

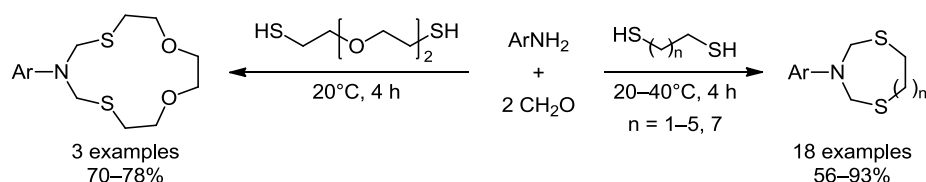
## Синтез дитиаза- и диоксадитиазациклоалканов циклотиметилированием ариламинов формальдегидом и $\alpha,\omega$ -дитиолами

Гузель Р. Хабибуллина<sup>1\*</sup>, Екатерина С. Федотова<sup>1</sup>, Екатерина С. Мещерякова<sup>1</sup>, Татьяна М. Буслаева<sup>2</sup>, Внира Р. Ахметова<sup>1</sup>, Асхат Г. Ибрагимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимии и катализа РАН, пр. Октября, 141, Уфа 450075, Россия; e-mail: khabibguzel@gmail.com

<sup>2</sup> Институт тонких химических технологий Московского технологического университета, пр. Вернадского, 78, Москва 119454, Россия; e-mail: buslaevatm@mail.ru

Поступило 10.06.2016  
Принято 21.08.2016



Трехкомпонентным циклотиметилированием ариламинов формальдегидом и  $\alpha,\omega$ -дитиолами синтезированы новые производные 1,5,3-дитиазепанов и макрогетероциклов. Статическим методом изучены сорбционные свойства 3-фенил-1,5,3-дитиазепана и 6-фенил-1,11-диокса-4,8-дитиа-6-азациклотридекана применительно к извлечению ионов Ag(I) и Pd(II) из азотно-кислых растворов при комнатной температуре.

**Ключевые слова:** ариламины, 1,5,3-дитиазепаны, катализ, макрогетероциклы, многокомпонентная реакция, сорбция серебра(I) и палладия(II), циклотиметилирование.

Многокомпонентные<sup>1,2</sup> и домино-реакции<sup>3</sup> широко применяются в органическом синтезе, поскольку они отвечают основным требованиям зеленой химии,<sup>4</sup> позволяя сокращать количество технологических стадий и отходов.

К многокомпонентным относится реакция циклотиметилирования аминов формальдегидом и  $\text{H}_2\text{S}$  в воде,<sup>5,6</sup> позволяющая конструировать 1,3,5-дитиазинаны,<sup>7</sup> 1,3,5-тиадиазинаны,<sup>8</sup> а в случае бифункциональных аминов – аннелированные и макроциклические гетероциклы.<sup>9,10</sup> Гетероциклы, полученные вышеописанными методами, обладают фунгицидной<sup>11</sup> и противовоспалительной активностью,<sup>12</sup> среди них известны лекарственные препараты,<sup>13</sup> инсектициды (бупрофезин), гербициды и бактерициды. Кроме того, их используют в качестве комплексов с переходными металлами.<sup>14</sup>

Дитиазациклоалканы, в частности 1,5,3-дитиазинаны и 1,5,3-дитиазепаны, обладают высокой сорбционной способностью по отношению к иридию(III), иридию(IV),<sup>15</sup> платине(II) и платине(IV),<sup>16</sup> палладию(II)<sup>17</sup> из солянокислых и хлоридных растворов, а также к серебру(I) и ртути(II) из азотнокислых растворов.<sup>18</sup>

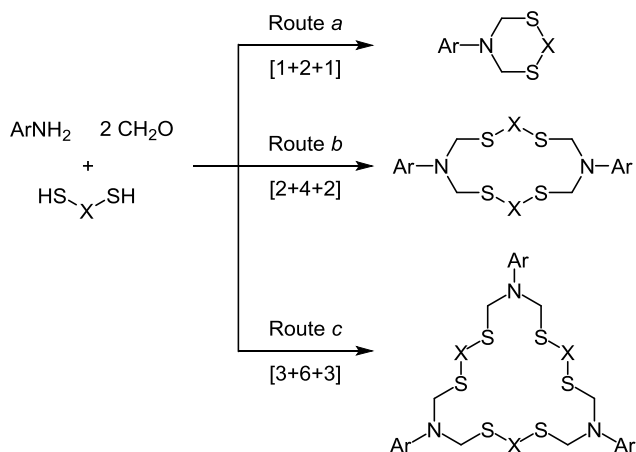
Целью настоящей работы является синтез новых производных дитиаза- и диоксадитиазациклоалканов многокомпонентным циклотиметилированием ариламинов с помощью формальдегида и  $\alpha,\omega$ -дитиолов, изучение закономерностей протекания этих реакций, а также сорбционной способности полученных соединений.

Недавно на примере аминспиртов<sup>19</sup> и гидразидов карбоновых кислот<sup>20</sup> показано, что в зависимости от структуры исходных  $\alpha,\omega$ -дитиолов трехкомпонентное циклотиметилирование осуществляется по схеме  $[n+2n+n]$ -циклоконденсации, а реакция анилинов с 1,2-этан- и 1,3-пропандитиолами в присутствии комплексов Sm и Co проходит по типу  $[1+2+1]$ -циклоконденсации.<sup>21</sup>

Для расширения границ использования данных реакций и синтеза новых классов дитиазациклоалканов нами изучена реакция ариламинов с формальдегидом и  $\alpha,\omega$ -дитиолами. Данная реакция может проходить по нескольким направлениям (схема 1): путь *a* – межмолекулярная циклоконденсация аминов с образованием двух связей C–N и двух связей C–S с участием

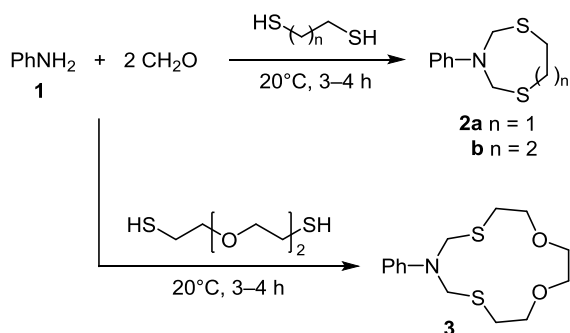
одной молекулы амина, двух молекул  $\text{CH}_2\text{O}$  и одной молекулы дитиола по схеме [1+2+1]; путь *b* – межмолекулярная [2+4+2]-циклоконденсация двух молекул амина, четырех молекул  $\text{CH}_2\text{O}$  и двух молекул дитиола с образованием гетероцепных N,S-макрогетероциклов; путь *c* – межмолекулярная [3+6+3]-циклоконденсация.

Схема 1



Циклотиометилирование анилина (**1**) формальдегидом и 1,2-этандитиолом при молярном соотношении исходных реагентов 1:2:1 и температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$  без использования растворителей эффективно проходит за 3 ч с образованием 3-фенил-1,5,3-дитиазепана (**2a**) с выходом 77% (схема 2). В аналогичных условиях (без использования растворителя) 1,3-пропандитиол и 3,6-диокса-1,8-октандитиол в многокомпонентной реакции с анилином (**1**) и  $\text{CH}_2\text{O}$  образуют 3-фенил-1,5,3-дитиазокан (**2b**) и 6-фенил-1,11-диокса-4,8-дитиазоб-азациклотридекан (**3**) с выходами 73 и 70% соответственно. Таким образом, многокомпонентное циклотиометилирование анилина (**1**) формальдегидом и 1,2-этан-, 1,3-пропандитиолом или 3,6-диокса-1,8-октандитиолом без использования растворителей реализуется по пути *a* с образованием продуктов [1+2+1]-циклоконденсации. Следует добавить, что в отличие от ариламинов аминоспирты с  $\text{CH}_2\text{O}$  и 1,3-пропан- или 1,4-бутандитиолом реагируют по пути *b*, а с 4,4'-димеркаптодифенилоксидом – по пути *c*.<sup>19</sup>

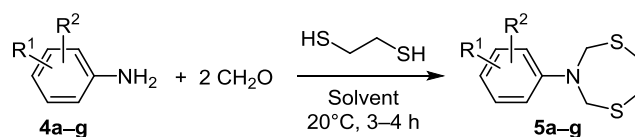
Схема 2



Разработанный одnoreакторный синтез позволяет получить дитиазациклоалканы **2a,b**, **3** с достаточно высокими выходами без использования растворителей и катализаторов, что является благоприятным с точки зрения зеленой химии. К тому же в качестве побочного продукта образуется только вода.

Известно, что нитропроизводные бензокраун-эфиров проявляют высокую селективность при экстракции палладия(II) из солянокислых растворов.<sup>22</sup> Руководствуясь этими данными, а также с целью расширения прикладных аспектов применения дитиазациклоалканов был осуществлен синтез нитропроизводных дитиазациклоалканов с различными функциональными заместителями в ароматическом цикле. Экспериментально установлено, что нитрозамещенные ариламины **4a–g** легко подвергаются межмолекулярной [1+2+1]-циклоконденсации с участием  $\text{CH}_2\text{O}$  и 1,2-этандитиола с образованием 1,5,3-дитиазепанов **5a–g** с выходами 74–93% (схема 3). Учитывая растворимость исходных ариламинов, синтез соединений **5a–e** проводили в этилацетате, соединения **5f** – в хлороформе, соединения **5g** – в ацетоне.

Схема 3



**4, 5 a**  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = 2\text{-NO}_2$  (86%); **b**  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = 3\text{-NO}_2$  (78%);  
**c**  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = 4\text{-NO}_2$  (85%); **d**  $\text{R}^1 = 4\text{-Me}$ ,  $\text{R}^2 = 3\text{-NO}_2$  (85%);  
**e**  $\text{R}^1 = 2\text{-Me}$ ,  $\text{R}^2 = 3\text{-NO}_2$  (74%); **f**  $\text{R}^1 = 4\text{-F}$ ,  $\text{R}^2 = 3\text{-NO}_2$  (93%);  
**g**  $\text{R}^1 = 4\text{-OH}$ ,  $\text{R}^2 = 3\text{-NO}_2$  (86%)

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  *N*-арил-1,5,3-дитиазепанов **5b–g** сигналы протонов  $\text{NCH}_2\text{S}$  и  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$  проявляются в виде узких синглетов. В соединении **5a** наблюдается неэквивалентность геминальных метиленовых протонов, находящихся между атомами N и S дитиазепановых циклов (вероятно, из-за влияния нитрогруппы, находящейся в *орто*-положении), протоны  $\text{NCH}_2\text{S}$  проявляются в виде двух синглетов при 4.58 и 4.60 м. д.

Для дитиазациклоалканов **2a,b** и **5d,g** были получены монокристаллы, и их структура была подтверждена методом РСА (рис. 1).

Согласно данным РСА, 1,5,3-дитиазепановый цикл соединения **2a** в кристаллическом состоянии принимает конформацию "твист-ванна", в соединении **5d** указанный цикл имеет конформацию "твист", а в соединении **5g** принимает конформацию "ванна" с отклонением атомов серы S(1) и S(2) от плоскости цикла на  $-0.864(4)$  и  $-0.788(3)$  Å соответственно. В соединении **2b** 1,5,3-дитиазепановый цикл принимает конформацию "твист-кресло". Следует отметить, что *N*-арильный заместитель в дитиазациклоалканах **2a,b** и **5d,g** занимает аксиальное положение относительно плоскости гетероциклического фрагмента, в соединениях **2a,b** угол между средними плоскостями этих циклов равен  $63.835(6)$  и  $69.019(6)^\circ$  соответ-

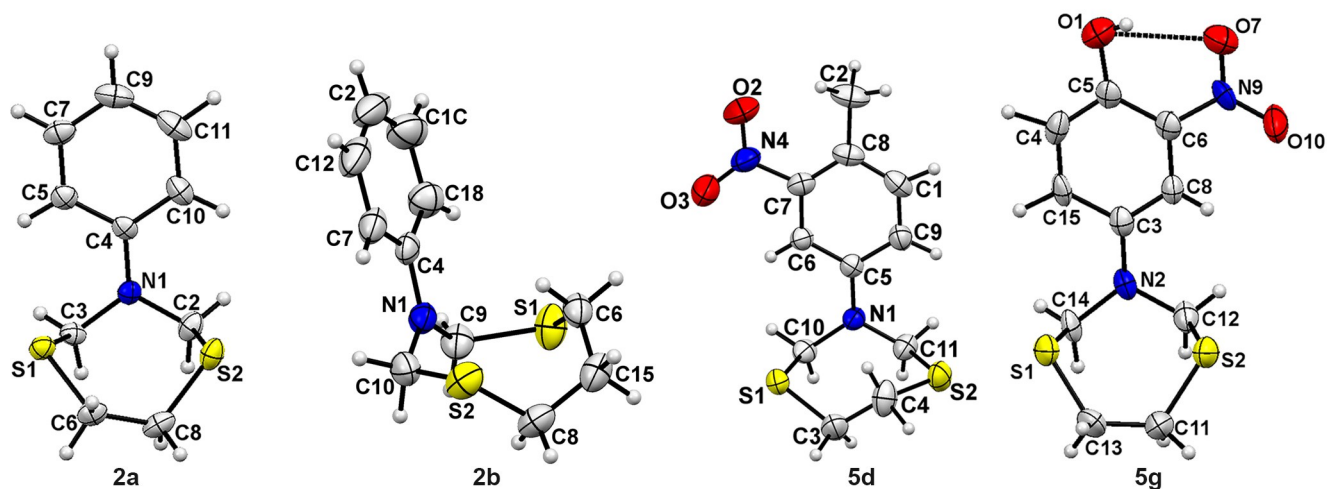


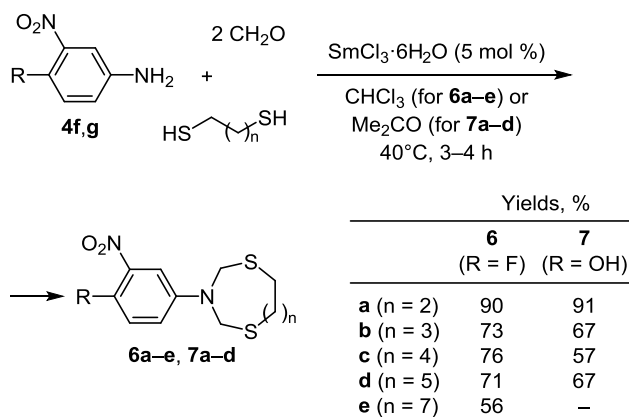
Рисунок 1. Структуры соединений **2a,b** и **5d,g**, по данным РСА, в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

ственно. В соединении **5g** между протоном гидроксильной группы и атомом кислорода нитрогруппы ароматического цикла возникает внутримолекулярная водородная связь, расстояние O–H···O 1.992(5) Å.

С целью синтеза дитиазациклоалканов **6a–e**, **7a–d** с различными размерами гетероцикла в реакцию с нитроанилинами **4f,g** и CH<sub>2</sub>O были вовлечены алифатические α,ω-дителиолы (1,3-пропан-, 1,4-бутан-, 1,5-пентан-, 1,6-гексан- и 1,8-октандитиолы).

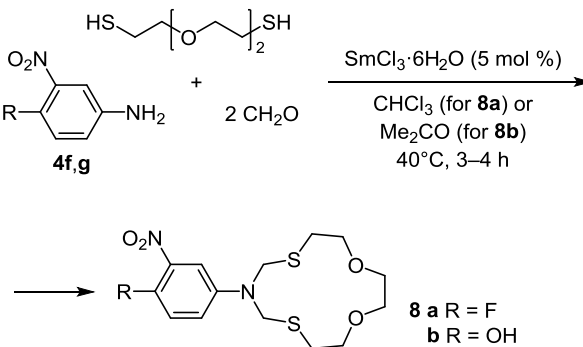
Найдено, что при проведении реакции с нитроанилином **4f** в описанных выше условиях (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C) выход дитиазациклоалканов **6a–e** снижается от 73 до 24% при увеличении длины алкильной цепи исходных α,ω-дителиолов. Для повышения выхода целевых макроциклических гетероциклов реакции нитроанилинов **4f,g** с α,ω-дителиолами проводили в присутствии катализатора SmCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 40 °C (схема 4). Предложенные нами условия позволили получить дитиазациклоалканы **6a–e** и **7a–d** с выходами 56–91%. С участием других катализаторов (Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) в тех же условиях выходы целевых продуктов **6a–e**, **7a–d** составили 50–68%.

Схема 4



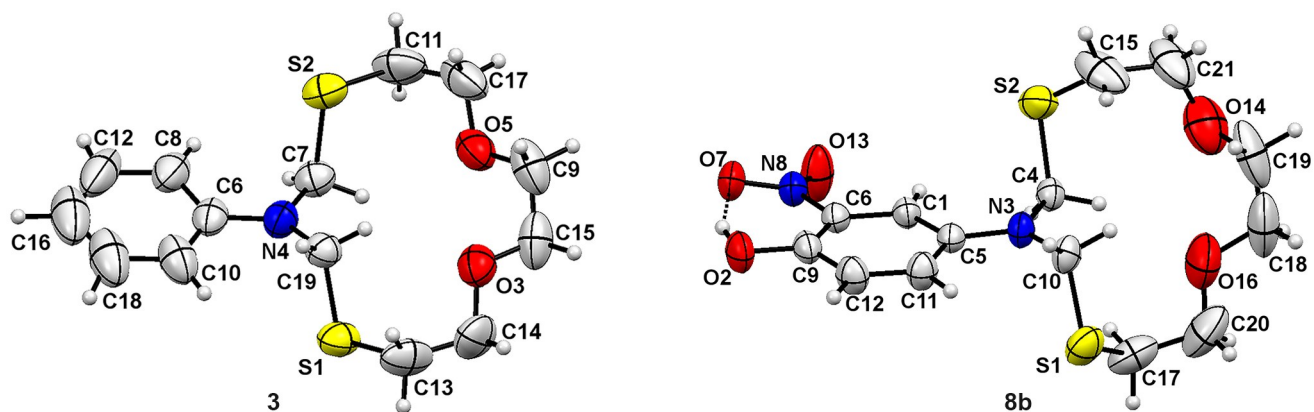
Реакция циклотиметилирования ариламинов **4f,g** CH<sub>2</sub>O и 3,6-диокса-1,8-октандитиолом в присутствии SmCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O в качестве катализатора позволила осуществить синтез новых макрогетероциклов **8a,b** (схема 5). Циклотиметилирование нитроанилинов **4f,g** проводили в зависимости от растворимости исходных соединений в хлороформе или ацетоне при 40 °C, целевые соединения **8a,b** получены с выходами 74 и 78%.

Схема 5



Строение соединений **8a,b** доказано спектральными методами. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **3** и **8a,b** протоны метиленовых групп NCH<sub>2</sub>S цикла проявляются в сильном поле в виде синглетов при 5.07–5.13 м. д. Характерным для всех соединений **3**, **8a,b** является проявление протонов метиленовых групп SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O при 2.66–2.70 и 3.89–3.92 м. д. соответственно в виде триплетов с константами J<sub>HH</sub> = 4.5 или 4.6 Гц и протонов OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O при 3.68–3.72 м. д. в виде синглета.

Кроме того, для соединений **3** и **8b** были получены монокристаллы и проведено их рентгеноструктурное исследование (рис. 2). Показано, что 1,11-диокса-4,8-дитиа-6-азациклотридекановый фрагмент соединения **3** имеет конформацию "кресло-твист-кресло", тогда как в соединении **8b** – "ванна-твист-кресло". N-Арильные заместители в молекулах соединений **3**, **8b** занимают экваториальное положение относительно плос-



**Рисунок 2.** Молекулярные структуры соединений **3** и **8b**, по данным РСА, в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

кости гетероциклических фрагментов. Угол между средними плоскостями циклических фрагментов соединений **3**, **8b** составляет соответственно  $21.689(7)^\circ$  и  $51.804(6)^\circ$ . В структуре соединения **8b** наблюдается внутримолекулярная водородная связь  $O-H \cdots O$ , длина которой составляет  $1.799(12)$  Å. Однако, несмотря на столь существенные отличия в геометрии рассматриваемых соединений, их кристаллы относятся к одному типу кристаллической решетки – моноклинному, с пространственной группой  $P2_1/c$ .

Считая, что ионы палладия(II) как "мягкая кислота Льюиса", в соответствии с принципом Пирсона, образуют прочные комплексы с S- и S,N-содержащими молекулами, мы провели оценку сорбционной способности дитиазациклоалканов **2a** и **3** по отношению к ионам Pd(II) и Ag(I) из  $0.1\text{--}4.0$  М растворов  $HNO_3$  в статических условиях. При концентрациях кислоты меньше  $0.1$  М  $HNO_3$  нитраты палладия(II) не устойчивы,<sup>23</sup> а изменение концентрации кислоты в интервале  $0.1\text{--}2.0$  М  $HNO_3$  не оказывает существенного влияния на степень извлечения палладия(II). При увеличении концентрации  $HNO_3$  до  $4.0$  М сорбционная емкость снижается. Исходную концентрацию металла изменяли в интервале от  $4 \cdot 10^{-4}$  до  $1.3 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Следует отметить, что при концентрации ионов Pd(II) в растворе до  $10^{-3}$  моль/л степень их извлечения соединениями **2a** и **3** составляет 100 и 72%, а значение сорбционной емкости  $0.48$  и  $0.34$  ммоль/г соответственно. При концентрации ионов Pd(II)  $10^{-2}$  моль/л значение сорбционной емкости составляет  $1.76$  ммоль/г для соединения **2a** и  $1.37$  ммоль/г для соединения **3**.

Затруднения десорбции ионов Pd(II) из фазы сорбента при обработке 14% раствором  $NH_3 \cdot H_2O$  и 5% раствором тиомочевины в  $0.1$  М HCl косвенно подтверждают частичное протекание сорбции с образованием координационных комплексов с азотом.

Значение сорбционной емкости для ионов Ag(I) ( $10^{-2}$  моль/л в  $0.1$  М  $HNO_3$ ) составляет  $7.40$  ммоль/г для соединения **2a** и  $3.93$  ммоль/г для соединения **3**, что уступает бисгетероциклическим соединениям.<sup>17,18</sup>

Таким образом, трехкомпонентное циклотиметилирование ариламинов формальдегидом и алифатиче-

скими  $\alpha,\omega$ -дителиолами реализуется по типу [1+2+1]-циклоконденсации. Анилин с  $CH_2O$  и 1,2-этан-, 1,3-пропандителиолами и 3,6-диокса-1,8-октандителиолом без использования растворителя и катализатора с высокими выходами образуют *N*-фенилзамещенные 1,5,3-дитиазепан, 1,5,3-дитиазокан и 6-фенил-1,11-диокса-4,8-дитиа-6-азациклотридекан. Реакцией замещенных анилинов с  $CH_2O$  и 1,2-этандитиолом при  $20^\circ C$  получены 1,5,3-дитиазепаны, тогда как  $\alpha,\omega$ -дителиолы (1,3-пропан-, 1,4-бутан-, 1,5-пентан-, 1,6-гексан-, 1,8-октандителиолы и 3,6-диокса-1,8-октандителиол) образуют дитиазациклоалканы и диоксадитиазациклотридекан в присутствии  $SmCl_3 \cdot 6H_2O$  в качестве катализатора. Методами ИК и электронной спектроскопии установлено, что в процессе сорбции из азотнокислых растворов происходит комплексообразование атомов палладия с молекулами насыщенных биядерных S,N-содержащих гетероциклов с образованием связи металл-азот. Показано, что сорбция ионов Pd(II) и Ag(I) из азотнокислых растворов протекает необратимо, поэтому 3-фенил-1,5,3-дитиазепан и 6-фенил-1,11-диокса-4,8-дитиа-6-азациклотридекан целесообразно использовать для концентрирования ионов Pd(II) и Ag(I) только в аналитических целях.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Vertex 70v. Спектры маслянистых продуктов (соединения **5e**, **6b–e**, **7b–d**) зарегистрированы в тонком слое, спектры порошкообразных продуктов (остальные соединения, кроме **5c**) – в таблетках с KBr, спектр соединения **5c** – в вазелиновом масле. УФ спектры зарегистрированы на UV/VIS-спектрометре Perkin Elmer precisely Lambda 750 в  $CHCl_3$  в диапазоне длин волн  $200\text{--}1000$  нм, толщина кюветы  $0.2$  см. Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  зарегистрированы на спектрометре Bruker Ascend 500 ( $500$  и  $125$  МГц соответственно, соединения **2a**, **3**, **5a**) и Bruker Avance 400 ( $400$  и  $100$  МГц соответственно, остальные соединения). Гомоядерные (NOESY,  $^1H\text{--}^1H$  COSY) и гетероядерные ( $^1H\text{--}^{13}C$  HSQC,  $^1H\text{--}^{13}C$  HMBSC) двумерные спектры ЯМР соединений **5f,g**, **6a,c**, **7b**, **8a,b** зарегистрированы на спектрометре

Bruker Ascend 500 (500 МГц для ядер  $^1\text{H}$ , 125 МГц для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Растворители: ДМСО- $d_6$  (соединения **5b,g**) и  $\text{CDCl}_3$  (остальные соединения). Внутренний стандарт – сигналы растворителя (ДМСО- $d_6$ : 2.50 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ , 39.5 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ;  $\text{CDCl}_3$ : 7.28 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ , 77.1 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  (470 МГц) зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 500 в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт  $\text{CFCl}_3$ . Масс-спектры в режиме MALDI-TOF зарегистрированы на спектрометре Bruker Autoflex III MALDI-TOF, в качестве матриц использованы  $\alpha$ -циано-4-гидроксикоричная и 2,5-дигидробензойная кислоты, проба приготовлена методом высушенной капли в хлороформе (1:10). Масс-спектр соединения **3** в режиме ионизации электро-распылением записан на жидкостном хромато-масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010 EV (шприцевой ввод образца, 0.1 мл/мин, элюент  $\text{MeCN}-\text{H}_2\text{O}$ , 75:25) в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов при потенциале капилляра 4.5 и –3.5 кВ соответственно. Температура капилляра интерфейса 250 °С, напряжение на капилляре интерфейса 25 ÷ –25 В. Скорость потока небулизирующего (распыляющего) газа ( $\text{N}_2$ ) 1.5 л/мин. Напряжение на высокочастотных линзах (Q-аггау) 5 ÷ –5 В. Элементный состав С, Н и N проведен на CHN-анализаторе Carlo Erba 1106. Содержание серы определено по методу Шенигера.<sup>24</sup> Температуры плавления определены на приборе РНМК 80/2617 (столлик Кофлера). Анализ продуктов реакции методом ГЖХ выполнен на хроматографе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором, неподвижная фаза SE-30 (5%) на носителе Chromaton N-AW-HMDS (насадочная стальная колонка 2400 × 3 мм, программирование температуры 50–270 °С, 8 град./мин, газ-носитель гелий). Хромато-масс-спектральный анализ соединений **5c,d** выполнен на хроматографе Shimadzu GC 2010 с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония) с капиллярной колонкой Supelco 5ms (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель гелий. Температура инжектора и интерфейса – 260 °С, ионного источника – 200 °С. Метод ионизации – ЭУ (70 эВ). Индивидуальные вещества получены хроматографированием на силикагеле марки КСК (50–160 мкм). Элюент, используемый для колоночной хроматографии, указан в описаниях полученных соединений при значениях  $R_f$ . Анализ методом ТСХ выполнен на пластине Silufol W-254, проявление в парах иода. Концентрация палладия(II) в водных растворах определена спектрофотометрическим методом с хлоридом олова(II) на спектрофотометрическом колориметре КФК-3-01 по литературной методике,<sup>26</sup> концентрация серебра(I) – титриметрическим методом Фольгарда.<sup>27</sup>

Исходные ариламины и  $\alpha,\omega$ -дителиолы с содержанием основного вещества не менее 98% и формальдегид (37% формалин) приобретены у фирмы Acros и использованы без дополнительной очистки. Для приготовления водных растворов палладия(II) и серебра(I) использованы синтезированный известным методом<sup>25</sup>  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgNO}_3$  марки "хч" (ГОСТ 1277-76, производство ООО "ПЗЦМ-Втормет") и  $\text{HNO}_3$  марки "хч".

ИК спектры поглощения твердых комплексов соединений **2a** и **3** с ионами Pd(II) или Ag(I) в таблетках с KBr зарегистрированы на фурье-спектрометре Bruker Eq.55 в диапазоне частот 200–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Электронные спектры поглощения растворов комплексов соединений **2a** и **3** с ионами Pd(II) или Ag(I) записаны на спектрофотометре Specord UV-Visible Helios в диапазоне длин волн 200–800 нм, толщина кюветы 1 см. Спектры диффузного отражения (СДО) твердых образцов комплексов соединений **2a** и **3** с ионами Pd(II) или Ag(I) зарегистрированы на спектрометре Specord M-40.

**Циклотиметилирование анилина (1)** (общая методика). Смесь 1 ммоль 1,2-этандитиола, 1,3-пропандитиола или 3,6-диокса-1,8-октандитиола и 0.15 мл (2 ммоль) 37% формалина перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем по каплям добавляют 0.09 мл (1 ммоль) анилина (**1**) и перемешивают смесь при комнатной температуре в течение 3–4 ч. Продукт упаривают на ротаторном испарителе и очищают колоночной хроматографией.

**3-Фенил-1,5,3-дитиазепан (2a)**.<sup>21a</sup> Выход 0.17 г (77%), бесцветные кристаллы, т. пл. 42–44 °С ( $n\text{-C}_6\text{H}_{14}-\text{CHCl}_3$ , 1:2),  $R_f$  0.78 (гексан– $\text{CHCl}_3$ , 1:2). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 259.86. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  аналогичны приведенным в литературе.<sup>21a</sup>

**3-Фенил-1,5,3-дитиазокан (2b)**.<sup>21a</sup> Выход 0.16 г (73%), бесцветные кристаллы, т. пл. 83–85 °С ( $\text{PhH}-\text{CHCl}_3$ , 1:1),  $R_f$  0.80 ( $\text{PhH}-\text{CHCl}_3$ , 1:1). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  аналогичны приведенным в литературе.<sup>21a</sup> Найдено,  $m/z$ : 226.476  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NS}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 226.072.

**6-Фенил-1,11-диокса-4,8-дитиа-6-азациклогридекан (3)**. Выход 0.21 г (70%), бесцветные кристаллы, т. пл. 102–104 °С (цикло- $\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1),  $R_f$  0.48 (цикло- $\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 261.07. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 695 (C–S), 755 (C–S–C), 1071 (C–O–C), 1113 (C–N), 1142 (C–O–C), 1205 (C–N), 1270 (C–O–C), 2854 ( $\text{CH}_2$ ), 2889 (C–H), 2922 ( $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.70 (4H, т,  $J = 4.5$ ,  $2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3.72 (4H, с,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ); 3.91 (4H, т,  $J = 4.5$ ,  $2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 5.13 (4H, с,  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 6.82–7.31 (5H, м, H Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 29.4 ( $2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 55.2 ( $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 70.3 ( $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ); 74.8 ( $2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 113.4 (C Ph); 118.3 (C Ph); 129.2 (C Ph); 145.7 (C Ph). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 300 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Найдено,  $m/z$ : 300.095  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{S}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 300.109. Найдено, %: C 56.27; H 6.98; N 4.74; S 21.56.  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 56.15; H 7.07; N 4.68; S 21.41.

**Циклотиметилирование нитроанилинов 4a–g СН<sub>2</sub>O и 1,2-этандитиолом** (общая методика). Смесь 0.08 мл (1 ммоль) 1,2-этандитиола и 0.15 мл (2 ммоль) 37% формалина перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем по каплям добавляют 1 ммоль нитроанилина **4a–g**, растворенного в 5 мл соответствующего растворителя (соединения **4a–e** – в EtOAc, соединения **4f** – в  $\text{CHCl}_3$ , соединения **4g** – в  $\text{Me}_2\text{CO}$ ) и перемешивают при комнатной температуре в течение 3–4 ч. Продукт упаривают на ротаторном испарителе и очищают колоночной хроматографией.

**3-(2-Нитрофенил)-1,5,3-дигиазепан (5a).** Выход 0.22 г (86%), желтый порошок, т. пл. 80–82 °С (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 2:1) (т. пл. 81–83 °С<sup>21a</sup>), *R<sub>f</sub>* 0.90 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 2:1). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 579 (C–S), 746 (C–S–C), 881 (C–N), 1124 (C–N), 1151 (C–N), 1456 (CH<sub>2</sub>), 2854 (CH<sub>2</sub>), 2926 (CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.89 (4H, с, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S); 4.58 (2H, с, NCH<sub>ax</sub>H<sub>eq</sub>S) и 4.60 (2H, с, NCH<sub>ax</sub>H<sub>eq</sub>S); 6.80 (1H, т, *J* = 7.5, H Ar); 7.03 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar); 7.53 (1H, т, *J* = 7.5, H Ar); 8.22 (1H, д, *J* = 8.5, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 31.2 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S); 45.8 (SCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>S); 114.8 (C Ar); 117.0 (C Ar); 127.0 (C Ar); 133.3 (C Ar); 136.1 (C Ar); 143.2 (C Ar). Найдено, *m/z*: 255.074 [M–H]<sup>+</sup>. C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 255.026. Масс-спектр, *m/z*: 280.554 [M+Na+H]<sup>+</sup>, 255.074 [M–H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 46.77; H 4.80; N 11.02; S 25.32. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 46.85; H 4.72; N 10.93; S 25.02.

**3-(3-Нитрофенил)-1,5,3-дигиазепан (5b).**<sup>21a</sup> Выход 0.20 г (78%), желтый порошок, т. пл. 110–112 °С (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 1:1), *R<sub>f</sub>* 0.93 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 1:1). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 579 (C–S), 623 (C–S), 667 (C–H), 735 (C–S–C), 881 (C–N), 1105 (C–N), 1135 (C–N), 1222 (C–N), 1244 (C–N), 1275 (C–N), 1346 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 1428 (CH<sub>2</sub>), 1456 (CH<sub>2</sub>), 1522 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 2855 (CH<sub>2</sub>), 2924 (CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.08 (4H, с, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S); 4.91 (4H, с, SCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>S); 7.40 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 7.52 (1H, т, *J* = 8.2, H Ar); 7.65 (1H, д, *J* = 8.8, H Ar); 7.70 (1H, с, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 34.1 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S); 53.7 (SCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>S); 109.9 (C Ar); 113.4 (C Ar); 122.4 (C Ar); 130.4 (C Ar); 146.3 (C Ar); 149.1 (C Ar). Найдено, *m/z*: 255.009 [M–H]<sup>+</sup>. C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 255.026. Найдено, %: C 46.91; H 4.67; N 10.98; S 24.92. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 46.85; H 4.72; N 10.93; S 25.02.

**3-(4-Нитрофенил)-1,5,3-дигиазепан (5c).**<sup>21a</sup> Выход 0.22 г (85%), желтый порошок, т. пл. 148–150 °С, *R<sub>f</sub>* 0.93 (PhH–Me<sub>2</sub>CO, 2:1). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 610 (C–S), 754 (C–S–C), 830 (C–H), 1113 (C–N), 1146 (C–N), 1218 (C–N), 1273 (C–N), 1322 (C–N), 1459 (CH<sub>2</sub>), 2854 (CH<sub>2</sub>), 2924 (CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.09 (4H, с, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S); 4.84 (4H, с, SCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>S); 6.90 (2H, д, *J* = 9.2, H Ar); 8.20 (2H, д, *J* = 9.2, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 35.4 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S); 53.6 (SCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>S); 113.8 (C Ar); 125.7 (C Ar); 139.6 (C Ar); 150.4 (C Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 256 [M]<sup>+</sup> (85), 223 [M–SH]<sup>+</sup> (48), 106 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (93), 78 [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: C 46.76; H 4.79; N 10.85; S 25.14. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 46.85; H 4.72; N 10.93; S 25.02.

**3-(4-Метил-3-нитрофенил)-1,5,3-дигиазепан (5d).** Выход 0.23 г (85%), желтые кристаллы, т. пл. 146–148 °С, *R<sub>f</sub>* 0.93 (PhH–EtOAc–Me<sub>2</sub>CO, 1:2:1). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 632 (C–S), 731 (C–S–C), 1138 (C–N), 1214 (C–N), 1341 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 1524 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 2856 (CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.52 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.07 (4H, с, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S); 4.77 (4H, с, SCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>S); 7.03–7.06 (1H, м, H Ar); 7.24–7.51 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 19.6 (CH<sub>3</sub>); 35.5 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S); 54.5 (SCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>S); 111.3 (C Ar); 120.2 (C Ar); 124.1 (C Ar); 133.4 (C Ar); 144.4 (C Ar); 149.6 (C Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 270 [M]<sup>+</sup> (100), 237

[M–SH]<sup>+</sup> (59), 106 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (73), 78 [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (75). Найдено, %: C 48.81; H 5.17; N 10.28; S 23.79. C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 48.87; H 5.22; N 10.36; S 23.72.

**3-(2-Метил-3-нитрофенил)-1,5,3-дигиазепан (5e).** Выход 0.20 г (74%), желтое масло, *R<sub>f</sub>* 0.85 (PhMe–EtOAc–Me<sub>2</sub>CO, 1:2:1). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 638 (C–S), 734 (C–S–C), 809 (C–H), 1125 (C–N), 1202 (C–N), 1281 (C–N), 1350 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 1468 (CH<sub>3</sub>), 1525 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 2867 (CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.45 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.12 (4H, с, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S); 4.62 (4H, с, SCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>S); 7.32 (1H, т, *J* = 6.4, H Ar); 7.63 (1H, д, *J* = 6.4, H Ar); 7.69 (1H, д, *J* = 6.4, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 14.5 (CH<sub>3</sub>); 37.6 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S); 58.9 (SCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>S); 120.3 (C Ar); 126.7 (C Ar); 127.5 (C Ar); 128.8 (C Ar); 150.7 (C Ar); 151.6 (C Ar). Найдено, *m/z*: 269.041 [M–H]<sup>+</sup>. C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 269.042. Найдено, %: C 48.93; H 5.14; N 10.28; S 23.63. C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 48.87; H 5.22; N 10.36; S 23.72.

**3-(3-Нитро-4-фторфенил)-1,5,3-дигиазепан (5f).** Выход 0.25 г (93%), желтый порошок, т. пл. 158–160 °С, *R<sub>f</sub>* 0.79 (CHCl<sub>3</sub>–EtOAc, 1:1). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 590 (C–S), 623 (C–S), 641 (C–S), 735 (C–S–C), 816 (C–H), 1142 (C–N), 1219 (C–N), 1240 (C–N), 1276 (C–F), 1346 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 1416 (C–H), 1455 (CH<sub>2</sub>), 1540 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.09 (4H, с, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S); 4.77 (4H, с, SCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>S); 7.13–7.55 (3H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 35.5 (с, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S); 54.8 (с, SCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>S); 112.0 (д, <sup>4</sup>*J*<sub>CF</sub> = 2.0, C Ar); 118.9 (д, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 102.0, C Ar); 122.3 (д, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 7.0, C Ar); 137.4 (с, C Ar); 142.2 (с, C Ar); 149.3 (д, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 256.0, C–F). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F,  $\delta$ , м. д.: –130.0. Найдено, *m/z*: 273.008 [M–H]<sup>+</sup>. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 273.017. Найдено, %: C 43.69; H 4.09; N 10.17; S 23.54. C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 43.78; H 4.04; N 10.21; S 23.38.

**4-(1,5,3-Дигиазепан-3-ил)-2-нитрофенол (5g).** Выход 0.23 г (86%), красные кристаллы, т. пл. 186–188 °С, *R<sub>f</sub>* 0.90 (CHCl<sub>3</sub>–EtOH, 2:1). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 258, 453. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 567 (C–H), 618 (C–S), 681 (C–S), 755 (C–S–C), 817 (C–H), 861 (C–H), 1079 (C–OH), 1200 (C–N), 1227 (C–N), 1251 (C–N), 1304 (CH<sub>2</sub>), 1423 (CH<sub>2</sub>), 1531 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 2854 (CH<sub>2</sub>), 2924 (CH<sub>2</sub>), 3083 (=C–H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.07 (4H, с, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S); 4.79 (4H, с, SCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>S); 7.06 (1H, д, *J* = 7.6, H Ar); 7.27 (1H, д, *J* = 7.4, <sup>2</sup>*J* = 2.4, H Ar); 7.38 (1H, д, *J* = 2.4, H Ar); 8.31 (1H, с, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 34.3 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S); 54.5 (SCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>S); 111.3 (C Ar); 120.1 (C Ar); 124.8 (C Ar); 136.9 (C Ar); 138.4 (C Ar); 145.8 (C Ar). Найдено, *m/z*: 271.013 [M–H]<sup>+</sup>. C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, *m/z*: 271.021. Найдено, %: C 44.18; H 4.39; N 10.32; S 23.43. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 44.10; H 4.44; N 10.29; S 23.55.

**Циклотиометилирование нитроанилинов 4f,g**  
**CH<sub>2</sub>O и алифатическими  $\alpha,\omega$ -дителиолами** (общая методика). Смесь 1 ммоль соответствующего  $\alpha,\omega$ -дителиола и 0.15 мл (2 ммоль) 37% формалина перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем по каплям добавляют 1 ммоль нитроанилина 4f,g, растворенного в 5 мл соответствующего растворителя (соединение 4f – в CHCl<sub>3</sub>, соединение 4g – в Me<sub>2</sub>CO),

и 0.02 г (5 мол. %)  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Смесь перемешивают в течение 3–4 ч при 40 °С, затем упаривают на роторном испарителе. Продукт очищают колоночной хроматографией.

**3-(3-Нитро-4-фторфенил)-1,5,3-дитиазокан (6а).** Выход 0.26 г (90%), желтый порошок, т. пл. 125–127 °С,  $R_f$  0.80 (PhH–EtOAc, 4:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 624 (C–S), 705 (C–S), 733 (C–S–C), 812 (C–H), 847 (C–N), 970 (C–H), 1148 (C–N), 1241 (C–N), 1282 (C–F), 1350 ( $\text{NO}_2^-$ ), 1540 ( $\text{NO}_2^-$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.83–1.89 (2H, м,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 2.71 (4H, т,  $J = 5.8$ ,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 4.77 (4H, с,  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 7.13–7.52 (3H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 29.1 (с,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 31.9 (с,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 56.7 (с,  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 109.6 (д,  $^4J_{\text{CF}} = 3.0$ , C Ar); 119.0 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 21.9$ , C Ar); 119.9 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 7.2$ , C Ar); 137.9 (с, C Ar); 139.9 (с, C Ar); 148.9 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 255.7$ , C–F). Найдено,  $m/z$ : 289.220  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 289.048. Найдено, %: C 45.78; H 4.60; N 9.67; S 22.11.  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 45.82; H 4.54; N 9.71; S 22.24.

**3-(3-Нитро-4-фторфенил)-1,5,3-дитиазонан (6б).** Выход 0.22 г (73%), желтое масло,  $R_f$  0.82 (PhH–EtOAc, 3:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 596 (C–S), 755 (C–S–C), 815 (C–H), 1140 (C–N), 1219 (C–N), 1243 (C–N), 1273 (C–F), 1348 ( $\text{NO}_2^-$ ), 1418 (C–H), 1454 ( $\text{CH}_2$ ), 1538 ( $\text{NO}_2^-$ ), 1672 (C=C), 2854 ( $\text{CH}_2$ ), 3065 ( $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.71 (4H, уш. с,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 2.56 (4H, уш. с,  $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 4.61–4.63 (4H, м,  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 7.18–7.22 (2H, м, H Ar); 7.56 (1H, уш. с, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 28.8 (с,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 31.1 (с,  $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 54.4 (с,  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 111.7 (уш. с, C Ar); 118.9 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 22.0$ , C Ar); 122.0 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 7.2$ , C Ar); 137.4 (с, C Ar); 143.0 (с, C Ar); 149.1 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 257.0$ , C–F). Найдено,  $m/z$ : 302.202  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 302.056. Найдено, %: C 47.71; H 5.07; N 9.19; S 21.33.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 47.66; H 5.00; N 9.26; S 21.21.

**3-(3-Нитро-4-фторфенил)-1,5,3-дитиазекан (6с).** Выход 0.23 г (76%), желтое масло,  $R_f$  0.83 (PhH– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –EtOAc, 3:1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 597 (C–S), 734 (C–S–C), 815 (C–H), 1139 (C–N), 1217 (C–N), 1243 (C–N), 1348 ( $\text{CH}_2$ ), 1419 (C–H), 1456 ( $\text{CH}_2$ ), 1537 ( $\text{NO}_2^-$ ), 2854 ( $\text{CH}_2$ ), 2925 ( $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.49–1.51 (2H, м,  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ); 1.62 (4H, уш. с,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 2.51–2.60 (4H, м,  $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{S}$ ); 4.62 (4H, с,  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 7.17–7.22 (2H, м, H Ar); 7.57 (1H, уш. с, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 28.0 (с,  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ); 29.4 (с,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 31.4 (с,  $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{S}$ ); 54.4 (с,  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 111.6 (уш. с, C Ar); 118.9 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 21.9$ , C Ar); 121.9 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 7.0$ , C Ar); 137.3 (с, C Ar); 143.0 (с, C Ar); 149.1 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 256.5$ , C–F). Найдено,  $m/z$ : 317.333  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 317.079. Найдено, %: C 49.43; H 5.37; N 8.94; S 20.39.  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 49.35; H 5.42; N 8.85; S 20.27.

**3-(3-Нитро-4-фторфенил)-1,5-дитиа-3-азициклоундекан (6д).** Выход 0.24 г (71%), желтое масло,  $R_f$  0.88 (PhH– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –EtOAc, 4:1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 670 (C–S), 736 (C–S–C), 815 (C–H), 1150 (C–N), 1220 (C–N), 1244

(C–N), 1272 (C–F), 1347 ( $\text{NO}_2^-$ ), 1420 (C–H), 1458 ( $\text{CH}_2$ ), 1537 ( $\text{NO}_2^-$ ), 2854 ( $\text{CH}_2$ ), 2924 ( $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.33–1.40 (4H, м,  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ); 1.62 (4H, уш. с,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 2.51–2.61 (4H, м,  $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{S}$ ); 4.62 (4H, с,  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 7.18–7.23 (2H, м, H Ar); 7.57 (1H, уш. с, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 28.4 (с,  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ); 29.7 (с,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 31.5 (с,  $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{S}$ ); 54.3 (с,  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 111.6 (уш. с, C Ar); 118.9 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 21.9$ , C Ar); 121.9 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 5.7$ , C Ar); 137.3 (с, C Ar); 143.1 (с, C Ar); 149.1 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 255.9$ , C–F). Найдено,  $m/z$ : 331.225  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 331.095. Найдено, %: C 50.96; H 5.74; N 8.55; S 19.30.  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 50.89; H 5.80; N 8.48; S 19.41.

**3-(3-Нитро-4-фторфенил)-1,5-дитиа-3-азициклотридекан (6е).** Выход 0.20 г (56%), желтое масло,  $R_f$  0.88 (PhH– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –EtOAc, 5:1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 756 (C–S), 814 (C–H), 1077 (C–N), 1243 (C–N), 1271 (C–F), 1347 ( $\text{NO}_2^-$ ), 1420 (C–H), 1460 ( $\text{CH}_2$ ), 1536 ( $\text{NO}_2^-$ ), 2853 ( $\text{CH}_2$ ), 2925 ( $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.25–1.30 (4H, м,  $\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{S}$ ); 1.34–1.37 (4H, м,  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ); 1.59–1.62 (4H, м,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 2.56–2.60 (4H, м,  $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{S}$ ); 4.63 (4H, с,  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 7.18–7.22 (2H, м, H Ar); 7.58–7.59 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 28.8 (с,  $\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{S}$ ); 29.0 (с,  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ); 29.8 (с,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 31.6 (с,  $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{S}$ ); 54.3 (с,  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 111.6 (уш. с, C Ar); 118.8 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 17.5$ , C Ar); 121.8 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 2.2$ , C Ar); 137.4 (с, C Ar); 143.2 (с, C Ar); 149.1 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 205.7$ , C–F). Найдено,  $m/z$ : 358.155  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 358.118. Найдено, %: C 53.67; H 6.54; N 7.75; S 17.76.  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 53.61; H 6.47; N 7.81; S 17.89.

**4-(1,5,3-Дитиазокан-3-ил)-2-нитрофенол (7а).** Выход 0.26 г (91%), красные кристаллы, т. пл. 167–169 °С,  $R_f$  0.69 (PhH– $\text{Me}_2\text{CO}$ , 4:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 561 (C–H), 587 (C–S), 669 (C–H), 757 (C–S–C), 821 (C–H), 1077 (C–OH), 1143 (C–N), 1215 (C–N), 1308 ( $\text{CH}_2$ ), 1426 ( $\text{CH}_2$ ), 1537 ( $\text{NO}_2^-$ ), 2853 ( $\text{CH}_2$ ), 2925 ( $\text{CH}_2$ ), 3019 (=C–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.85 (2H, кв,  $J = 5.8$ ,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 2.72 (4H, т,  $J = 5.8$ ,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 4.77 (4H, с,  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 7.16–7.54 (3H, м, H Ar); 10.22 (1H, с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 29.1 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 32.1 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 56.7 ( $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 107.3 (C Ar); 120.6 (C Ar); 124.3 (C Ar); 133.8 (C Ar); 136.8 (C Ar); 148.5 (C Ar). Найдено,  $m/z$ : 287.095  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 287.052. Найдено, %: C 46.21; H 4.87; N 9.84; S 22.23.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 46.14; H 4.93; N 9.78; S 22.39.

**4-(1,5,3-Дитиазонан-3-ил)-2-нитрофенол (7б).** Выход 0.20 г (67%), красное масло,  $R_f$  0.83 (PhH– $\text{Me}_2\text{CO}$ , 5:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 561 (C–H), 587 (C–S), 669 (C–H), 756 (C–S–C), 822 (C–H), 887 (C–H), 1077 (C–OH), 1142 (C–N), 1215 (C–N), 1308 ( $\text{CH}_2$ ), 1426 ( $\text{CH}_2$ ), 1537 ( $\text{NO}_2^-$ ), 2854 ( $\text{CH}_2$ ), 3019 (=C–H). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.69 (4H, уш. с,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 2.56 (4H, уш. с,

$\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 4.57–4.60 (4H, м  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 7.08–7.10 (1H, м, H Ar); 7.28–7.30 (1H, м, H Ar); 7.58 (1H, с, H Ar); 10.21 (1H, с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 28.8 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 31.1 ( $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 54.5 ( $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 110.5 (C Ar); 120.6 (C Ar); 127.4 (C Ar); 133.5 (C Ar); 140.2 (C Ar); 149.2 (C Ar). Найдено,  $m/z$ : 299.153  $[\text{M}-\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 299.052. Найдено, %: C 47.89; H 5.44; N 9.40; S 21.23.  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 47.98; H 5.37; N 9.33; S 21.35.

**4-(1,5,3-Дигиазекан-3-ил)-2-нитрофенол (7c).** Выход 0.18 г (57%), красное масло,  $R_f$  0.88 (PhH– $\text{Me}_2\text{CO}$ , 6:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 561 (C–H), 588 (C–S), 669 (C–H), 757 (C–S–C), 822 (C–H), 1077 (C–OH), 1141 (C–N), 1215 (C–N), 1307 ( $\text{CH}_2$ ), 1427 ( $\text{CH}_2$ ), 1537 ( $\text{NO}_2$ ), 2856 ( $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.46–1.48 (2H, м,  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ); 1.58–1.61 (4H, м,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 2.49–2.57 (4H, м,  $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{S}$ ); 4.58 (4H, с,  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 7.08–7.10 (1H, м, H Ar); 7.28–7.31 (1H, м, H Ar); 7.58 (1H, с, H Ar); 10.21–10.23 (1H, м, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 28.0 ( $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ); 29.4 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 31.4 ( $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{S}$ ); 54.4 ( $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 110.3 (C Ar); 120.5 (C Ar); 127.3 (C Ar); 133.4 (C Ar); 140.3 (C Ar); 149.2 (C Ar). Найдено,  $m/z$ : 313.143  $[\text{M}-\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 313.068. Найдено, %: C 49.58; H 5.84; N 8.85; S 20.52.  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 49.66; H 5.77; N 8.91; S 20.40.

**4-(1,5-Дигиа-3-азацклоундеканил)-2-нитрофенол (7d).** Выход 0.22 г (67%), красное масло,  $R_f$  0.88 (PhH– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – $\text{Me}_2\text{CO}$ , 4:1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 561 (C–H), 587 (C–S), 663 (C–S), 672 (C–H), 757 (C–S–C), 822 (C–H), 1076 (C–OH), 1142 (C–N), 1205 (C–OH), 1237 (C–N), 1304 ( $\text{CH}_2$ ), 1425 ( $\text{CH}_2$ ), 1536 ( $\text{NO}_2^-$ ), 2854 ( $\text{CH}_2$ ), 2924 ( $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.34–1.35 (4H, м,  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ); 1.54–1.57 (4H, м,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 2.47–2.53 (4H, м,  $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{S}$ ); 4.57 (4H, с,  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 7.07 (1H, д,  $J=8.8$ , H Ar); 7.27 (1H, д,  $J=8.8$ , H Ar); 7.56 (1H, с, H Ar); 10.19 (1H, с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 28.4 ( $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ); 29.7 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 31.5 ( $\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{S}$ ); 54.4 ( $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 110.3 (C Ar); 120.5 (C Ar); 127.3 (C Ar); 133.4 (C Ar); 140.3 (C Ar); 149.0 (C Ar). Найдено,  $m/z$ : 329.215  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 329.099. Найдено, %: C 51.27; H 6.09; N 8.61; S 19.43.  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 51.20; H 6.14; N 8.53; S 19.52.

**Циклотиметилирование нитроанилинов 4f,g  $\text{CH}_2\text{O}$  и 3,6-диокса-1,8-октандитиолом** (общая методика). Смесь 0.16 мл (1 ммоль) 3,6-диокса-1,8-октандитиола и 0.15 мл (2 ммоль) 37% формалина перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем по каплям добавляют 1 ммоль нитроанилина 4f,g, растворенного в 5 мл соответствующего растворителя (соединение 4f – в  $\text{CHCl}_3$ , соединение 4g – в  $\text{Me}_2\text{CO}$ ), и 0.02 г (5 моль. %)  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Смесь перемешивают при 40 °C в течение 3–4 ч, затем продукт упаривают на роторном испарителе и очищают колоночной хроматографией.

**3-(4-Фтор-3-нитрофенил)-1,11-диокса-4,8-дигиа-6-азацклоундеканил (8a).** Выход 0.27 г (74%), желтый порошок, т. пл. 114–117 °C,  $R_f$  0.76 (PhH–EtOAc, 1:2).

ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 549 (C–H), 592 (C–S), 686 (C–S), 707 (C–H), 756 (C–S–C), 807 (C–H), 1072 (C–O–C), 1112 (C–N), 1138 (C–O–C), 1215 (C–N), 1245 ( $\text{NO}_2^-$ ), 1266 (C–O–C), 1281 (C–F), 1349 ( $\text{NO}_2^-$ ), 1386 (O–H), 1422 (C–OH), 1450 ( $\text{CH}_2$ ), 1539 ( $\text{NO}_2^-$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.69 (4H, т,  $J=4.6$ ,  $2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3.71 (4H, с,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3.92 (4H, т,  $J=4.6$ ,  $2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 5.11 (4H, с,  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 7.15–7.22 (2H, м, H Ar); 7.60–7.62 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 29.2 ( $2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 55.0 ( $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 70.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 74.8 ( $2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 109.5 (д,  $^4J_{\text{CF}}=2.2$ , C Ar); 118.7 (д,  $^2J_{\text{CF}}=17.4$ , C Ar); 119.8 (д,  $^3J_{\text{CF}}=5.5$ , C Ar); 137.5 (д,  $J_{\text{CF}}=6.1$ , C Ar); 142.5 (с, C Ar); 148.5 (д,  $^1J_{\text{CF}}=203.6$ , C Ar). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta$ , м. д.: –132.9. Найдено,  $m/z$ : 361.039  $[\text{M}-\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{FN}_2\text{O}_4\text{S}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 361.069. Найдено, %: C 46.45; H 5.22; N 7.81; S 17.76.  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{FN}_2\text{O}_4\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 46.39; H 5.28; N 7.73; S 17.69.

**4-(1,11-Диокса-4,8-дигиа-6-азацклоундеканил)-2-нитрофенол (8b).** Выход 0.28 г (78%), красный порошок, т. пл. 126–129 °C,  $R_f$  0.90 (PhH– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – $\text{Me}_2\text{CO}$ , 4:1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 561 (C–H), 585 (C–S), 649 (C–S), 756 (C–S–C), 821 (C–H), 847 (C–N), 1075 (C–OH), 1114 (C–N), 1140 (C–O–C), 1206 (C–N), 1237 (C–N), 1280 (C–O–C), 1349 ( $\text{NO}_2^-$ ), 1426 ( $\text{CH}_2$ ), 1536 ( $\text{NO}_2^-$ ), 2855 ( $\text{CH}_2$ ), 2924 ( $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.66 (4H, т,  $J=4.6$ ,  $2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3.68 (4H, с,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3.89 (4H, т,  $J=4.6$ ,  $2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 5.07 (4H, с,  $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 7.07 (1H, д,  $J=9.2$ , H Ar); 7.33–7.34 (1H, м, H Ar); 7.59 (1H, д,  $J=2.8$ , H Ar); 10.15 (1H, с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 29.2 ( $2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 55.1 ( $\text{SCH}_2\text{NCH}_2\text{S}$ ); 70.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 74.8 ( $2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 107.0 (C Ar); 120.3 (C Ar); 124.6 (C Ar); 133.7 (C Ar); 139.5 (C Ar); 148.1 (C Ar). Найдено,  $m/z$ : 359.120  $[\text{M}-\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 359.074. Найдено, %: C 46.72; H 5.63; N 7.69; S 17.65.  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 46.65; H 5.59; N 7.77; S 17.79.

**Исследование сорбционных свойств соединений 2a и 3.** Сорбционные характеристики соединений 2a, 3 изучали статическим методом отдельных навесок при температуре  $20 \pm 0.5$  °C со скоростью перемешивания 800 об/мин (магнитная мешалка типа ММ 2А) и временем контакта фаз 20 мин для палладия(II), 60 мин для серебра(I).

**Рентгеноструктурное исследование соединений 2a,b, 3, 5d,g, 8b.** Кристаллы соединений, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены путем медленного испарения элюента при комнатной температуре: соединение 2a –  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-CHCl}_3$ , 1:2; соединение 2b – PhH– $\text{CHCl}_3$ , 1:1; соединение 3 –  $\text{цикло-C}_6\text{H}_{12}\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1; соединение 5d – PhH–EtOAc– $\text{Me}_2\text{CO}$ , 1:2:1; соединение 5g –  $\text{CHCl}_3\text{-EtOH}$ , 2:1; соединение 8b – PhH– $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-Me}_2\text{CO}$ , 4:1:1. Исследования проведены на дифрактометре Xcalibur Gemini Eos, оборудованном пространственным детектором EOS CCD (графитовый монохроматор,  $\text{MoK}\alpha$ -излучение,  $\lambda$  0.71073 Å,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}}$  62°). Сбор и обработка данных выполнены с использованием программы CrysAlis<sup>Pro</sup> Oxford Diffraction Ltd.<sup>28</sup> Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропной модели.



тропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы в разностном синтезе Фурье и уточнены изотропно. Расчеты выполнены по программе SHELX.<sup>29</sup> Полные рентгеноструктурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1471862 (соединение **2a**), CCDC 1471855 (соединение **2b**), CCDC 1471853 (соединение **3**), CCDC 1474965 (соединение **5d**), CCDC 1471945 (соединение **5g**), CCDC 1471852 (соединение **8b**)).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-03-00240-а, № 14-03-97023-р\_Поволжье\_а) и Министерства образования и науки Российской Федерации (грант НШ-6651.2016.3).

Структурные исследования соединений проведены в Центре коллективного пользования "Агидель" при Институте нефтехимии и катализа РАН.

### Список литературы

- (a) *Multicomponent Reactions: Concepts and Applications for Design and Synthesis*; Herrera, R. P.; Marqués-López, E., Eds.; Wiley-VCH: Verlag, 2015, p. 10. (b) *Multicomponent Reactions in Organic Synthesis*; Zhu, J.; Wang, Q.; Wang, M.-X., Eds.; Wiley-VCH: Verlag, 2014, p. 328.
- Dasari, R.; Kornienko, A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, *50*, 139. [Химия гетероцикл. соединений **2014**, 160.]
- Домино-реакции в органическом синтезе; Титце, Л.; Браше, Г.; Герике, К. М., Ред.: БИНОМ: Москва. 2013, с. 592.
- Green Chemistry: Theory and Practice*; Anastas, P. T.; Warner, J. C., Eds.; Oxford University Press: New York, 1998, p. 30.
- (a) Akhmetova, V. R.; Nadyrgulova, G. R.; Niatshina, Z. T.; Dzhemilev, U. M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, *45*, 1155. [Химия гетероцикл. соединений **2009**, 1443.] (b) Dotsenko, V. V.; Frolov, K. A.; Krivokolysko, S. G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 109. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, 51, 109.]
- Akhmetova, V. R.; Khabibullina, G. R.; Rakhimova, E. B.; Vagapov, R. A.; Khairullina, R. R.; Niatshina, Z. T.; Murzakova, N. N. *Mol. Diversity* **2010**, *14*, 463.
- Khafizova, S. R.; Akhmetova, V. R.; Korzhova, L. F.; Tyumkina, T. V.; Nadyrgulova, G. R.; Kunakova, R. V.; Kruglov, E. A.; Dzhemilev, U. M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2005**, *54*, 432. [Изв. АН, Сер. хим. **2005**, 423.]
- (a) Akhmetova, V. R.; Niatshina, Z. T.; Khabibullina, G. R.; Bushmarinov, I. S.; Borisova, A. O.; Starikova, Z. A.; Korzhova, L. F.; Kunakova, R. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2010**, *59*, 1002. [Изв. АН, Сер. хим. **2010**, 980.] (b) Akhmetova, V. R.; Nadyrgulova, G. R.; Niatshina, Z. T.; Khairullina, R. R.; Starikova, Z. A.; Borisova, A. O.; Antipin, M. Yu.; Kunakova, R. V.; Dzhemilev, U. M. *Heterocycles* **2009**, *78*, 45.
- Akhmetova, V. R.; Vagapov, R. A.; Nadyrgulova, G. R.; Tyumkina, T. V.; Starikova, Z. A.; Antipin, M. Yu.; Kunakova, R. V.; Dzhemilev, U. M. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 11702.
- Akhmetova, V. R.; Nadyrgulova, G. R.; Khafizova, S. R.; Tyumkina, T. V.; Yakovenko, A. A.; Antipin, M. Yu.; Khalilov, L. M.; Kunakova, R. V.; Dzhemilev, U. M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2006**, *55*, 312. [Изв. АН, Сер. хим. **2006**, 305.]
- (a) Akhmetova, V. R.; Makhmudiyarova, N. N.; Bushmarinov, I. S.; Khabibullina, G. R.; Galimzyanova, N. F. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *49*, 1224. [Химия гетероцикл. соединений **2013**, 1311.] (b) Akhmetova, V. R.; Murzakova, N. N.; Tyumkina, T. V.; Khabibullina, G. R.; Bushmarinov, I. S.; Korzhova, L. F.; Galimzyanova, N. F. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2012**, *61*, 2140. [Изв. АН, Сер. хим. **2012**, 123.] (c) Akhmetova, V. R.; Murzakova, N. N.; Khabibullina, G. R.; Galimzyanova, N. F. *Russ. J. Appl. Chem.* **2011**, *84*, 225. [Журн. прикл. химии **2011**, 84, 229.]
- Akhmetova, V. R.; Khairullina, R. R.; Parfenova, T. I.; Sufiyarova, R. Sh.; Bashkatov, S. A.; Kunakova, R. V. *Pharm. Chem. J.* **2011**, *44*, 534. [Хим.-фарм. журн. **2010**, 44(10), 13.]
- (a) Özçelik, A. B.; Ersan, S.; Ural, A. U.; Özkan, S.; Ertan, M. *Arzneim. Forsch.* **2007**, *57*, 554. (b) Kamal, A. *Heterocycles* **1990**, *31*, 1377.
- (a) Talismanova, M. O.; Sidorov, A. A.; Aleksandrov, G. G.; Charushin, V. N.; Kotovskaya, S. K.; Ananikov, V. P.; Eremenko, I. L.; Moiseeva, I. I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2008**, *57*, 47. [Изв. АН, Сер. хим. **2008**, 45.] (b) Буслева, Т. М.; Громов, С. П.; Сидоренко, Н. И. *Рос. хим. журн.* **2006**, *4*(4), 26.
- Afonin, M. V.; Simanova, S. A.; Burmistrova, N. M.; Shiryayeva, O. A.; Karpov, Yu. A.; Dal'nova, Yu. S.; Panina, N. S. *Inorg. Mater.* **2009**, *45*, 1543. [Завод. лаб. Диагностика материалов **2008**, 74(9), 3.]
- Afonin, M. V., Simanova, S. A.; Burmistrova, N. M.; Panina, N. S.; Karpov, Yu. A.; Dal'nova, O. A. *Russ. J. Appl. Chem.* **2008**, *81*, 1933. [Журн. прикл. химии **2008**, 81, 1816.]
- Akhmetova, V. R.; Anpilogova, G. R.; Khabibullina, G. R.; Akhmadiev, N. S.; Ibragimov, A. G. *Russ. J. Appl. Chem.* **2014**, *87*, 585. [Журн. прикл. химии **2014**, 87, 595.]
- Anpilogova, G. R.; Akhmadiev, N. S.; Khabibullina, G. R.; Akhmetova, V. R. *Russ. J. Appl. Chem.* **2011**, *84*, 786. [Журн. прикл. химии **2011**, 84, 756.]
- Khabibullina, G. R.; Akhmetova, V. R.; Abdullin, M. F.; Tyumkina, T. V.; Khalilov, L. M.; Ibragimov, A. G.; Dzhemilev, U. M. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 3502.
- Khairullina, R. R.; Akmanov, B. F.; Tyumkina, T. V.; Talipova, R. R.; Ibragimov, A. G.; Dzhemilev, U. M. *Macrocyclics* **2015**, *8*, 89.
- (a) Murzakova, N. N.; Prokof'ev, K. I.; Tyumkina, T. V.; Ibragimov, A. G. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 588. [Журн. орган. химии **2012**, 48, 590.] (b) Makhmudiyarova, N. N.; Mudarisova, L. V.; Meshcheryakova, E. S.; Ibragimov, A. G.; Dzhemilev, U. M. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 259.
- Dmitrieva, S. N.; Sidorenko, N. I.; Kurchavov, N. A.; Vedernikov, A. I.; Freidzon, A. Ya.; Kuz'mina, L. G.; Buryak, A. K.; Buslaeva, T. M.; Bagatur'yants, A. A.; Strelenko, Yu. A.; Howard, J. A. K.; Gromov, S. P. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7500.
- Шмидт, В. С.; Межев, Э. А.; Рубисов, В. Н.; Трояновский, Л. В.; Шорохов, Н. А. *Радиохимия* **1986**, *28*, 345.
- Schöniger, W. *Mikrochim. Acta* **1956**, 869.
- Вершинин, А. Д.; Шевченко, В. И.; Игумнов, В. С. Патент РФ 2242429, 20.12.2004.
- Гинзбург, С. И.; Езерская, Н. А.; Прокофьева, И. В.; Федоренко, Н. В.; Шленская, В. И.; Бельский, Н. К. *Аналитическая химия платиновых металлов*; Наука: Москва, 1972, с. 321.
- Пятницкий, И. В.; Сухан, В. В. *Аналитическая химия серебра*; Наука: Москва, 1975, с. 78.
- CrysAlis PRO*; Agilent Technologies: Oxfordshire, Yarnton, 2012.
- Sheldrick, G. M. *SHELX, Program for the Refinement of Crystal Structure*; Göttingen University: Göttingen, 2008.