-d]тиазолидин-2-тион-5,5-диоксида.

© А. Г. Макаренко, П. И. Пархоменко, М. В. Рыбакова, А. Б. Роженко, А. А. Григорьев, 1994

ISSN 0041-6045. УКР. ХИМ. ЖУРН. 1994. Т. 60, № 8

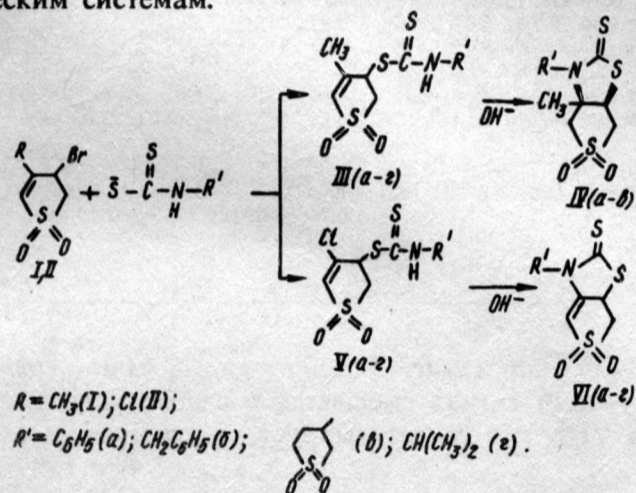
588

При взаимодействии солей N-алкил(арил)дитиокарбаминовых кислот с 4-хлор(бром)-2-тиолен-1,1-диоксидом образуются *цис*-пергидротиено[3,4-*d*]тиазол-2-тион-5,5-диоксиды [1]. Было отмечено, что в случае, если дитиокарбаматы содержат объемные заместители, наряду или вместо бицикла образуется ди-3-тиоленил-1,1-диоксидсульфид—продукт разложения промежуточно образующихся тиоэфиров.

С учетом стерических и электронных факторов представлялось интересным исследовать взаимодействие солей N-замещенных дитиокарбаминовых кислот с сульфонами, содержащими заместители при двойной углерод-углеродной связи. В качестве исходных веществ были использованы 4-бром-3-метил-2-тиолен-1,1-диоксид (I) и 4-бром-3-хлор-2-тиолен-1,1-диоксид (II).

Нами установлено, что сульфен I реагирует с солями N-алкил(арил)дитиокарбаминовых кислот с образованием производных 2-тионтиазолидина (IV а—в). В том случае, если R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, реакция останавливается на стадии образования тиоэфира III г, устойчивого при комнатной температуре (рН 8—9) и не изменяющегося при длительном хранении. Сульфен III г является представителем ранее не описанных в литературе N-органил-S-(2-тиолен-4-ил-1,1-диоксид)дитиокарбаматов.

Соединениям V а—в приписана *цис*-конфигурация на основании данных [1, 2], свидетельствующих о том, что внутримолекулярная циклизация 4-замещенных 2-тиолен-1,1-диоксидов приводит к менее напряженным *цис*-бициклическим системам.



При взаимодействии сульфена II с солями N-алкил(арил)дитиокарбаминовых кислот образуются производные новой гетероциклической системы N-алкил(арил)-6,7-дигидротиено[3,4-*d*]тиазолидин-2-тион-5,5-диоксиды VI а—г. Реакция, вероятно, идет через стадию образования промежуточного тиоэфира V, который в основной среде циклизуется по механизму нуклеофильного замещения подвижного атома хлора [3].

Наряду с описанными выше соединениями из реакционной среды выделены полимерные продукты неустановленного строения. Их образование мы объясняем элиминированием бромистого водорода от сульфенов I и II и дальнейшей полимеризацией неустойчивых тиофендиоксидов [4].

Вещества III г, IV а—в, VI а—г — бесцветные либо слегка окрашенные в желтый цвет соединения. Их строение подтверждено ЯМР- и ИК-спектроскопией (см. таблицу). Для соединений VI а—г наблюдается известная для енаминов закономерность: чем менее сопряжена двойная углерод-углеродная связь со свободной парой электронов при азоте, тем в более сильном поле находится сигнал  $\beta$ -винильного протона [5]. В случае соединения VI а свободная пара электронов при азоте находится в сопряжении с  $\pi$ -электронами бензольного кольца и, очевидно, лишь незначительно взаимодействует с двойной углерод-углеродной связью

## Спектральные характеристики соединений

Соединение	ИК, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	ПМР и ЯМР $^{13}\text{C}$ , $\sigma$ , м. д.
III г	3260 (N-H); 3050 (C-H); 1620 (C=C); 1290, 1095 ( $\text{SO}_2$ ); 1220, 980 (C-S); 1375 ( $\text{CH}_3$ )	1.19—1.23 (д. м, 6H); 1.98 (с, 3H); 3.20—3.24 (д. д, 1H); 3.77—3.88 (д. д, 1H); 4.57—4.67 (м, 1H); 5.37—5.43 (д. д, 1H); 6.64 (с, 1H); 9.27 (ш. с, 1H)
IV а	1325, 1140 ( $\text{SO}_2$ ); 1245, 1050 (C-S); 1385 ( $\text{CH}_3$ ); 1480 ( $\text{CH}_2$ )	1.75 (с, 3H); 3.22—3.25 (д, 1H); 3.56—3.66 (м, 2H); 3.85—3.97 (м, 1H); 4.50—4.57 (д. д, 1H); 7.25—7.55 (м, 5H)
IV б	1325, 1140 ( $\text{SO}_2$ ); 1200, 1005 (C-S); 1360 ( $\text{CH}_3$ ); 1460 ( $\text{CH}_2$ )	1.56 (с, 3H); 3.29—3.83 (м, 4H); 4.25—4.35 (д. д, 1H); 4.95—5.24 (д. д, 2H); 7.15—7.45 (м, 5H)
IV в*	1300, 1120 ( $\text{SO}_2$ ); 1220, 1000 (C-S); 1390 ( $\text{CH}_3$ ); 1450 ( $\text{CH}_2$ )	1.61—1.66 (д. с, 3H); 3.15—4.6 (м, 12H); $^{13}\text{C}$ : 25.10—25.13 (CH); 23.89—24.87 ( $\text{CH}_2$ ); 47.21—47.31 (CH); 47.7—48.17 ( $\text{CH}_2$ ); 51.11—51.14 ( $\text{CH}_2$ ); 52.77—52.89 (CH); 56.22—56.30 ( $\text{CH}_2$ ); 56.40—56.42 ( $\text{CH}_2$ ); 79.52—79.57 ( $-\text{C}\equiv$ ); 193.34—193.42 (C-S)
VI а	3090 (C-H); 1630 (C=C); 1310, 1150 ( $\text{SO}_2$ ); 1275 (C-S)	3.62—3.73 (д. д, 1H); 3.89—3.99 (д. д, 1H); 5.64—5.73 (м, 1H); 5.99—6.01 (д, 1H, $J=2.6$ Гц); 7.45—7.55 (м, 5H)
VI б	3100 (C-H); 1630 (C=C); 1310 <sup>*</sup> 1130 ( $\text{SO}_2$ ); 1280 (C-S)	3.54—3.55 (д. д, 1H); 3.83 (д. д, 1H); 4.93—5.08, 5.62—5.54 (д. д, 2H); 5.46—5.52 (м, 1H); 6.55—6.57 (д, 1H, $J=3.0$ Гц); 7.2—7.5 (м, 5H)
VI в*	3080 (C-H); 1620 (C=C); 1310 <sup>*</sup> 1120 ( $\text{SO}_2$ ); 1280 (C-S)	3.21—3.99 (м, 8H); 5.39—5.54 (м, 1H); 5.71—5.35 (м, 1H); 7.00—7.04 (д, 1H, $J=2.6$ Гц)
VI г	3090 (C-C); 1630 (C-C); 1320 <sup>*</sup> 1150 ( $\text{SO}_2$ ); 1280 (C-S)	1.30—1.34 (д, 3H); 1.48—1.46 (д, 3H); 3.43—3.53 (д. д, 1H); 3.80—3.89 (д. д, 1H); 5.20—5.39 (м, 2H); 6.77—6.78 (д, 1H, $J=2.6$ Гц)

\* Смесь диастереомеров.

сульфона (химический сдвиг протона при  $\text{C}_4$  6.00 м. д.). В соединениях VI б—г отмеченный сигнал смещается в слабое поле, достигая значения 7.02 м. д. для VI в, что свидетельствует об увеличении рассматриваемого сопряжения.

ИК-спектры веществ сняты на спектрофотометре "Specord-80M" в таблетках KBr, спектры ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$  — на спектрометре "Gemini-200" с рабочей частотой 200 МГц в растворе дейтероацетона с использованием TMS в качестве внутреннего стандарта.

Калий *N*-алкил(арил)дитиокарбаматы. Перемешивали 2 ч при комнатной температуре 0.03 моль соответствующего амина, 2.28 г (0.03 моль) сероуглерода и 1.68 г (0.03 моль) гидроксида калия в 25 мл водно-диоксанового раствора (1:1). Объем раствора доводили до 75 мл 2-пропанолом и использовали для дальнейших превращений.

*N*-Алкил(арил)цис-пергидропиено [3,4-*d*]тиазол-8-метил-2-тион-5,5-диоксиды (VI а—г). Отбирали 14 мл раствора, содержащего 0.005 моль соответствующего калий *N*-алкил(арил)дитиокарбамата, разбавляли 14 мл 2-пропанола и добавляли раствор 1.05 г (0.005 моль) 4-бром-3-метил-2-тиолен-1,1-диоксида в минимальном количестве диоксана. Перемешивали 30 мин, осадок отфильтровывали и промывали на фильтре раствором 2-пропанол — диоксан (2:1). Получали практически чистые вещества.

Соединение IV а: выход 48 %, т. пл. 187—189 °С. Найдено, %: S 32.23.  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_3$ . Вычислено, %: S 32.12.

Соединение IV б: выход 92 %, т. пл. 169—171 °С. Найдено, %: S 30.57.  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}_3$ . Вычислено, %: S 30.68.

Соединение IV в: выход 67 %, т. пл. 250—252 °С. Найдено, %: S 37.31.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}_4$ . Вычислено, %: S 37.56.

*N*-2-Пропил-*S*-(3-метил-2-тиолен-4-ил-1,1-диоксид)дитиокарбамат (III г). Получен аналогично по изложенной выше методике. Выход 33.5 %, т. пл. 187—189 °С. Найдено, %: S 36.34.  $C_9H_{13}NO_2S_3$ . Вычислено, %: S 36.23.

*N*-Алкил(арил)-6,7-дигидротієно[3,4-*d*]тіазолідин-2-тіон-5,5-діоксиди (VI а—г). Отбирали 14 мл раствора, содержащего 0.005 моль соответствующего калий N-алкил(арил)дитиокарбамата, разбавляли 14 мл 2-пропанола и добавляли раствор 1.16 г (0.005 моль) 4-бром-3-хлор-2-тиолен-1,1-диоксида в минимальном количестве диоксана. Перемешивали 10 мин, затем добавляли 0.5 г (0.006 моль)  $NaHCO_3$  и по истечении 3 мин 20 мл воды. Перемешивали 30 мин, осадок отфильтровывали и промывали на фильтре смесью 2-пропанол—диоксан (2:1). Продукт высушивали на воздухе, растворяли в ДМФА и осаждали водой.

Соединение VI а: выход 24 %, т. пл. 240—242 °С. Найдено, %: S 34.18.  $C_{11}H_9NO_2S_3$ . Вычислено, %: S 33.94.

Соединение VI б: выход 74 %, т. пл. 258—260 °С. Найдено, %: S 32.37.  $C_{12}H_{11}NO_2S_3$ . Вычислено, %: S 32.34.

Соединение VI в: выход 58 %, т. пл. 230—231 °С. Найдено, %: S 39.23.  $C_9H_{11}NO_4S_4$ . Вычислено, %: S 39.41.

Соединение VI г: выход 41 %, т. пл. 208—209 °С. Найдено, %: S 38.48.  $C_8H_{11}NO_2S_3$ . Вычислено, %: S 38.57.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено взаємодію солей N-алкіл(арил)дитіокарбамінових кислот з 4-бром-3-метил-2-тіолен-1,1-діоксидом. Знайдено, що в обох випадках утворюються похідні 2-тіонтіазолідину. Синтезовані похідні нової гетероциклічної системи 6,7-дигідротієно[3,4-*d*]тіазолідин-2-тіон-5,5-діоксиду.

**SUMMARY.** Interaction of salts of N-alkyl(aryl)dithiocarbamine acids with 4-bromine-3-methyl-2-thiolen-1,1-dioxide and 4-bromine-3-chlorine-2-thiolen-1,1-dioxide are studied. It is found that the derivatives of 2-thionthiazolidine are formed in both cases. Derivatives of new heterocyclic system 6,7-dihydrothyne [3,4-*d*]thiazolidine-2-thion-5,5-dioxide has been synthesized.

1. Безменова Т. Э., Хаскин Г. И., Слуцкий В. И. и др. // Химия гетероцикл. соединений. -1981. -№ 7. -С. 907-912.
2. Хаскин Г. И., Роженко А. Б., Хильневская Е. Г., Безменова Т. Э. // Там же. -1988. -№ 10. -С. 1420-1423.
3. Безуглый Ю. В., Тухарь А. А., Безменова Т. Э. и др. // Там же. -№ 1. -С. 36-39.
4. Пархоменко П. И. // Укр. хим. журн. -1983. -№ 1. -С. 71-74.
5. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. -Т. 3. Азотсодержащие соединения. -М.: Химия, 1982.

Ин-т биоорганической химии и нефтехимии  
НАН Украины, Киев

Поступила 13.05.93