

Циклотиометилирование первичных аминов формальдегидом и ароматическими дитиолами – эффективный метод конструирования циклофанов

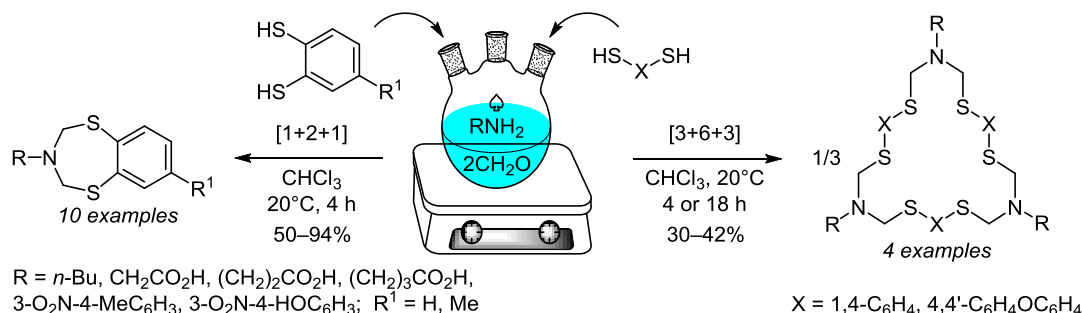
Гузель Р. Хабибуллина^{1*}, Екатерина С. Федотова¹, Татьяна В. Тюмкина¹,
Марат Ф. Абдуллин², Асхат Г. Ибрагимов¹, Усейн М. Джемилев¹

¹ Институт нефтехимии и катализа РАН,
пр. Октября, 141, Уфа 450075, Россия; e-mail: ink@anrb.ru

² Уфимский институт химии РАН,
пр. Октября, 71, Уфа 450054, Россия; e-mail: elmolek@anrb.ru

Поступило 3.11.2017

Принято после доработки 25.05.2018



Разработан эффективный метод синтеза S,N- и S,N,O-содержащих циклофанов реакцией циклотиометилирования первичных аминов формальдегидом и ароматическими дитиолами. Бензол-1,2-дитиолы вступают в реакцию [1+2+1]-циклоконденсации с образованием N-замещенных 1,5,3-бензодитиазепинов, а бензол-1,4-дитиол и 4,4'-димеркаптодифенилоксид вступают в реакцию [3+6+3]-циклоконденсации с образованием циклофанов.

Ключевые слова: ароматические дитиолы, 1,5,3-бензодитиазепины, макрогетероциклы, циклофаны, многокомпонентная циклоконденсация, циклотиометилирование.

Многокомпонентные реакции¹ гетероатомных соединений являются методом проведения последовательных превращений трех или более реагентов с получением в одну стадию новых S,N-содержащих макро- и гетероциклов² без выделения промежуточных соединений. К основным недостаткам данного метода относятся образование побочных продуктов поликонденсации,³ а также циклизация исходных мономеров по нескольким стехиометрическим схемам [n+2n+n] одновременно.⁴ Поэтому в синтезе S,N-содержащих циклофанов для предотвращения побочных реакций и реализации селективной [n+2n+n]-циклоконденсации взятых в реакцию мономеров применяют методы высокого разбавления,⁵ темплатный синтез⁶ или синтез с использованием оснований Манниха.⁷

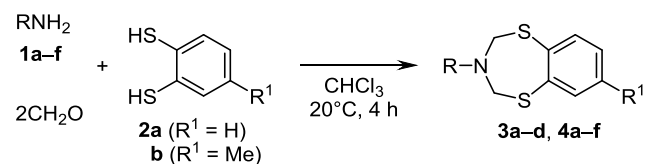
В последние годы для эффективного синтеза макрогетероциклов успешно применяются методы, основанные на принципе многокомпонентной самосборки с участием реагентов с конформационно жесткими пиррол-,

пиридин-, гликолурилсодержащими структурными фрагментами. В зависимости от используемого исходного реагента реакция проходит по определенному типу циклоконденсации [1+2+1],⁸ [2+4+2],⁹ [3+6+3],¹⁰ [4+8+4].¹¹

Интерес к циклофанам обусловлен их применением в качестве сенсоров,¹² молекулярных переключателей¹³ и биологически активных веществ.¹⁴ N,S-Содержащие соединения могут применяться в качестве сорбентов¹⁵ и присадок к смазочным маслам.¹⁶

Учитывая актуальность и практический интерес к исследованиям в области химии циклофанов, в настоящей работе авторами предпринята попытка конструирования S,N- и S,N,O-содержащих циклофанов в одну препаративную стадию многокомпонентной циклоконденсацией первичных аминов с формальдегидом и конформационно жесткими арил- и диарилсодержащими дитиолами.

Предварительными экспериментами было установлено, что реакция циклотиометилирования первич-

Таблица 1. Условия синтеза и выходы 1,5,3-бензодитиазепинов **3a–d** и **4a–f**

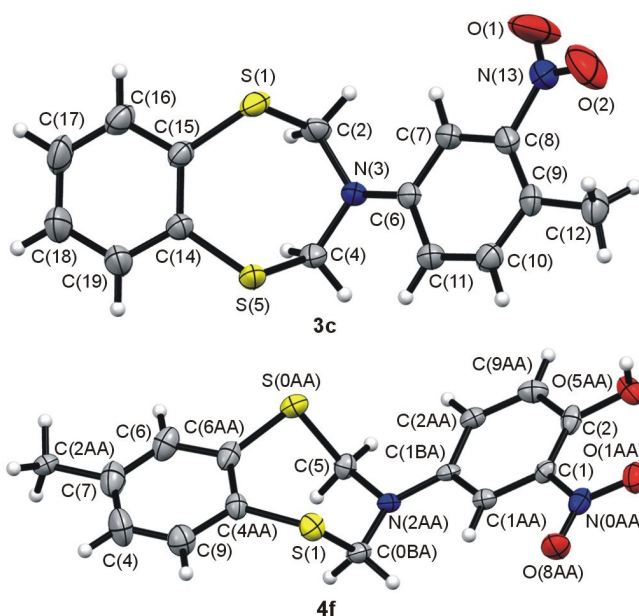
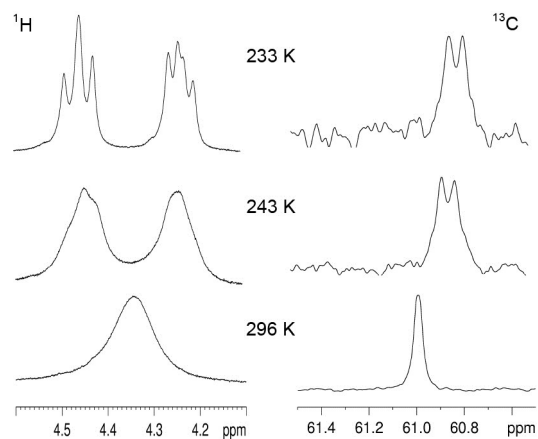
Исходный амин	R	Продукт (выход, %)	
		R ¹ = H	R ¹ = Me
1a	<i>n</i> -Bu	3a (78)	4a (88)
1b	CH ₂ CO ₂ H	3b (71)	4b (52)
1c	(CH ₂) ₂ CO ₂ H	–	4c (92)
1d	(CH ₂) ₃ CO ₂ H	–	4d (78)
1e	3-O ₂ N-4-MeC ₆ H ₃	3c (94)	4e (85)
1f	3-O ₂ N-4-НОС ₆ H ₃	3d (94)	4f (50)

ных аминов **1a–f** формальдегидом и бензол-1,2-дитиолами **2a,b** при мольном соотношении исходных реагентов 1:2:1 и температуре ~20 °С в хлороформе проходит за 4 ч с образованием продуктов [1+2+1]-циклоконденсации – 1,5,3-бензодитиазепинов **3a–d** и **4a–f** с выходами 71–94 и 50–92% соответственно (табл. 1).

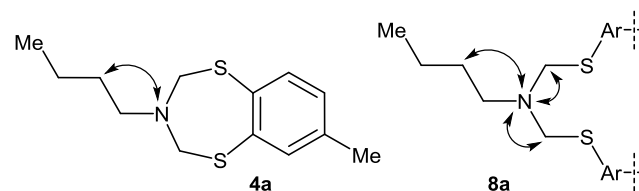
Структура синтезированных 1,5,3-бензодитиазепинов установлена на основе данных спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, а соединений **3c** и **4f** подтверждена также методом РСА (рис. 1). Как видно по рис. 1, дитиазепиновый цикл в кристалле находится в конформации "кресло", а заместитель при атоме азота – в аксиальном положении относительно семичленного гетероцикла.

В спектрах ЯМР ¹H 1,5,3-бензодитиазепинов **3a–d** и **4a,c–f**, записанных в растворах CDCl₃ и DMSO-*d*₆, наблюдается медленная в шкале времени ЯМР инверсия конденсированного с ароматическим циклом гетероцикла, поскольку при комнатной температуре сигналы протонов метиленовой группы NCH₂S проявляются в виде уширенного синглета в области 4.34–4.91 м. д. (W_{1/2} = 28–65 Гц). Для сравнения: в спектрах ЯМР ¹H насыщенных 1,5,3-дитиазепанов соответствующий фрагмент характеризуется узким синглетным сигналом.^{8b} Действительно, для близких по структуре семичленных дитиоацеталей с планарным фрагментом характерны высокие барьеры инверсии и сложный конформационный состав при комнатной температуре.¹⁷ Спектры ЯМР ¹H и ¹³C соединения **4d** в интервале температур 233–298 К показали, что при 258 К достигается температура коалесценции (рис. 2), при температуре 233 К наблюдаются отдельные конформеры.

Таким образом, при комнатной температуре происходит медленный конформационный обмен, что, по-видимому, затрудняет наблюдение ожидаемого кросс-пика между атомом азота и протонами гетероцикла соединений **3d**, **4a,d,e** в 2D гетероядерном спектре ЯМР ¹H–¹⁵N НМВС. Тем не менее мы определили химический сдвиг атома азота по его взаимо-

**Рисунок 1.** Молекулярные структуры соединений **3c** и **4f** по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50%.**Рисунок 2.** Фрагменты низкотемпературных спектров ЯМР ¹H и ¹³C соединения **4d**, записанных в CDCl₃. Изменение сигналов группы NCH₂S в зависимости от температуры.

действию с протонами заместителя в соединениях **4a,d,e** (рис. 3). Найденные значения относительно стандарта (CH₃NO₂) составляют соответственно –331.9, –333.4 и –301.8 м. д. Также были найдены значения химических сдвигов атома азота нитрогруппы в соединениях **3d** (–8.9 м. д.) и **4e** (–5.7 м. д.), которые сравнимы с литературными данными.¹⁸

**Рисунок 3.** Взаимодействия атомов азота с протонами в спектрах ЯМР ¹H–¹⁵N НМВС соединений **4a** и **8a** (фрагмент).

Следует отметить, что в спектрах ЯМР ^{13}C соединений с *N*-арильным заместителем **4e,f**, в отличие от спектров 1,5,3-бензодитиазепинов **4a–d**, магнитно-неэквивалентные атомы углерода метиленовой группы NCH_2S проявляются в виде двух сигналов. Наблюдаемый эффект магнитной неэквивалентности атомов углерода цикла обусловлен отсутствием симметрии в структуре и сопряжением атома азота с ароматическим циклом, которое описано в подобных *N*-замещенных дитиазинановых системах¹⁹ и которое также выражается в смещении химического сдвига атома азота соединения **4e** на $\Delta\delta_{\text{N}}$ 30.1 м. д. относительно химического сдвига атома азота соединения **4a** с *N*-алкильным заместителем.

Многокомпонентная реакция бензол-1,3-дителиола или бензол-1,4-дителиола с CH_2O и глицином (мольное соотношение 1:2:1, $\sim 20^\circ\text{C}$, CHCl_3 , 4 ч) проходит с образованием олигомерных продуктов, что согласуется с данными реакции *meta*-замещенных изомеров.³

В разработанных выше условиях (CHCl_3 , 20°C) многокомпонентная реакция бензол-1,4-дителиола **5** с формальдегидом и бутиламином приводит к продукту [3+6+3]-циклоконденсации **6** с выходом 33% (табл. 2).

Выбранный в качестве α,ω -дителиола 4,4'-димеркаптодифенилоксид (**7**) вступает в реакцию циклоконденсации с формальдегидом и первичными аминами **1a,g,h** (CHCl_3 –EtOH, 20°C) с образованием соответствующих циклофанов **8a–c** с выходами 30–42% (табл. 2). Наряду с соединением **8b** образуется малорастворимый в хлороформе и ДМСО продукт, идентификация которого затруднена. Соединение **8a** при хранении превращается в смолообразное вещество. Аминокислоты **1b–d** и аминокислоты **1f** в этих условиях нам не удалось вовлечь в реакцию с 4,4'-димеркаптодифенилоксидом (**7**).

В спектре ЯМР ^1H макроциклических циклофанов **8a,b** характеристичные метиленовые протоны цикла NCH_2S проявляются узким синглетом. Двумерный гетероядерный спектр ^1H – ^{15}N HMBC соединения **8a** свидетельствует о наличии сигнала атома азота при -328.2 м. д., кроме того, в отличие от бензодитиазепинов **3d, 4a,d,e**,

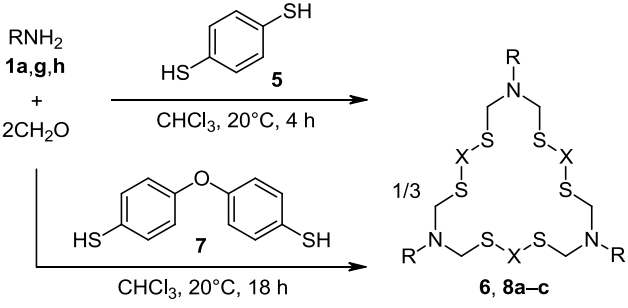
найлены два кросс-пика, соответствующие взаимодействиям атома азота как с протонами *N*-бутильного заместителя, так и с протонами NCH_2S макрогетероцикла (рис. 3). Тогда как наблюдаемый в спектре ^1H – ^{15}N HMBC соединения **8b** кросс-пик с химическим сдвигом атома азота -304.7 м. д. соответствует взаимодействию атомов азота с протонами фенильного заместителя. Сравнение химических сдвигов атома азота в спектрах соединений **8a,b** ($\Delta\delta_{\text{N}}$ 23.5 м. д.) подтверждает наличие сопряжения между неподеленной парой атома азота и ароматическим заместителем в макрогетероцикле **8b**.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что бензол-1,2-дителиолы реагируют с формальдегидом и первичными алифатическими, ароматическими аминами и аминокислотами, образуя 1,5,3-бензодитиазепины. В опытах с бензол-1,4-дителиолом и 4,4'-димеркаптодифенилоксидом удается осуществить однореакторные синтезы соответствующих макрогетероциклов.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Vertex 70v, маслянистые продукты (соединения **3a, 4a, 6, 8a,c**) – в виде тонкого слоя, порошкообразные продукты (остальные соединения) – в суспензии в вазелиновом масле. УФ спектры зарегистрированы на UV/Vis-спектрометре PerkinElmer precisely Lambda 750 в CHCl_3 в диапазоне длин волн 200–1000 нм, толщина кюветы *l* 0.2 см. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 400 (400 и 100 МГц соответственно, соединения **3a–c, 4b,c,f, 6**) и Bruker Ascend 500 (500 и 125 МГц соответственно, остальные соединения). Гомо- (^1H – ^1H COSY) и гетероядерные (^1H – ^{13}C HSQC, ^1H – ^{13}C HMBC) двумерные спектры ЯМР соединений **3d, 4a,c–f, 6, 8a–c** зарегистрированы на спектрометре Bruker Ascend 500 (500 и 125 МГц соответственно). Растворитель – ДМСО-*d*₆ (соединения **3b, 4b,c**) и CDCl_3 (остальные соединения). В качестве внутренних стандартов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C использованы сигналы растворителя (CDCl_3 : 7.28 м. д. для ядер ^1H и 77.1 м. д. для ядер ^{13}C , ДМСО-*d*₆: 2.50 м. д. для ядер ^1H и 39.5 м. д. для ядер ^{13}C). Химические сдвиги ЯМР ^{15}N определены с использованием методики ^1H – ^{15}N HMBC на спектрометре Bruker Ascend 500 (50 МГц), их значения рассчитаны относительно внутреннего стандарта нитрометана (380.2 м. д.). Хромато-масс-спектры соединений **3a, 4a** записаны на хроматографе Shimadzu GC 2010 с масс-спектрометрическим детектором Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra. Использована капиллярная колонка Supelco 5 ms (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Газ-носитель – гелий, температура инжектора 260°C , интерфейса 260°C , ионного источника 200°C , ионизация ЭУ (70 эВ). Масс-спектры соединений **3b,d 4b–d,f, 6, 8a–c** (для соединений **3d, 4f** – масс-спектры высокого разрешения) в режиме MALDI-TOF зарегистрированы на спектрометре Bruker MALDI-TOF Autoflex III, в качестве матриц использованы α -циано-4-гидроксикоричная и

Таблица 2. Условия синтеза и выходы соединений **6, 8a–c**



Исходный амин	R	Продукт (выход, %)	
		X = 1,4-C ₆ H ₄	X = 4,4'-C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄
1a	<i>n</i> -Bu	6 (33)	8a (42)
1g	Ph	–	8b (34)
1h	2-O ₂ NC ₆ H ₄	–	8c (30)

синапиновая кислоты, проба приготовлена методом высушенной капли в CHCl_3 (1:10). Масс-спектры соединений **3c,d**, **4e,f**, **6** и **8a,b** записаны на жидкостном хромато-масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010 EV в условиях ионизации электрораспылением (соединение **8b**) или химической ионизации при атмосферном давлении (остальные соединения). Применен шприцевой ввод образца, 0.1 мл/мин, элюент $\text{MeCN-H}_2\text{O}$, 95:5, в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов при потенциале капилляра 4.5 и -3.5 кВ. Температура интерфейса при химической ионизации 250 °С. Температура нагревателя 200 °С, температура испарителя 230 °С. Скорость потока небулизирующего (распыляющего) газа (N_2) 1.5 и 2.5 л/мин соответственно для режимов ионизации электрораспылением и химической ионизации. Элементный состав С, Н и N определен на CHN-анализаторе Carlo Erba 1106. Содержание серы определено по методу Шённигера.²⁰ Температуры плавления определены на приборе РНМК 80/2617 (столике Кофлера). Индивидуальные соединения получены хроматографированием на силикагеле марки КСК (50–160 мкм). Элюенты, используемые для колоночной хроматографии, указаны в описаниях полученных соединений. ТСХ проведена на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А, проявление в парах иода.

Исходные амины, аминокислоты и дитиолы с содержанием основного вещества не менее 98% и формальдегид (37% формалин) являются коммерчески доступными препаратами (Acros) и использованы без дополнительной очистки.

Синтез соединений 3a–d, 4a–f, 6 циклотиио-метилированием аминов 1a–f формальдегидом и бензодитиолами 2a,b, 5 (общая методика). В стеклянный реактор, установленный на магнитной мешалке, при комнатной температуре (~20 °С) помещают 0.15 мл (2 ммоль) 37% формалина и 1 ммоль ароматического дитиола **2a,b, 5**, добавляют 4 мл CHCl_3 и перемешивают в течение 30 мин. Затем смесь охлаждают до 0 °С и по каплям добавляют 1 ммоль амина **1a–f** (*n*-бутиламин (**1a**) добавляют в чистом виде, аминокислоты **1b–d** предварительно растворяют в 4 мл H_2O , нитроанилины **1e,f** – в 4 мл CHCl_3). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч, экстрагируют CHCl_3 . Органический экстракт сушат над MgSO_4 , растворитель упаривают на ротормном испарителе, полученные соединения очищают колоночной хроматографией.

3-Бутил-3,4-дигидро-2H-1,5,3-бензодитиазепин (3a). Выход 0.18 г (78%), бесцветное масло, R_f 0.95 (EtOAc-PhH , 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 667 (–C–S–), 1121 (–C–N–), 1156, 1274, 1339, 2927 (CH_2), 2955 (CH_2). УФ спектр, λ_{max} , нм: 260.05, 295.16. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 0.98 (3H, т, *J* = 7.2, CH_3); 1.35–1.44 (2H, м, (CH_2) $_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.46–1.54 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.10 (2H, т, *J* = 7.2, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 4.40 (4H, уш. с, $2\text{NCH}_2\text{S}$); 7.10–7.15 (2H, м, H Ar); 7.56–7.61 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.0 (CH_3); 20.5 ((CH_2) $_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 28.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 48.7 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 61.1 ($2\text{NCH}_2\text{S}$); 127.5 (CH Ar); 134.2 (CH Ar); 142.6 (C Ar). Масс-

спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 239 [M] $^+$ (30), 206 [M-HS] $^+$ (73), 153 [$\text{M-CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2$] $^+$ (100), 98 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}$] $^+$ (61), 57 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$] $^+$ (64), 42 [$\text{N}(\text{CH}_2)_2$] $^+$ (84). Найдено, %: С 60.14; Н 7.09; N 5.93; S 26.65. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NS}_2$. Вычислено, %: С 60.21; Н 7.16; N 5.85; S 26.79.

2-(2H-1,5,3-Бензодитиазепин-3(4H)-ил)этановая кислота (3b). Выход 0.17 г (71%), бесцветный порошок, т. пл. 190–192 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 744 (–C–S–), 1102 (–C–N–), 1201 (–C–N–), 1223, 1288, 1377 (–O–H), 1418 (CH_2), 1460, 1717 (C=O), 2854 (CH_2), 2924 (CH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 3.82 (2H, с, $\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$); 4.43 (4H, уш. с, $2\text{NCH}_2\text{S}$); 7.17–7.20 (2H, м, H Ar); 7.53–7.56 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 50.4 ($\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$); 61.1 ($2\text{NCH}_2\text{S}$); 128.3 (CH Ar); 134.4 (CH Ar); 142.2 (C Ar); 171.3 (CO_2H). Масс-спектр, m/z : 280 [M+K] $^+$ (29); 242 [M+H] $^+$ (100); 117 [$\text{CHOCH}_2\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{S}$] $^+$ (97). Найдено, %: С 49.69; Н 4.52; N 5.87; S 26.64. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 49.77; Н 4.59; N 5.80; S 26.57.

3-(4-Метил-3-нитрофенил)-3,4-дигидро-2H-1,5,3-бензодитиазепин (3c). Выход 0.29 г (94%), желтый порошок, т. пл. 167–169 °С, R_f 0.97 ($\text{Me}_2\text{CO-EtOAc-PhH}$, 1:1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 633 (–C–S–), 1005, 1034 (–C–N–), 1241 (–C–N), 1276, 1345 (–C–NO $_2$), 1416, 1446 (–CH $_3$), 1528 (Ar–NO $_2$), 1624, 1738, 2881 (CH_3), 2926 (CH_2), 2958 (CH_2). УФ спектр, λ_{max} , нм: 258.83. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.57 (3H, с, CH_3); 4.91 (4H, уш. с, $2\text{NCH}_2\text{S}$); 7.14 (1H, д, д, $^3J = 8.4$, $^4J = 2.8$, H Ar'); 7.18–7.23 (2H, м, H Ar); 7.34 (1H, д, $^3J = 8.4$, H Ar'); 7.61 (1H, д, $^4J = 2.8$, H Ar'); 7.63–7.68 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 19.8 (CH_3); 57.2 ($2\text{NCH}_2\text{S}$); 113.5 (CH Ar'); 122.0 (CH Ar'); 125.1 (C Ar'); 128.2 (CH Ar); 133.8 (CH Ar); 134.7 (CH Ar'); 141.1 (C Ar); 143.7 (C Ar'); 149.8 (C–NO $_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 360 [$\text{M+H+CH}_3\text{CN}$] $^+$ (71), 319 [M+H] $^+$ (100). Найдено, %: С 56.64; Н 4.37; N 8.73; S 20.25. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 56.58; Н 4.43; N 8.80; S 20.14.

4-(2H-1,5,3-Бензодитиазепин-3(4H)-ил)-2-нитрофенол (3d). Выход 0.29 г (94%), красные кристаллы, т. пл. 180–182 °С, R_f 0.92 ($\text{Me}_2\text{CO-EtOAc-PhH}$, 1:1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 637 (–C–S–), 841 (C–N), 1081 (–C–OH), 1136 (–C–N–), 1243 (C–N), 1273, 1335 (NO $_2$), 1384 (O–H), 1417, 1443, 1537, 1619. УФ спектр, λ_{max} , нм: 258.79. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 4.87 (4H, уш. с, $2\text{NCH}_2\text{S}$); 7.20–7.22 (3H, м, H Ar, H Ar'); 7.37 (1H, д, д, $^3J = 9.5$, $^4J = 3.0$, H Ar'); 7.65–7.67 (2H, м, H Ar); 7.72 (1H, д, $^4J = 3.0$, H Ar'); 10.33 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 57.8 ($2\text{NCH}_2\text{S}$); 113.1 (CH Ar'); 121.0 (CH Ar'); 128.2 (CH Ar); 128.6 (CH Ar'); 133.7 (C Ar'); 134.7 (CH Ar); 138.4 (C Ar'); 141.2 (C Ar); 149.7 (C–OH). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: –8.9 (с, NO $_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 362 [$\text{M+H+CH}_3\text{CN}$] $^+$ (100), 321 [M+H] $^+$ (82); 319 [M-H] $^-$ (100). Найдено, m/z : 319.0380 [M-H] $^-$. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$. Вычислено, m/z : 319.0211.

3-Бутил-7-метил-3,4-дигидро-2H-1,5,3-бензодитиазепин (4a). Выход 0.22 г (88%), белый порошок, т. пл. 36–37 °С, R_f 0.92 (EtOAc-PhH , 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 634 (–C–S–), 665, 1102 (–C–N–), 1255, 1339, 1456 (CH_3), 1586, 2858 (CH_2), 2921 (CH_2), 2955 (CH_3). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 0.97 (3H, т, *J* = 7.2,

(CH₂)₃CH₃); 1.36–1.43 (2H, м, (CH₂)₂CH₂CH₃); 1.47–1.53 (2H, м, CH₂CH₂CH₂CH₃); 2.30 (3H, с, 7-CH₃); 3.09 (2H, т, *J* = 7.2, NCH₂(CH₂)₂CH₃); 4.38 (4H, уш. с, 2NCH₂S); 6.94 (1H, д, ³*J* = 8.0, H Ar); 7.42 (1H, с, H Ar); 7.46 (1H, д, ³*J* = 8.0, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14.0 ((CH₂)₃CH₃); 20.5 ((CH₂)₂CH₂CH₃); 20.8 (ArCH₃); 28.5 (CH₂CH₂CH₂CH₃); 48.7 (NCH₂(CH₂)₂CH₃); 61.2 (2NCH₂S); 128.3 (CH Ar); 134.1 (CH Ar); 134.9 (CH Ar); 137.7 (C-7); 139.0 (C Ar); 142.3 (C Ar). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: -331.9 (с, N(CH₂)₃CH₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 253 [M]⁺ (39), 220 [M-HS]⁺ (93), 167 [M-CH₃(CH₂)₃NHCH₂]⁺ (100), 98 [CH₃(CH₂)₃N(CH₂)CH]⁺ (54), 57 [CH₃(CH₂)₃]⁺ (54), 42 [NCH₂CH₂]⁺ (86). Найдено, %: С 61.56; Н 7.60; N 5.48. C₁₃H₁₉NS₂. Вычислено, %: С 61.61; Н 7.56; N 5.53.

2-(7-Метил-2H-1,5,3-бензодитиазепин-3(4H)-ил)-этановая кислота (4b). Выход 0.14 г (52%), белый порошок, т. пл. 196–198 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 641 (C-S), 670 (C-S), 945, 1116 (C-N), 1213 (C-N), 1240, 1403 (O-H), 1459 (CH₃), 1717 (C=O), 2854 (CH₂), 2924 (CH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.23 (3H, с, CH₃); 3.81 (2H, с, CH₂CO₂H); 4.38–4.43 (4H, м, 2NCH₂S); 7.00 (1H, д, ³*J* = 7.6, H Ar); 7.38 (1H, с, H Ar); 7.42 (1H, д, ³*J* = 7.6, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 20.7 (CH₃); 50.4 (CH₂CO₂H); 61.2 (2NCH₂S); 128.9 (CH Ar); 134.3 (CH Ar); 134.9 (CH Ar); 138.1 (C Ar); 138.7 (C Ar); 142.0 (C Ar); 171.2 (CO₂H). Масс-спектр, *m/z*: 256 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 51.69; Н 5.17; N 5.54; S 25.02. C₁₁H₁₃NO₂S₂. Вычислено, %: С 51.74; Н 5.13; N 5.49; S 25.11.

3-(7-Метил-2H-1,5,3-бензодитиазепин-3(4H)-ил)-пропановая кислота (4c). Выход 0.25 г (92%), белый порошок, т. пл. 141–144 °С, *R*_f 0.93 (2-PrOH-CH₂Cl₂, 1:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 756 (C-S), 1042 (C-N), 1104, 1214 (C-N), 1274, 1425 (CH₂), 1456 (CH₃), 1585, 1710 (C=O), 2855 (CH₂), 2920 (CH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.23 (3H, с, CH₃); 2.32 (2H, т, ³*J* = 7.2, NCH₂CH₂CO₂H); 3.19 (2H, т, ³*J* = 7.2, NCH₂CH₂CO₂H); 4.39 (4H, уш. с, 2NCH₂S); 6.96 (1H, д, ³*J* = 7.6, H Ar); 7.35 (1H, с, H Ar); 7.39 (1H, д, ³*J* = 7.6, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 20.7 (CH₃); 33.7 (2H, уш. с, NCH₂CH₂CO₂H); 45.7 (2H, уш. с, NCH₂CH₂CO₂H); 61.2 (2NCH₂S); 128.7 (CH Ar); 134.2 (CH Ar); 134.9 (CH Ar); 137.7 (C Ar); 139.1 (C Ar); 142.5 (C Ar); 176.8 (CO₂H). Масс-спектр, *m/z*: 308 [M+K]⁺ (100), 292 [M+Na]⁺ (67), 270 [M+H]⁺ (28). Найдено, %: С 53.58; Н 5.57; N 5.26; S 23.74. C₁₂H₁₅NO₂S₂. Вычислено, %: С 53.50; Н 5.61; N 5.20; S 23.81.

4-(7-Метил-2H-1,5,3-бензодитиазепин-3(4H)-ил)-бутановая кислота (4d). Выход 0.21 г (78%), белый порошок, т. пл. 113–115 °С, *R*_f 0.95 (2-PrOH-CH₂Cl₂, 1:2). ИК спектр, ν, см⁻¹: 634 (C-S), 667, 1107 (C-N), 1275, 1338, 1422 (CH₂), 1457 (CH₃), 1705 (C=O), 2851 (CH₂), 2877 (CH₃), 2920 (CH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.85 (2H, квинтет, ³*J* = 7.0, NCH₂CH₂CH₂CO₂H); 2.30 (3H, с, CH₃); 2.44 (2H, т, ³*J* = 7.0, NCH₂(CH₂)₂CO₂H); 3.15 (2H, т, ³*J* = 7.0, CH₂CO₂H); 4.34 (4H, уш. с, 2NCH₂S); 6.94 (1H, д, ³*J* = 7.5, H Ar); 7.42 (1H, с, H Ar); 7.46 (1H, д, ³*J* = 7.5, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 20.8 (CH₃); 21.3 (NCH₂CH₂CH₂CO₂H); 32.0 (N(CH₂)₂CH₂CO₂H);

48.2 (NCH₂(CH₂)₂CO₂H); 61.0 (2NCH₂S); 128.4 (CH Ar); 134.1 (CH Ar); 134.9 (CH Ar); 137.8 (C-7); 138.8 (C Ar); 142.1 (C Ar); 179.7 (CO₂H). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: -333.4 (с, N(CH₂)₃CO₂H). Масс-спектр, *m/z*: 322 [M+K]⁺ (100), 306 [M+Na]⁺ (47). Найдено, %: С 54.97; Н 5.99; N 5.02; S 22.56. C₁₃H₁₇NO₂S₂. Вычислено, %: С 55.09; Н 6.05; N 4.94; S 22.63.

7-Метил-3-(4-метил-3-нитрофенил)-3,4-дигидро-2H-1,5,3-бензодитиазепин (4e). Выход 0.28 г (85%), желтый порошок, т. пл. 164–166 °С, *R*_f 0.88 (EtOAc-CH₂Cl₂-PhH, 1:6:6). ИК спектр, ν, см⁻¹: 637 (C-S), 926, 1133 (C-N), 1211, 1242 (C-N), 1283, 1345 (C-NO₂), 1377 (CH₃), 1461 (CH₃), 1622, 2724. УФ спектр, λ_{max}, нм: 258.51. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.33 (3H, с, 7-CH₃); 2.57 (3H, с, 4'-CH₃); 4.88 (4H, уш. с, 2NCH₂S); 7.02 (1H, д, ³*J* = 8.0, H Ar); 7.13 (1H, д, д, ³*J* = 8.5, ⁴*J* = 2.7, H Ar'); 7.33 (1H, д, ³*J* = 8.5, H Ar'); 7.49 (1H, с, H Ar); 7.53 (1H, д, ³*J* = 8.0, H Ar); 7.60 (1H, д, ⁴*J* = 2.7, H Ar'). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 19.8 (4'-CH₃); 20.8 (7-CH₃); 57.2, 57.3 (2NCH₂S); 113.4 (CH Ar'); 122.0 (CH Ar'); 125.0 (*ipso*-C Ar'); 129.0 (CH Ar); 133.8 (CH Ar'); 134.6 (CH Ar); 135.4 (CH Ar); 137.5 (C_{Ar}-S); 138.5 (C-7); 140.9 (C_{Ar}-S); 143.8 (C-3'); 149.8 (C-4'). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: -5.7 (с, NO₂); -301.8 (с, N-Ar'). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 374 [M+H+CH₃CN]⁺ (14), 333 [M+H]⁺ (23), 83 [2MeCN+H]⁺ (100). Найдено, %: С 57.71; Н 4.84; N 8.37. C₁₆H₁₆N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 57.81; Н 4.85; N 8.43.

4-(7-Метил-2H-1,5,3-бензодитиазепин-3(4H)-ил)-2-нитрофенол (4f). Выход 0.16 г (50%), красные кристаллы, т. пл. 174–176 °С, *R*_f 0.90 (EtOAc-CH₂Cl₂-PhH, 1:6:6). ИК спектр, ν, см⁻¹: 641 (C-S), 925, 1023, 1075 (C-OH), 1129 (C-N), 1207, 1234 (C-N), 1282, 1327, 1377 (O-H), 1420, 1454 (CH₃), 1487, 1538, 2854 (CH₂), 2923 (CH₂). УФ спектр, λ_{max}, нм: 447.07. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.34 (3H, с, CH₃); 4.85 (4H, уш. с, 2NCH₂S); 7.02 (1H, д, ³*J* = 7.7, H Ar); 7.20 (1H, д, ³*J* = 9.2, H Ar'); 7.36 (1H, д, д, ³*J* = 9.2, ⁴*J* = 3.0, H Ar'); 7.49 (2H, с, H Ar); 7.53 (1H, д, ³*J* = 7.7, H Ar); 7.71 (1H, д, ⁴*J* = 3.0, H Ar'). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 20.8 (CH₃); 57.8, 57.9 (2NCH₂S); 113.0 (CH Ar'); 121.0 (CH Ar'); 128.5 (CH Ar'); 129.0 (CH Ar); 133.7 (C Ar'); 134.6 (CH Ar); 135.3 (CH Ar); 137.6 (C Ar); 138.4, 138.5 (C Ar, C Ar'); 140.9 (C Ar); 149.6 (C-4'). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 376 [M+H+CH₃CN]⁺ (5), 335 [M+H]⁺ (4), 83 [2MeCN+H]⁺ (100); 333 [M-H]⁻ (100). Найдено, *m/z* 333.0309 [M-H]⁺. C₁₅H₁₃N₂O₃S₂. Вычислено, 333.0368.

4,10,16-Трибутил-2,6,8,12,14,18-гексатиа-4,10,16-триаза-1,7,13(1,4)-трибензолациклооктадекафан (6). Выход 0.08 г (33%), желтое вязкое масло. ИК спектр, ν, см⁻¹: 621 (C-S), 1011, 1099 (C-N), 1260, 1473, 1896, 2861 (CH₃), 2929 (CH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.82 (9H, уш. с, 3CH₃); 1.17–1.25 (6H, м, 3CH₂CH₃); 1.27–1.32 (6H, м, 3CH₂CH₂CH₃); 2.68–2.70 (6H, м, 3NCH₂(CH₂)₂CH₃); 4.33–4.46 (12H, м, 6NCH₂S); 7.28–7.40 (12H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 13.9 (3CH₃); 20.2 (3CH₂CH₃); 29.2 (3CH₂CH₂CH₃); 51.2 (3NCH₂(CH₂)₂CH₃); 61.6 (6NCH₂S); 132.4 (C Ar); 136.5 (C Ar). Масс-спектр (MALDI-TOF), *m/z*: 716 [M-H]⁺ (15); 659 [M-Bu-H]⁺

(28); 616 $[M-(BuN(CH_3)_2)]^+$ (100). Масс-спектр (APCI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 479 $[M-(N(Bu)CH_2SArSCH_2)+H]^+$ (52), 255 $[M-(C_{23}H_{31}N_2S_4)+H]^+$ (38); 86 $[CH_3(CH_2)_3NCH_2+H]^+$ (100). Найдено, %: С 60.27; Н 7.09; N 5.79; S 26.86. $C_{36}H_{51}N_3S_6$. Вычислено, %: С 60.21; Н 7.16; N 5.85; S 26.79.

Синтез соединений 8a–d циклотиметилированием первичных аминов 1a,g,h формальдегидом и 4,4'-димеркаптодифенилоксидом (7) (общая методика). В стеклянный реактор, установленный на магнитной мешалке, при комнатной температуре (~ 20 °С) помещают 0.45 мл (6 ммоль) 37% формалина и 0.70 г (3 ммоль) 4,4'-димеркаптодифенилоксида (7), растворенного в 20 мл $CHCl_3$. Смесь перемешивают в течение 30 мин, затем по каплям добавляют 3 ммоль первичного амина **1a,g,h** (*орто*-нитроанилин (**1h**) предварительно растворяют в 15 мл $CHCl_3$). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 18 ч, затем экстрагируют $CHCl_3$. Органическую фазу сушат над $MgSO_4$, растворитель упаривают на ротонном испарителе, полученные соединения **8a–c** очищают колоночной хроматографией.

6,14,22-Трибутил-2,10,18-триокса-4,8,12,16,20,24-гексатиа-6,14,22-триаза-1,3,9,11,17,19(1,4)-гексабензол-ациклотетракозафан (8a). Выход 0.43 г (42%), желтое вязкое масло, R_f 0.93 ($Me_2CO-EtOAc-PhH$, 1:2:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 648 (–C–S–), 1082 (–C–N–), 1237, 1377 (CH_3), 1484, 1580, 1673 (C=O), 2871 (CH_3), 2931 (CH_2), 2958 (CH_3). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0.85 (9H, уш. с, $3CH_3$); 1.17–1.25 (6H, м, $3CH_2CH_3$); 1.27–1.32 (6H, м, $3CH_2CH_2CH_3$); 2.70–2.74 (6H, м, $3NCH_2(CH_2)_2CH_3$); 4.42 (12H, с, $6NCH_2S$); 6.91–6.93 (12H, м, H Ar); 7.42–7.44 (12H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.9 ($3CH_3$); 20.2 ($3CH_2CH_3$); 29.3 ($3CH_2CH_2CH_3$); 51.2 ($3NCH_2(CH_2)_2CH_3$); 62.4 (12NCH₂S); 119.3 (C Ar); 130.8 (C Ar); 134.0 (C Ar); 156.3 (C Ar). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: –328.2 (с, N–Bu). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 935 $[M-Bu-H]^+$ (100). Масс-спектр (APCI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 663 $[M-BuNCH_2SC_6H_4OC_6H_4SCH_2+H]^+$ (92), 332 $[BuNCH_2SC_6H_4OC_6H_4SCH_2+H]^+$ (27), 157 $[N(Bu)CHS+MeCN]^+$ (100), 116 $[N(Bu)CHS]^+$ (20). Найдено, %: С 65.28; Н 6.44; N 4.18; S 19.32. $C_{54}H_{63}N_3O_3S_6$. Вычислено, %: С 65.22; Н 6.39; N 4.23; S 19.34.

6,14,22-Трифенил-2,10,18-триокса-4,8,12,16,20,24-гексатиа-6,14,22-триаза-1,3,9,11,17,19(1,4)-гексабензол-ациклотетракозафан (8b). Выход 0.36 г (34%), бесцветные кристаллы, т. пл. 166–170 °С, R_f 0.95 ($EtOH-CHCl_3-PhH$, 1:2:2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 649 (–C–S–), 746 (–C–S–), 1040 (–C–O–), 1079, 1094 (–C–N–), 1204, 1240 (–C–N), 1268 (–C–O–C–), 1483, 1596, 1612, 2851 (CH_2), 2922 (CH_2). УФ спектр, λ_{max} , нм: 270.26. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 4.70 (12H, с, $6NCH_2S$); 6.92–7.01 (21H, м, H Ar); 7.34–7.40 (18H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 60.4 (NCH_2S); 114.0; 119.4; 119.6; 129.5; 129.6; 135.3; 145.5; 156.7. Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: –304.7 (с, N–Ar). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 806 $[M-(CH_2SC_6H_4OC_6H_4S)-H]^+$ (100). Масс-спектр (ESI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1092 $[M+K]^+$ (5); 352 $[PhNCH_2SC_6H_4OC_6H_4SCH_2+H]^+$ (87), 83 $[2MeCN+H]^+$ (100). Найдено, %: С 68.10;

Н 4.72; N 3.86; S 18.46. $C_{60}H_{51}N_3O_3S_6$. Вычислено, %: С 68.34; Н 4.88; N 3.98; S 18.24.

6,14,22-Трис(2-нитрофенил)-2,10,18-триокса-4,8,12,16,20,24-гексатиа-6,14,22-триаза-1,3,9,11,17,19(1,4)-гексабензолациклотетракозафан (8c). Выход 0.36 г (30%), желтое вязкое масло, R_f 0.92 ($EtOAc-PhH$, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 664 (–C–S–), 914, 1012, 1029 (–C–N–), 1091 (–C–N–), 1137, 1166, 1237 (–C–N–), 1274, 1344, 1384 (CH_3), 1483, 1525, 1579 (C–NO₂), 1623, 2855 (CH_2), 2926 (CH_2). УФ спектр, λ_{max} : 272.15. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 4.76–4.79 (12H, м, $6NCH_2S$); 6.81–7.06 (21H, м, H Ar); 7.42–7.43 (15H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 50.0 (NCH_2S); 115.0 (C Ar); 117.1 (C Ar); 119.1 (C Ar); 119.8 (C Ar); 126.9 (C Ar); 131.1 (C Ar); 131.8 (C Ar); 136.0 (C Ar); 143.0 (C Ar); 157.4 (C Ar). Масс-спектр, m/z : 1143 $[M-SCH_2+H]^+$ (8), 993 $[M-(SCH_2N(C_6H_4NO_2)CH_2)+H]^+$ (10), 761 $[M-(SCH_2N(C_6H_4NO_2)CH_2SC_6H_4OC_6H_4S)+H]^+$ (100). Найдено, %: С 60.65; Н 4.00; N 7.13; S 16.26. $C_{60}H_{48}N_6O_9S_6$. Вычислено, %: С 60.59; Н 4.07; N 7.07; S 16.17.

Рентгеноструктурное исследование соединений 3c, 4f выполнено на дифрактометре Xcalibur Gemini Eos, оборудованном пространственным детектором EOS CCD (графитовый монохроматор, MoK α -излучение, λ 0.71073 Å, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}}$ 62°). Сбор и обработка результатов выполнены с помощью программы CrysAlisPro Oxford Diffraction Ltd.²¹ Кристаллы соединений **3c** и **4f**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены медленным испарением элюента при комнатной температуре из фракций после хроматографирования. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода выявлены из разностных фурье-синтезов и уточнены изотропно. Расчеты выполнены по программе SHELX.²²

Кристалл соединения **3c** ($C_{15}H_{14}N_2O_2S_2$, M 318.42 г/моль) триклинный, пространственная группа $P-1$. Параметры элементарной ячейки: a 4.8739(5), b 12.5513(18), c 13.6643(12) Å; α 63.883(12), β 89.487(8), γ 79.781(11)°; V 736.38(16) Å³; Z 2; T 293(2) К; μ (MoK α) 0.367 мм^{–1}; $d_{\text{выч}}$ 1.436 г/см³. Всего собрано 12844 отражения ($3.33^\circ \leq 2\theta \leq 58.408^\circ$), в том числе 3023 уникальных (R_{int} 0.0891). Окончательные значения факторов расходимости R_1 0.0712 для независимых наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ и wR_2 0.1979 для всех независимых отражений.

Кристалл соединения **4f** ($C_{15}H_{14}N_2O_3S_2$, M 334.42 г/моль) моноклинный, пространственная группа $P2_1/n$. Параметры элементарной ячейки: a 16.822(4), b 4.8640(14), c 18.478(7) Å; β 92.17(3)°; V 1510.8(8) Å³; Z 4; T 293(2) К; μ (MoK α) 0.366 мм^{–1}; $d_{\text{выч}}$ 1.470 г/см³. Всего собрано 3479 отражений ($4.412^\circ \leq 2\theta \leq 57.9^\circ$), в том числе 2369 уникальных (R_{int} 0.067). Окончательные значения факторов расходимости R_1 0.0914 для отражений с $I > 2\sigma(I)$ и wR_2 0.1970 для всех независимых отражений.

Полный набор рентгеноструктурных данных для соединений **3c**, **4f** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1560094, CCDC 1559769 соответственно).

Файл сопроводительной информации, содержащий спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **3a–d**, **4a–f**, **8a–c**, а также спектры ^1H – ^{15}N НМВС соединений **4a**, **8a,b**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-5240.2018.3) и в рамках проектной части государственного задания (АААА-А17-117012610060-7 и АААА-А17-117011910027-0).

Структурные исследования соединений проведены в Центре коллективного пользования "Агидель" при Институте нефтехимии и катализа РАН. Масс-спектры соединений **3c,d**, **4e,f**, **6** и **8a,b** записаны в центре коллективного пользования УфИХ РАН "Химия".

Список литературы

- (a) *Multicomponent Reactions: Concepts and Applications for Design and Synthesis*; Herrera, R. P.; Marqués-López, E., Eds.; Wiley-VCH Verlag, 2015, 532 p. (b) *Multicomponent Reactions in Organic Synthesis*; Zhu, J.; Wang, Q.; Wang, M.-X., Eds.; Wiley-VCH Verlag, 2015, 512 p. (c) Dasari, R.; Kornienko, A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 50, 139. [Химия гетероцикл. соединений **2014**, 160.] (d) Dömling, A. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 17.
- (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.] (c) Li, Y.; Yin, G.; Guo, H.; Zhou, B.; Wu, A. *Synthesis* **2006**, 2897. (d) Akhmetova, V. R.; Akhmadiev, N. S.; Ibragimov, A. G. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2016**, 65, 1653. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2016**, 1653.]
- 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.]
- Pang, T.; Yang, Q.; Gao, M.; Wang, M.; Wu, A. *Synlett* **2011**, 3046.
- Хираока М. *Краун-соединения. Свойства и применение*; Мир: Москва, 1986, с. 39.
- (a) Sujatha, S.; Balasubramanian, S.; Varghese, B. *Polyhedron* **2009**, 28, 3723. (b) Borisova, N. E.; Reshetova, M. D.; Ustynyuk, Yu. A. *Russ. Chem. Rev.* **2007**, 76, 785. [*Успехи химии* **2007**, 76, 843.] (c) Constable, E. C. *Metals and Ligand Reactivity: an Introduction to the Organic Chemistry of Metal Complexes*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005, p. 135.
- (a) Rivera, A.; Quevedo, R. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 8335. (b) Makhmudiyarova, N. N.; Khatmullina, G. M.; Meshcheryakova, E. S.; Khalilov, L. M.; Ibragimov, A. G.; Dzhemilev, U. M. *ARKIVOC* **2016**, (iii), 48. (c) Makhmudiyarova, N. N.; Kiyamutdinova, G. M.; Meshcheryakova, E. S.; Ibragimov, A. G.; Dzhemilev, U. M. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, 52, 1419. [*Журн. орган. химии* **2016**, 52, 1430.]
- (a) Aime, S.; Cavallotti, C.; Gianolio, E.; Giovenzana, G. B.; Palmisano, G.; Sisti, M. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1201. (b) Khabibullina, G. R.; Fedotova, E. S.; Meshcheryakova, E. S.; Buslaeva, T. M.; Akhmetova, V. R.; Ibragimov, A. G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 840. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, 52, 840.] (c) Fattakhov, S. G.; Solov'eva, S. E.; Efremov, Yu. Ya.; Rizvanov, I. Kh.; Reznik, V. S. *Russ. J. Gen. Chem.* **2001**, 71, 469. [*Журн. общ. химии* **2001**, 71, 506.]
- (a) Mani, G.; Guchhait, T.; Kumar, R.; Kumar, S. *Org. Lett.* **2010**, 12, 3910. (b) Cai, Q.; Yang, Q.-W.; Zhang, J.-M. *Chin. J. Struct. Chem.* **2014**, 33, 785. (c) Khairullina, R. R.; Akmanov, B. F.; Tyumkina, T. V.; Talipova, R. R.; Ibragimov, A. G.; Dzhemilev, U. M. *Macrocyclics* **2015**, 8(1), 89.
- 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.
- Mani, G.; Jana, D.; Kumar, R.; Ghorai, D. *Org. Lett.* **2010**, 12, 3212.
- Suksai, C.; Tuntulani, T. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 192.
- Minkin, V. I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2008**, 57, 687. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 673.]
- Kawanishi, N.; Sugimoto, T.; Shibata, J.; Nakamura, K.; Masutani, K.; Ikuta, M.; Hirai, H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16, 5122.
- (a) 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. (b) Khabibullina, G. R.; Buslaeva, T. M.; Fedotova, E. S.; Akhmetova, V. R.; Ibragimov, A. G. *Russ. J. Gen. Chem.* **2017**, 87, 963. [*Журн. общ. химии* **2017**, 87, 772.]
- Khabibullina, G. R.; Akhmetova, V. R.; Fedotova, E. S.; Nigmatullin, V. R.; Nigmatullin, R. G.; Ibragimov, A. G. *Petroleum Chemistry* **2016**, 56, 879. [*Нефтехимия* **2016**, 56, 662.]
- Klimovitskii, E. N.; Litvinov, I. A.; Kataeva, O. N.; Strel'nik, D. Yu.; Sergeeva, G. N. *J. Mol. Struct.* **1989**, 197, 1.
- Starosotnikov, A. M.; Nikol'skiy, V. V.; Borodulya, A. N.; Kachala, V. V.; Bastrakov, M. A.; Solkan, V. N.; Shevelev, S. A. *Asian J. Org. Chem.* **2016**, 5, 685.
- Тюмкина, Т. В.; Халилов, Л. М.; Надыргулова, Г. Р.; Ахметова, В. Р.; Яковенко, А.; Антипин, М. Ю.; Джемилев, У. М. *Бутлеровские сообщения* **2006**, 9(5), 10.
- Schöniger, W. *Mikrochim. Acta* **1956**, 44, 869.
- CrysAlis PRO*; Agilent Technologies: Yarnton, 2012.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.