

А. В. Колобов¹, Е. А. Меркулова¹,
 О. А. Беляева¹, В. Г. Ненайденко²,
 К. Л. Овчинников¹

¹Ярославский государственный технический университет,
 150023, г. Россия, г. Ярославль, Московский пр., 88,
 kolobovav@ystu.ru,

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
 119992, Россия, г. Москва, Ленинские горы, 1

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ РЯДА 3,4-ДИГИДРО-2H-ТИОПИРАНА

Ключевые слова: тиопиран, реагент Лавессона, лактоны, домино-реакции.

В продолжение работ по синтезу вицинальных дикарбоновых кислот и их превращениям [1] нами был разработан one-pot способ получения производных 3,4-дигидро-2H-тиопирана [2, 3], заключающийся в реакции Дильса-Альдера между генерируемыми *in situ* серосодержащими α,β -ненасыщенными кетонами и разнообразными диенофилами (производными малеиновой, итаконовой, 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислот и др.). Обнаружено, что использование в качестве последних непредельных кислот, наряду с образованием тиопиранового цикла, приводит к образованию лактонов, тиолактонов и ангидридов (см. схему 1).

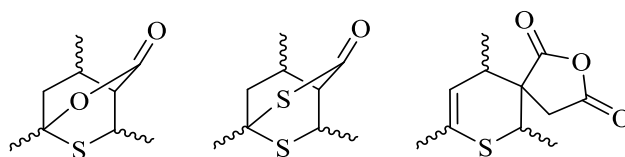


Схема 1

На примере взаимодействия дибензальацетона и других соединений, содержащих фрагмент 1,4-пентадиен-3-она, с производными вицинальных дикарбоновых кислот нами продемонстрирован первый пример трёхстадийной домино-реакции, включающей в себя стадии тионирования, гетеро- (HAD) и карбо- (CAD) реакции Дильса-Альдера с высокими выходами тетрациклических продуктов (схема 2). Показано, что введение менее активных диенофилов (стирола, норборнена) приводит к выделению только аддуктов первой реакции (HAD) с системой сопряженных кратных связей.

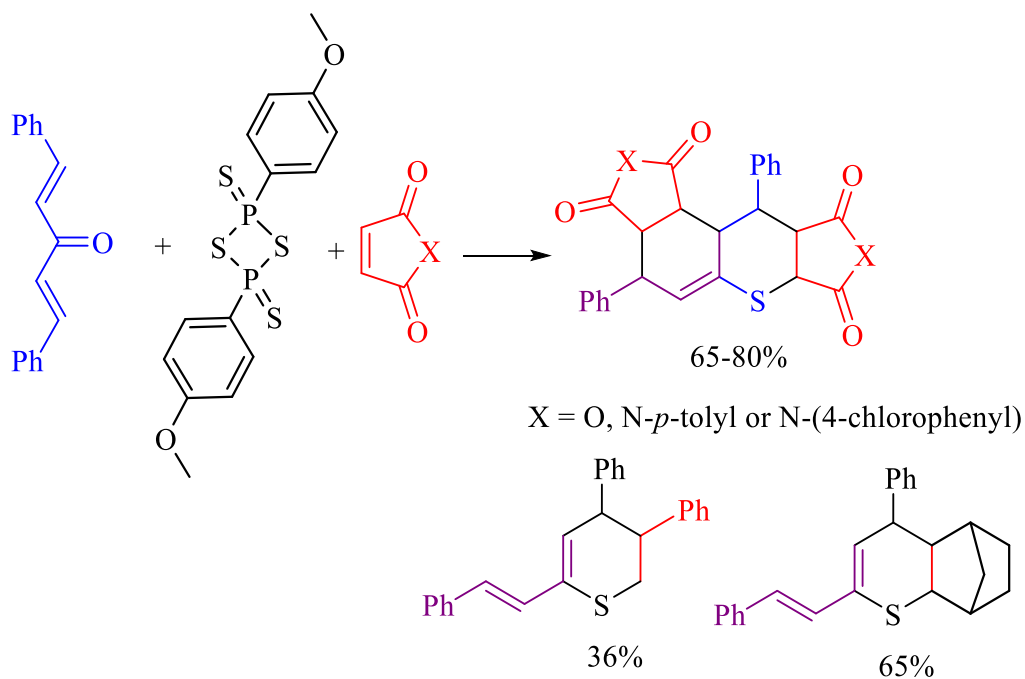


Схема 2

Кроме того, получены некоторые продукты дальнейшей модификации синтезированных веществ. Так, было обнаружено, что галогенирование тиопиранов сопровождается элиминированием галогенводорода с сохранением двойной связи в тиопирановом цикле (см. схему 3). Тогда как при повышенной температуре происходят дальнейшие превращения продуктов элиминирования с образованием 4*H*-тиопирана.

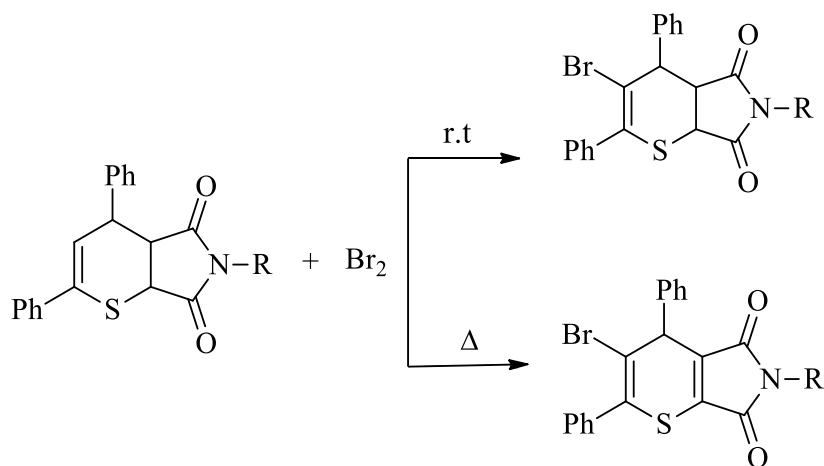


Схема 3

Список литературы

1. Kolobov A. V., Kofanov E. R. // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. P. 157.
2. Merkulova E. A., Kolobov A. V., Ovchinnikov K. L. // Russ. Chem. Bull. 2019. Vol. 3. P. 606.
3. Меркулова Е. А., Колобов А. В., Овчинников К. Л. // Патент № 2018/2670977 (26 October 2019).