

ЗД-24

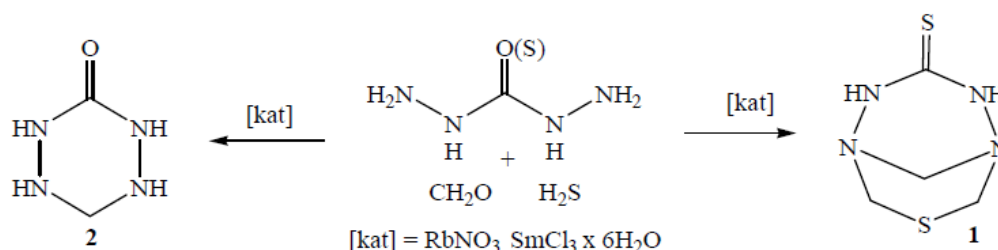
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЦИКЛОТИОМЕТИЛИРОВАНИЕ (ТИО)КАРБАМИДОВ

Г. А. Ахметшина¹, Р. Р. Хайруллина², А. Г. Ибрагимов², Л. Р. Якупова¹¹Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,
450008, Россия, г. Уфа, ул. Октябрьской Революции, 3а, к. 2²Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, 450075, Россия, Республика Башкортостан,
г. Уфа, пр. Октября, 141

E-mail: aga.guzel456@gmail.com

В продолжение работ [1–3] по синтезу N,S-гетероциклов с (тио)амидными фрагментами в работе рассмотрены реакции каталитического циклотииометилирования (тио)карбогидразидов с CH_2O и H_2S , а также кристаллогидратом $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Нами показано, что реакция тиокарбогидразида с формальдегидом и H_2S при соотношении тиокарбогидрид: $\text{CH}_2\text{O} : \text{H}_2\text{S} : [\text{kat}] = 10:40:20:2$, 70°C , $\text{EtOH}-\text{CHCl}_3 = 2 : 1$, 8 ч проходит с образованием 7-тиа-1,2,4,5-тетраазабицикло[3.3.1]нонан-3-тиона (**1**) с выходом 60% в присутствии 20 мол% RbNO_3 и 55% в случае $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Карбогидрид вступает в реакцию с образованием 1,2,4,5-тетраазиан-3-она (**2**) с выходом 50%.



При соотношении (тио)карбогидрид: $\text{CH}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{RbNO}_3 = 10:40:20:2$ (40°C , растворитель EtOH , 8ч) циклотииометилирование тиокарбогидразида приводит к образованию бицикла **1** с выходом 77%, тогда как карбогидрид не вступает в реакцию. Без катализатора реакция не проходит.

Структуры соединений **1** и **2** надежно доказаны с привлечением физико-химических методов анализа. Для соединения **1** получены кристаллы из $\text{DMSO}-d_6$ и проведено рентгеноструктурное исследование.

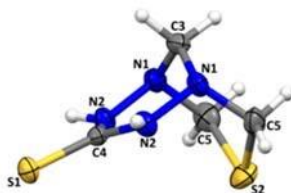


Рисунок 1. Структура молекулы 7-тиа-1,2,4,5-тетраазабицикло[3.3.1]нонан-3-тиона **1** (тепловые эллипсоиды представлены с 50%-ной вероятностью).

Библиографический список

1. Akhmetova V.R., Khabibullina G.R., Rakhimova E.B., Vagapov R.V., Khairullina R.R., Niatshina Z.T., Murzakova N.N., *Mol. Divers.*, 2010, 14, 463. doi 10.1007/s11030-010-9248-3
2. Akhmetova V.R., Khairullina R.R., Bushmarinov I.S., Tyumkina T.V., Janibin V.M., *Arkivoc*, 2011, 8, 149. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0012.811>
3. Khairullina R.R., Geniyatova A.R., Tyumkina T.V., Karamzina D.S., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M., *Tetrahedron*, 2017, 73, 7079. doi 10.1016/j.tet.2017.10.068