

Д. В. Насыров, А. А. Бобылева, А. А. Абрамов, С. Н. Анфилогова,
М. А. Васильков, А. В. Анисимов

СИНТЕЗ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИЦИКЛОГЕПТАНО- И ДИЦИКЛООКТАНОТИАКРАУН- ЭФИРОВ

Осуществлен синтез 12- и 15-членных тиа- и оксатиакраун-соединений, а также подандов, содержащих циклогептановые и циклооктановые фрагменты. Изучена экстракционная способность синтезированных соединений по отношению к ионам Ra^{2+} и Pd^{2+} .

Ключевые слова: оксатиакраун-соединения, тиакраун-соединения, тиакраун-эфиры, экстракция.

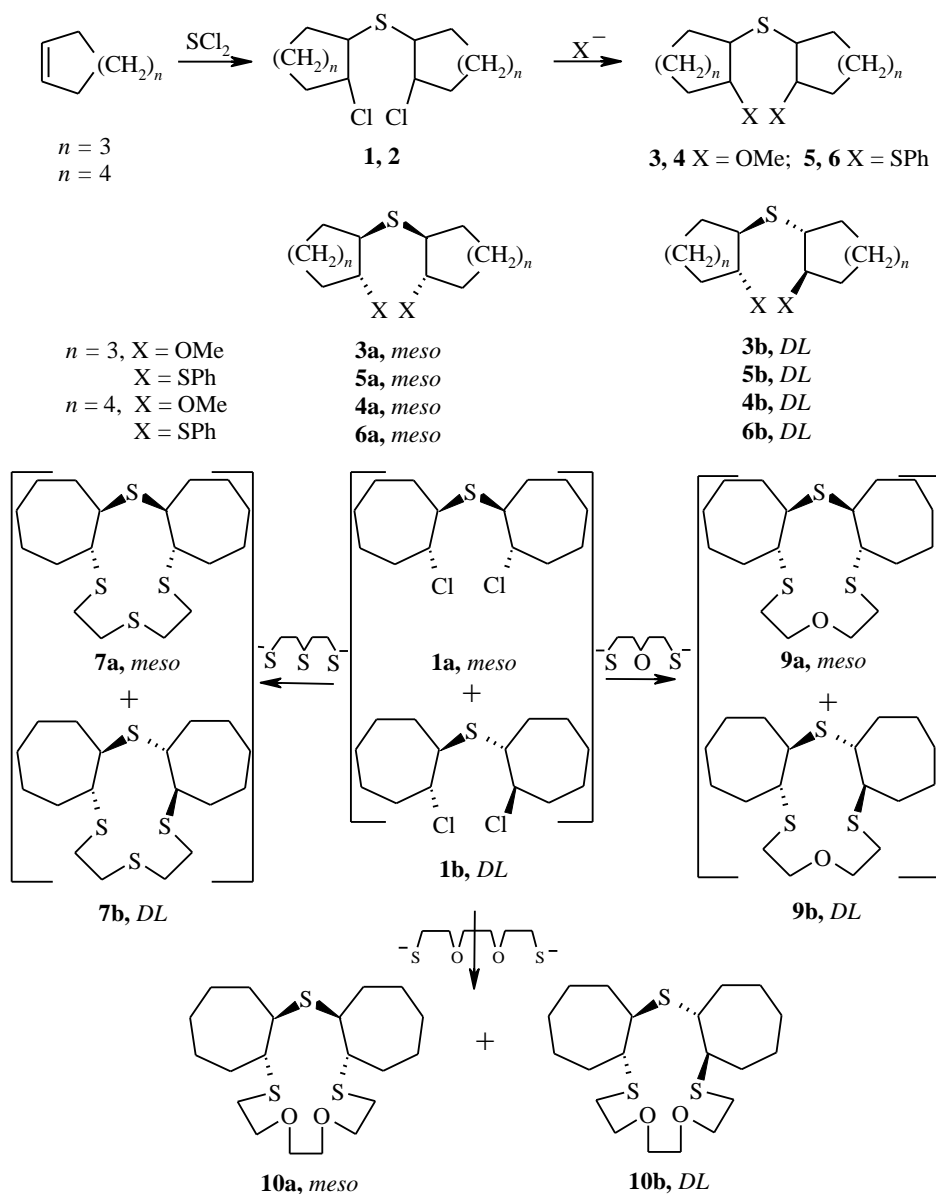
Интенсивное развитие химии краун-эфиров и их гетероаналогов привело к созданию большого количества макроциклов, обладающих высокой комплексообразующей способностью, которая повышается при наличии в их молекулах электронодонорных фрагментов, таких как алифатические и циклоалифатические [1]. Так, полученные ранее тиакрауны с фрагментами циклогексана проявили высокую экстрагирующую способность по отношению к ионам $Pb(II)$ и $Ag(I)$, что свидетельствует о перспективности использования такого типа макролигандов [3].

В настоящей работе был осуществлен синтез тиакраун-соединений с фрагментами циклогептана и циклооктана, с использованием в качестве исходных реагентов соответствующих β, β' -дихлордициклоалкилсульфидов, получаемых присоединением дихлорида серы к циклоалкенам [4].

При взаимодействии циклогептана и циклооктана с дихлоридом серы в хлористом метиле при $-40^\circ C$ и молярном соотношении циклоалкен– SCl_2 2 : 1 были получены дихлорсульфиды **1** и **2** с выходами 75 и 85% соответственно.

В спектре ЯМР ^{13}C соединения **1** сигнал каждого атома углерода представляет собой дублет, что позволяет сделать вывод об образовании, как и в случае реакции циклогексена с SCl_2 [2], смеси двух диастереомерных бис(2-хлорциклогептил)сульфидов **1a** и **1b** в соотношении ~1:1.

Согласно данным спектра ЯМР ^{13}C сульфида **2**, в реакции циклооктана с SCl_2 также наблюдается образование двух стереоизомеров **2a** и **2b**. Общность механизма реакции дихлорида серы с циклоалкенами и значения $K_{ССВ}$ в спектре ЯМР 1H дихлорсульфида **2** для протонов фрагментов $-CHCl-$ и $-CHS-$ ($J = 9.22$ и 8.13 Гц соответственно) дают основание предположить, что заместители в дихлорсульфидах **1** и **2** (Cl и S), как и в дихлордициклогексилсульфиде [2], находятся в *транс*-диэкваториальном положении.

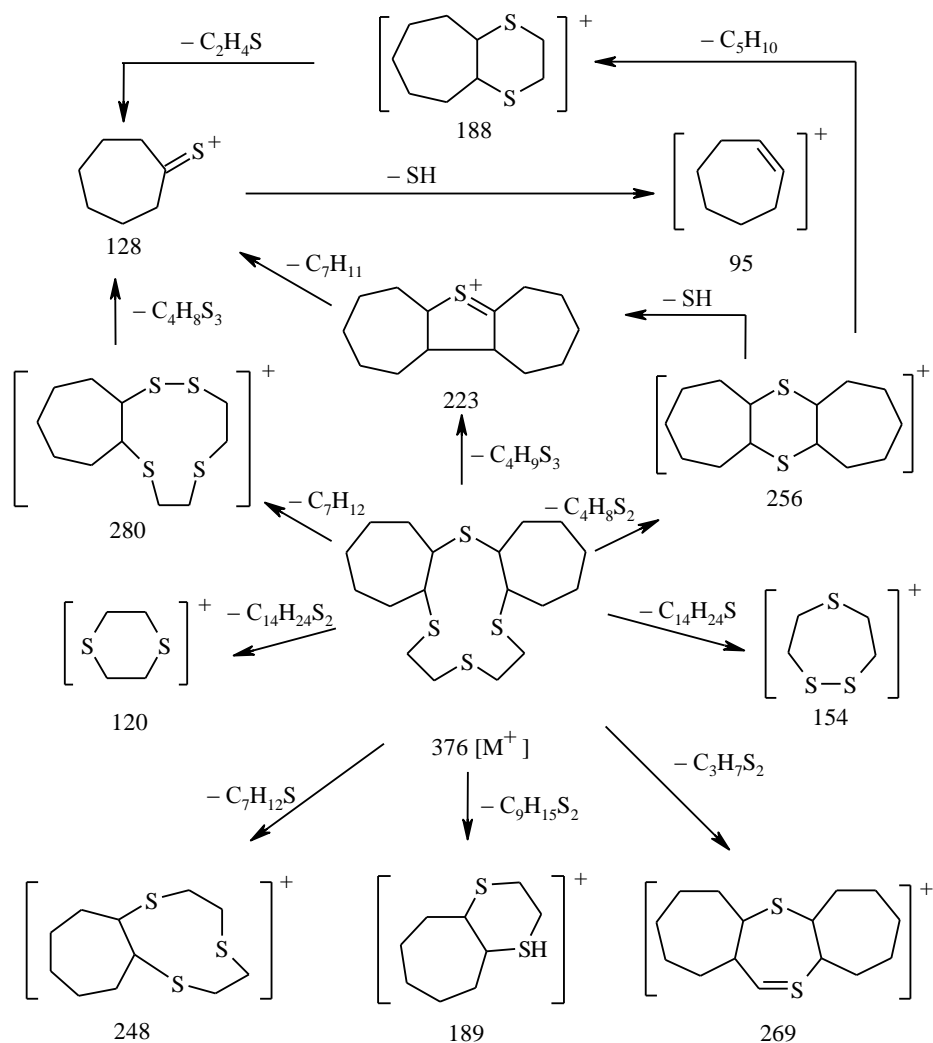


Учитывая, что стереохимические результаты при взаимодействии дихлордициклоалкилсульфидов с бинуклеофилами (дитиолами и гликолями) и мононуклеофилами могут быть одинаковыми, на первом этапе мы исследовали взаимодействие дихлорсульфидов **1** и **2** с метилатом и тиофенолятом натрия. Кроме того, введение в молекулы дихлорсульфидов **1** и **2** таких разных по жесткости нуклеофильных центров как метокси- и фенилтиогруппы, предоставляло возможность получить поданды **3–6**, которые, так же как и макроциклы, могут образовывать комплексы с металлами.

По данным спектроскопии ЯМР при взаимодействии дихлорсульфидов **1** и **2** с метилатом и тиофенолятом натрия в каждом случае образуется смесь двух диастереомерных диметокси- и дифенилтиозамещенных соединений **3–6** в соотношении 1:1, аналогично тому, как это наблюдалось для производных циклогексана [2, 5].

Реакцию бис(2-хлорциклогептил)сульфида (**1**) с 2,2'-димеркаптодиэтилсульфидом проводили в этаноле в условиях высокого разбавления.

В масс-спектре выделенного соединения, индивидуального по данным ТСХ, присутствует пик молекулярного иона* (376), что соответствует молекулярной массе 5,6,8,9-дициклогептано-1,4,7,10-тетратиациклододекана (**7**). В масс-спектре также присутствуют пики ионов 280, 269, 256, 248, 223, 188, 189, 154, 128, 120, 95, которые могут быть интерпретированы следующей схемой масс-спектрального распада:

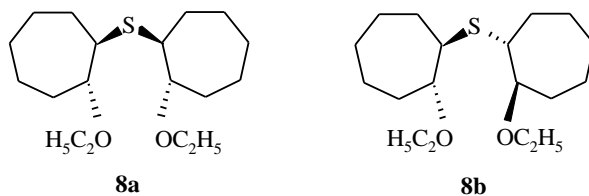


Наличие в масс-спектре полученного макроциклического соединения пиков приведенных ионов свидетельствует, что продуктом реакции дихлорсульфида **1** с 2,2'-димеркаптодиэтилсульфидом действительно является соединение **7**.

* Здесь и далее для пиков ионов приведены значения *m/z*.

В спектре ЯМР ^{13}C тиакрауна **7** сигналы атомов углерода представляют собой дублеты, соотношения интенсивностей которых (~1:1) соответствует таковому для исходного дихлорсульфида **1**. Исходя из этого, а также из того факта, что нуклеофильное замещение у дихлордициклогептилсульфида происходит с фактическим сохранением конфигурации атакуемого атома [4], можно сделать вывод об образовании для тиакрауна **7** смеси двух стереоизомеров **7a** и **7b**.

Наряду с тиакрауном **7** при проведении реакции в этаноле в качестве побочного продукта образуется бис(2-этоксидициклогептил)сульфид (**8**), который, по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C (сигнал каждого атома С представляет собой дублет), также является смесью двух стереоизомеров. Идентичность сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C для диэтоксипроизводного **8** и бис(2-метоксидициклогептил)сульфида (**3**) дает основание предположить, что и в этом случае образуется смесь двух диастереомеров **8a** и **8b**:



Строение соединения **8** подтверждается его масс-спектром, в котором присутствует пик молекулярного иона (313).

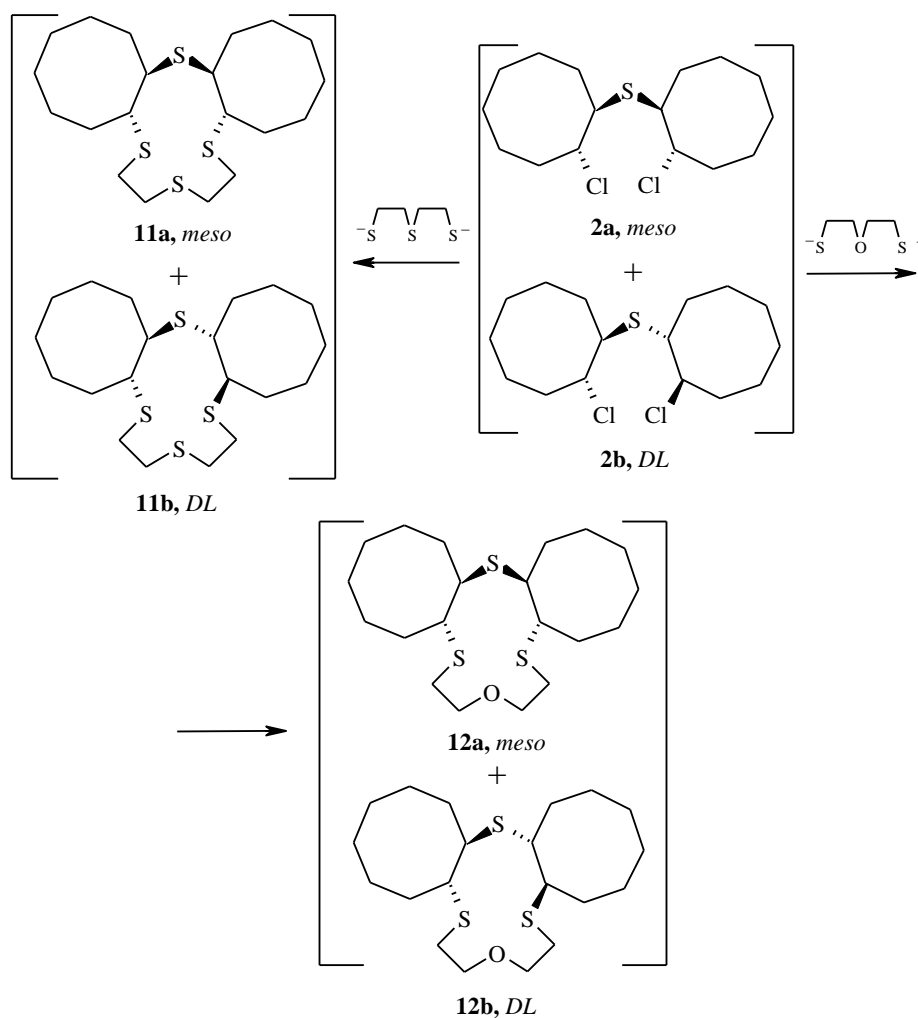
Для получения тиакраун-эфира **7** нами был также применен темплатный метод синтеза в присутствии карбоната цезия в ДМФА. Этот метод, позволяющий синтезировать макроциклы с достаточно высокими выходами (до 90%) [8–10], в нашем случае обеспечил выход тиакрауна **7** до 28%, что ниже, чем при использовании методики высокого разбавления (40%). Поэтому для синтеза других двенадцатичленных тиакраунов мы применяли традиционную методику макроциклизации в спиртовом растворе.

Реакцию дихлорсульфида **1** с 2,2'-димеркаптодиэтиловым эфиром осуществляли в условиях, аналогичных для получения тиакрауна **7**. Данные масс-спектра (наличие в нем пика молекулярного иона (360), а также общие закономерности распада веществ с такой структурой) и спектра ЯМР ^{13}C полученного соединения указывают на образование в качестве основного продукта реакции 5,6,8,9-дициклогептано-1-окса-4,7,10-тритриациклододекана (**9**). Как и в случае с тиакрауном **7**, сигналы всех атомов углерода являются дублетами, соотношение интенсивностей которых (~1:1) соответствует таковому для дихлорсульфида **1**. Это дает основание полагать, что оксатиакраун **9**, так же как и тиакраун **7**, может образовываться в виде смеси двух диастереоизомеров **9a** и **9b** с конфигурацией, совпадающей с таковой для стереоизомеров тиакрауна **7**.

2,2'-Дихлордициклогептилсульфид (**1**) был также использован нами для получения 15-членного оксатиакрауна – 8,9,11,12-дициклогептано-1,4-диокса-7,10,13-тритриациклопентадекана (**10**), взаимодействием его с 1,8-димеркапто-3,6-диоксооктаном. Синтез осуществляли темплатным

способом, используя суспензию Cs_2CO_3 в ДМФА. Как следует из данных [8–10], максимальные выходы с использованием этого метода были достигнуты именно в синтезе пятнадцатичленных тиамacroциклов. Спектральные данные продукта этой реакции (наличие в масс-спектре пика молекулярного иона (404), а также характер спектра ЯМР ^{13}C , в котором сигнал каждого атома С представляет собой дублет) указывают на возможное образование смеси двух диастереомеров **10a** и **10b** примерно в равном соотношении.

Реакции бис(2-хлорциклооктил)сульфида (**2**) с 2,2'-димеркаптодиэтилсульфидом и 2,2'-димеркаптодиэтиловым эфиром осуществлялись в условиях, аналогичных реакциям с последними дихлорсульфида **1**. Как и в случае с сульфидом **1**, данные масс-спектров (общие закономерности масс-спектрального распада, сходные с таковыми для соединений **7** и **9**), а также данные спектров ЯМР ^{13}C (сигналы всех атомов углерода являются дублетами) продуктов реакции говорят об образовании двух диастереомерных соединений в каждой из реакций (соединения **11a**, **11b** и **12a**, **12b** соответственно):



Коэффициенты распределения радия(II) и палладия(II) в присутствии пикрат-иона (D₁) и нитрат-иона (D₂) макроциклическими и открытоцепными соединениями*

Экстрагируемый ион	Экстрагент, S	c _S , моль/л	Растворитель	D ₁ (Противоинион Pic ⁻)**	D ₂ (Противоинион NO ₃ ⁻)***
Ra ²⁺	3	1.0 × 10 ⁻²	CHCl ₃	0.1000	0.0180
	5	3.4 × 10 ⁻³	CHCl ₃	0.1300	0.0080
	7	7.1 × 10 ⁻³	CHCl ₃	0.0065	0.0670
	9	4.2 × 10 ⁻³	CHCl ₃	0.0090	0.0700
	ДБ-24-К-8	5.0 × 10 ⁻³	CHCl ₃	0.1400	0.0770
Pd ²⁺	7	5.0 × 10 ⁻³	CHCl ₃	–	1.5100
	7	5.0 × 10 ⁻³	CH ₂ ClCH ₂ Cl	18.6000	16.6000
	10	5.0 × 10 ⁻³	CHCl ₃	–	2.0000
	10	5.0 × 10 ⁻³	CH ₂ ClCH ₂ Cl	4.8000	2.4000
	18-К-6	1.0 × 10 ⁻²	CH ₂ ClCH ₂ Cl	0.0680	0.0900
	15-К-5	1.0 × 10 ⁻²	CH ₂ ClCH ₂ Cl	0.0170	0.2200

* Коэффициенты распределения при экстракции палладия из водного раствора в дихлорэтане тиакраунами **7** и **9** в присутствии противоиниона ClO₄⁻ (1M LiClO₄) соответственно, 5.00 и 5.85.

** c_{LiPic} = 10⁻² моль/л.

*** c_{HNO₃} = 3 моль/л.

Таким образом, взаимодействие дихлордициклоалкилсульфидов **1** и **2** с дитиолами приводит к образованию смеси соответствующих диастереомерных тиа- и оксатиакраун-соединений с выходами 35–40 (соединения **7**, **9**, **11**, **12**) и 61% (**10**) в соотношении ~1:1, что хорошо согласуется с ранее полученными данными [2, 5] для производных циклогексана.

Для оценки экстракционной способности и изучения комплексообразующих свойств некоторых синтезированных серосодержащих макроциклических и открытоцепных соединений были выбраны ионы радия и палладия с использованием радиометрического метода контроля. Выбор катиона радия был обусловлен следующими причинами. Во-первых, радий является типичным "жестким" катионом, к которому серосодержащие макроциклы проявляют незначительное сродство, в то время как для диметоксипроизводного **1** можно было ожидать хороших результатов экстракции из-за наличия в нем "жестких" атомов кислорода. Во-вторых, синтезированные в настоящей работе соединения могли оказаться полезными при разделении смеси изотопов радия и актиния, образующихся в результате распада ториевого радиоактивного семейства.

В качестве стандартов для изучения экстракционной способности были использованы: по отношению к радью – ДБ-24-К-8, а по отношению к палладию – 18-К-6 и 15-К-5. Как показали исследования, радий лучше всего экстрагируется именно ДБ-24-К-8, что объясняется большим размером его полости по сравнению с ДЦГПТ-12-тиакраун-4 (**7**) и ДЦГПТ-12О1S3 (**9**) и отсутствием в цикле "мягких" атомов серы. Интересно, что поданды **3** и **5** показывают лучшие результаты при экстракции в присутствии пикрат-иона по сравнению с макролигандами **7** и **9**. Кроме

того, была проведена оценка комплексообразующей способности как ДЦГПТ-12-гиакраун-4 (7), так и оксатиакрауна 10 на ионы Pd^{2+} . Результаты проведенных нами исследований по экстракции катионов радия и палладия из водных растворов приведены в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Varian VXR-400 (400 МГц), использовали 25% растворы образцов в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C для 30–50% образцов в CDCl_3 и DMCO-d_6 регистрировали на импульсном спектрометре WH-90 (100 МГц). Химические сдвиги ^{13}C измеряли относительно ТМС.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе Finnigan MAT-112S в режиме электронного удара при ионизирующей энергии 80 эВ со стеклянной капиллярной колонкой, $l = 30$ м, $d = 0.25$ мм с неподвижной фазой OV-101, и в режиме программирования температуры от 100 до 250 °С, скорость нагрева 5–15 °/мин, газ-носитель – гелий.

Контроль за ходом реакций и чистотой соединений осуществляли на пластинках Silufol в различных системах элюентов. Для выделения и очистки исходных веществ и продуктов реакций использовали методы препаративной ТСХ в незакрепленном слое сорбента и жидкостной колоночной хроматографии. В качестве сорбентов применяли силикагель марки MERK и силикагель L 40/100, состав элюентов подбирали отдельно для каждой анализируемой смеси.

Изучение экстракции радия проводилось с помощью радионуклида ^{228}Ra ($T_{1/2} = 6.3$ года, $E_{\beta\text{-max}} = 0.053$ мЭв). ^{228}Ra находился в равновесии с ^{228}Ac ($T_{1/2} = 6.13$ ч, $E_{\beta\text{-max}} = 1$ мЭв) и в процессе эксперимента их разделение не проводилось. Регистрация радиевых образцов осуществлялась после установления равновесия между ^{228}Ra и ^{228}Ac (2–3 сут). ^{228}Ra , полученный в результате распада природного ^{232}Th ($T_{1/2} = 1.4 \times 10^{10}$ лет) был отделен от материнского изотопа осаждением тория в виде пероксида с последующим вымыванием радия из осадка водой [11]. Коэффициенты распределения ^{228}Ra определяли на жидкостно-сцинтиляционном счетчике Konberg-Packard-2700. Анализ спектров пары $^{228}\text{Ra} - ^{228}\text{Ac}$ показал, что спектры материнских и дочерних продуктов не перекрываются и можно детектировать ^{228}Ra в тритиевом канале (до 18.6 кЭв) за счет смещения радиевого спектра в этот канал. ^{228}Ac и другие нуклиды в основном считаются при более высоких энергиях. Для проверки правильности подхода к регистрации и выбору эталонов, мы выборочно проверяли коэффициенты распределения по данным, полученным после установления равновесия в изотопной паре.

Коэффициенты распределения палладия определяли также радиометрически, используя радионуклид ^{103}Pd . Основным видом распада ^{103}Pd является электронный захват с сопутствующим характеристическим рентгеновским излучением, для регистрации которого мы также использовали жидкостно-сцинтиляционный счетчик Konberg-Packard-2700.

Циклогептен получен по известной методике [12] исходя из суберона (Merck). **Циклооктен** использовали коммерческий, фирмы Merck. **2,2'-Димеркаптодиэтилсульфид** применяли коммерческий, фирмы Aldrich.

Бис(2-хлорциклогептил)сульфид (1). Раствор 10 г (0.104 моль) сухого циклогептена в 50 мл сухого метилхлорида охлаждают до –40 °С, затем при интенсивном перемешивании в течение 1 ч добавляют раствор 5.36 г (0.052 моль) свежеперегнанного (т. кип. 56–58 °С) дихлорида серы в 20 мл метилхлорида. После этого реакционную смесь перемешивают еще 1 ч при –40 °С и 4 ч при комнатной температуре. После удаления растворителя получают вещество, представляющее собой смесь кристаллов и желтого вязкого масла, которое затем четырежды перекристаллизовывают при –70 °С из смеси диэтиловый эфир – гексан, 1:1. В результате получают белое кристаллическое вещество. Выход 12 г (75%). Т. пл. 67–67.5 °С. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , ТМС), δ , м. д.: 22.18, 22.28 (д, $\text{C}_{(5)}$); 24.38, 24.48 (д, $\text{C}_{(6)}$); 27.66, 27.80 (д, $\text{C}_{(4)}$); 30.56, 30.60 (д, $\text{C}_{(7)}$); 34.37, 34.44 (д, $\text{C}_{(3)}$); 54.03, 54.41 (д, $\text{C}_{(1)}$ –CHS); 66.76, 67.08 (д, $\text{C}_{(2)}$ –CHCl). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 294 [M^+] (2), 288 (60), 259 (2), 223 (12), 192 (50), 163 (3), 127 (20), 96 (15), 95 (100), 67 (30). Найдено, %: С 57.37; Н 8.45; Cl 23.84; S 11.00. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 56.95; Н 8.10; Cl 24.10; S 10.85.

Бис(2-хлорциклооктил)сульфид (2) получают по методике, аналогичной получению сульфида **1**. Берут 6 г (0.054 моль) циклооктена и 2.8 г (0.027 моль) дихлорида серы. Получают светло-желтое масло. Выход 7.4 г (85%). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , ТМС), δ , м. д.: 23.94, 24.48 (д, $\text{C}_{(6)}$); 25.55, 25.86 (д, $\text{C}_{(5)}$); 26.04, 26.73 (д, $\text{C}_{(7)}$); 29.10, 29.60 (д, $\text{C}_{(4)}$); 30.54, 31.12 (д, $\text{C}_{(8)}$); 32.40, 33.17 (д, $\text{C}_{(3)}$); 53.15, 54.60 (д, $\text{C}_{(1)}$ -CHS); 67.48, 68.93 (д, $\text{C}_{(2)}$ -CHCl). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 322 [M^+] (3), 287 (1), 250 (1), 210 (1), 177 (12), 142 (10), 109 (53), 67 (100), 41 (75). Найдено, %: С 59.80; Н 8.87; Cl 22.10; S 9.23. $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 59.44; Н 8.67; Cl 21.98; S 9.91.

Бис(2-метоксициклогептил)сульфид (3). В 50 мл метанола растворяют 0.16 г натрия (6.8 ммоль), затем при перемешивании добавляют раствор 1 г (3.4 ммоль) **1** в 20 мл гексана, после чего кипятят эту смесь 5 ч. Затем растворитель упаривают, к остатку добавляют смесь 50 мл эфира и 50 мл воды. Водный слой дважды экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушат MgSO_4 . После отгонки эфира получают хроматографически чистое вещество в виде светло-желтого масла. Выход 0.6 г (70%). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , ТМС), δ , м. д.: 21.92, 21.99 (д, $\text{C}_{(5)}$); 25.61, 25.64 (д, $\text{C}_{(6)}$); 29.03, 29.09 (д, $\text{C}_{(4)}$); 29.46, 29.47 (д, $\text{C}_{(7)}$); 31.07 (с, $\text{C}_{(3)}$); 49.96, 50.20 (д, $\text{C}_{(1)}$ -CHS); 56.66, 56.78 (д, CH_3O); 85.77, 85.94 (д, $\text{C}_{(2)}$ -CHO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 286 [M^+] (1), 255 (1), 254 (6), 159 (2), 128 (8), 126 (100), 95 (80), 45 (81). Найдено, %: С 67.62; Н 11.00; O 11.00; S 10.38. $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 67.13; Н 10.49; O 11.19; S 11.19.

Бис(2-метоксициклооктил)сульфид (4) получают по методике, аналогичной получению сульфида **3**. К раствору 1 г (4 ммоль) натрия в 50 мл метанола добавляют раствор 0.64 г (2 ммоль) сульфида **2** в 20 мл гексана. В результате выделяют маслоподобное вещество. Выход 0.5 г (80%). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , ТМС), δ , м. д.: 19.08, 19.12 (д, $\text{C}_{(6)}$); 22.04, 22.07 (д, $\text{C}_{(5)}$); 23.05, 23.11 (д, $\text{C}_{(7)}$); 25.87, 26.04 (д, $\text{C}_{(4)}$); 28.11, 28.16 (д, $\text{C}_{(8)}$); 29.30, 29.42 (д, $\text{C}_{(3)}$); 53.98, 54.23 (д, $\text{C}_{(1)}$ -CHS); 56.47, 56.84 (д, CH_3O); 77.65, 78.02 (д, $\text{C}_{(2)}$ -CHO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 314 [M^+] (2), 283 (4), 234 (1), 217 (1), 171 (1), 169 (3), 149 (4), 142 (1), 141 (2), 138 (18), 109 (62), 67 (100), 43 (57), 41 (50). Найдено, %: 69.32; Н 11.11; O 9.57; S 10.00. $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 68.79; Н 10.83; O 10.19; S 10.19.

Бис(2-фенилтиоциклогептил)сульфид (5). В 50 мл этанола растворяют 0.14 г (6 ммоль) натрия и добавляют 0.63 г (6 ммоль) тиофенола. Реакционную смесь перемешивают при слабом нагревании в течение 3 ч. Затем при перемешивании добавляют в течение 15 мин раствор 0.85 г (3 ммоль) сульфида **1** в 10 мл эфира. После этого реакционную смесь перемешивают еще 3 ч при нагревании и 5 ч при комнатной температуре. Реакцию проводят в инертной атмосфере. По окончании реакции большую часть спирта упаривают, к остатку добавляют смесь 50 мл эфира и 50 мл воды, водный слой дважды экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают щелочью, затем водой. Эфирные вытяжки объединяют и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя получают желтое масло. Соединение очищают пропусканием его эфирного раствора через слой силикагеля. Выход 1.16 г (87%). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , ТМС), δ , м. д.: 24.57, 24.99 (д, $\text{C}_{(4)}$); 25.43, 25.87 (д, $\text{C}_{(5)}$); 26.08, 26.19 (д, $\text{C}_{(6)}$); 34.65, 34.92 (д, $\text{C}_{(7)}$); 36.24, 37.32 (д, $\text{C}_{(3)}$); 52.97, 53.56 (д, $\text{C}_{(1)}$); 54.30, 55.12 (д, $\text{C}_{(2)}$); 125.12, 126.03 (д, $\text{C}_{(4-\text{Ar})}$); 127.97, 128.79 (д, $\text{C}_{(3-\text{Ar})}$); 129.42, 129.46 (д, $\text{C}_{(2-\text{Ar})}$); 136.59, 137.05 (д, $\text{C}_{(1-\text{Ar})}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 442 [M^+] (1), 332 (1), 269 (1), 254 (1), 237 (2), 223 (3), 205 (50), 145 (2), 123 (20), 95 (100), 45 (10). Найдено, %: С 71.20; Н 8.58; S 20.22. $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{S}_3$. Вычислено, %: С 70.59; Н 7.69; S 21.72.

Бис(2-фенилтиоциклооктил)сульфид (6) получают так же, как и соединение **5**. В 50 мл этанола растворяют 0.14 г (6 ммоль) натрия, добавляют к полученному раствору 0.63 г (6 ммоль) тиофенола, а затем раствор 0.92 г (3 ммоль) сульфида **2** в 10 мл эфира. Выход 1.2 г (85%). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , ТМС), δ , м. д.: 23.20, 23.50 (д, $\text{C}_{(5)}$); 24.42, 24.80 (д, $\text{C}_{(6)}$); 26.20, 26.62 (д, $\text{C}_{(4)}$); 26.80, 27.12 (д, $\text{C}_{(7)}$); 34.88, 35.20 (д, $\text{C}_{(8)}$); 36.99, 37.60 (д, $\text{C}_{(3)}$); 55.22, 55.60 (д, $\text{C}_{(1)}$); 56.30, 56.98 (д, $\text{C}_{(2)}$); 125.12, 126.01 (д, $\text{C}_{(4-\text{Ar})}$); 127.93, 128.79 (д, $\text{C}_{(3-\text{Ar})}$); 129.42, 129.46 (д, $\text{C}_{(2-\text{Ar})}$); 136.20, 136.85 (д, $\text{C}_{(1-\text{Ar})}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 470 [M^+] (1), 436 (1), 434 (2), 393 (1), 359 (2), 326 (2), 252 (3), 249 (14), 219 (30), 141 (36), 109 (100), 67 (98), 45 (37). Найдено, %: С 72.24; Н 8.22; S 19.54. $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{S}_3$. Вычислено, %: С 71.49; Н 8.08; S 20.43.

2,2'-Димеркаптодиэтиловый эфир получают по известным методикам [6, 7], исходя из диэтиленгликоля через стадию образования 2,2'-дибромдиэтилового эфира. 2,2'-Дибромдиэтиловый эфир. Т. кип. 87–90 °С (7 мм рт. ст.). Выход 55.3 г (56%). 2,2'-Димеркаптодиэтиловый эфир. Т. кип. 80–81 °С (8 мм рт. ст.). Выход 23 г (70%). Масс-спектр: M^+ 138.

1,8-Димеркапто-3,6-диоксаоктан получают аналогично синтезу 2,2'-димеркаптодиэтилового эфира. В качестве исходного диола используют триэтиленгликоль.

1,8-Дибром-3,6-диоксооктан. К 115.2 г (0.4 моль) трибромида фосфора добавляют 80 г пиридина и 90 г (0.6 моль) коммерческого триэтиленгликоля. Т. кип. 120–122 °С (5 мм рт. ст.). Выход 97.2 г (63%). К раствору 97.2 г (0.35 моль) дибромида в 200 мл этанола добавляют 53.2 г (0.7 моль) тиомочевины. Затем добавляют 120 мл 40% водного раствора КОН. Т. кип. 117–119 °С (2 мм рт. ст.). Выход 40.95 г (64.3%). Масс-спектр: M^+ 182.

5,6,8,9-Дициклопептано-1,4,7,10-тетрагидроциклододекан (7). А. В 300 мл этанола, растворяют 0.46 г (0.02 моль) натрия, в полученный раствор этилата натрия в атмосфере аргона добавляют 1.54 г (0.01 моль) 2,2'-димеркаптодиэтилсульфида. Далее к реакционной смеси в течение 10 ч добавляют раствор 2.95 г (0.01 моль) сульфида **1** в 50 мл этилового спирта. Реакционную смесь перемешивают 5 ч при 60 °С, затем 3 ч при 20 °С. Смесь охлаждают, фильтруют, спирт отгоняют, к остатку добавляют эфир и 20% NaOH. Эфирный слой промывают водой, водную фазу экстрагируют эфиром, сушат, эфир удаляют. Остаток растворяют в смеси эфир–гексан, 1 : 8, с последующей препаративной очисткой на незакрепленном слое силикагеля. Выход 1.53 г (40%).

Б. В 200 мл ДМФА диспергируют 3.9 г (0.012 моль) мелкорастертого карбоната цезия, после чего в реакционную смесь добавляют 1.54 г (0.01 моль) димеркаптодиэтилсульфида. Затем при слабом нагревании в течение 15 ч добавляют 2.95 г (0.01 моль) дихлорсульфида **1**, растворенного в 50 мл ДМФА. По окончании добавления раствор перемешивают еще 12 ч. После этого его фильтруют, большую часть растворителя отгоняют в вакууме. К остатку добавляют эфир и воду, водную фракцию отделяют и дважды промывают эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промывают 100 мл 20% раствора гидроксида натрия, затем водой и сушат сульфатом магния. После этого растворитель отгоняют. Продукт реакции очищают хроматографически (система эфир–гексан, 1 : 8). Выход 1 г (28%). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , ТМС), δ , м. д.: 21.57, 21.65, 24.60, 24.68, 24.77, 24.90, 30.58, 30.73, 33.80, 33.89 (д, д, д, д, д, атомы углерода циклопептанового кольца); 39.27, 38.99 (д, $C_{(3)}$ и $C_{(11)}$); 39.54, 39.82 (д, $C_{(2)}$ и $C_{(12)}$); 49.57, 49.68 (д, $C_{(6)}$ и $C_{(8)}$); 52.46, 52.58 (д, $C_{(5)}$ и $C_{(9)}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 376 [M^+] (6), 269 (2), 280 (1), 256 (5), 248 (8), 223 (1), 189 (7), 188 (7), 154 (12), 128 (21), 120 (10), 95 (100), 67 (45), 41 (43). Найдено, %: С 58.04; Н 8.09; S 33.87. $C_{18}H_{32}S_4$. Вычислено, %: С 57.45; Н 8.51; S 34.04.

Бис(2-этоксипептил)сульфид (8). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, ТМС), δ , м. д.: 15.68, 15.71 (д, CH_3); 22.23, 22.25 (д, CH_2O); 25.33, 25.40, 29.01, 29.12, 30.25, 30.36, 31.19, 31.30 (д, д, д, д, атомы углерода циклопептанового кольца); 50.40, 50.77 (д, $C_{(1)}$ –CHS); 64.35, 64.45 (д, $C_{(8)}$ – CH_2O); 84.03, 84.21 (д, $C_{(2)}$ –CHO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 313 [M^+] (1), 269 (1), 253 (1), 207 (1), 190 (3), 161 (1), 159 (1), 128 (3), 113 (24), 95 (100), 59 (51), 43 (22). Найдено, %: С 69.00; Н 10.45; О 10.53; S 10.02. $C_{18}H_{34}O_2S$. Вычислено, %: С 68.79; Н 10.83; О 10.19; S 10.19.

5,6,8,9-Дициклопептано-1-окса-4,7,10-тригидроциклододекан (9) получают так же, как и **7**, используя способ А. При перемешивании в 300 мл этанола растворяют 0.46 г (0.02 моль) натрия, в полученный раствор добавляют 1.38 г (0.01 моль) 2,2'-димеркаптодиэтилового эфира и в течение 10 ч добавляют раствор 2.95 г (0.01 моль) дихлорсульфида **1** в 50 мл этанола. Остаток после отгонки спирта и эфира очищают на силикагеле (система эфир–гексан, 1 : 8). Выход 1.33 г (38%). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , ТМС), δ , м. д.: 22.02, 22.13, 26.32, 26.73, 27.01, 27.07, 39.21, 39.49, 40.32, 40.66 (д, д, д, д, д, атомы С циклопептанового кольца); 29.61, 29.68 (д, $C_{(3)}$, $C_{(11)}$); 61.42, 61.49 (д, $C_{(6)}$, $C_{(8)}$); 63.45, 63.47 (д, $C_{(5)}$, $C_{(9)}$); 73.48, 73.66 (д, $C_{(2)}$, $C_{(12)}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 360 [M^+] (1), 330 (1), 313 (3), 269 (1), 223 (2), 204 (1), 189 (3), 172 (1), 138 (2), 128 (1), 95 (100), 67 (30), 43 (67). Найдено, %: С 60.92; Н 8.54; О 5.08; S 25.46. $C_{18}H_{32}OS_3$. Вычислено, %: С 60.00; Н 8.88; О 4.45; S 26.67.

8,9,11,12-Дициклопептано-1,4-диока-7,10,13-тригидроциклопентадекан (10) получают аналогично соединению **7**, используя способ Б. В 200 мл ДМФА диспергируют 3.9 г (0.012 моль) мелкорастертого карбоната цезия, после чего в реакционную смесь добавляют 1.82 г (0.01 моль) 1,8-димеркапто-3,6-диоксооктана. Затем добавляют 2.95 г (0.01 моль), растворенного в 50 мл ДМФА. Продукт реакции очищают хроматографически (система этанол–гексан, 1 : 9). Выход 2.46 г (61%). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, ТМС), δ , м. д.: 24.47, 25.16, 25.88, 25.90, 26.05, 26.15, 35.06, 35.14, 35.77, 36.18 (д, д, д, д, д, атомы С циклопептанового кольца); 28.30, 28.73 (д, $C_{(6)}$, $C_{(14)}$); 50.34, 51.07 (д, $C_{(9)}$, $C_{(11)}$); 52.30, 52.89 (д, $C_{(8)}$, $C_{(12)}$); 68.90, 69.27 (д, $C_{(2)}$, $C_{(3)}$); 70.92, 71.45 (д, $C_{(5)}$, $C_{(15)}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 404 [M^+] (5), 371 (1), 340 (1), 309 (1), 277 (11), 256 (3), 216 (8), 181 (5), 128 (32), 95 (100), 67 (50).

5,6,8,9-Дициклооктано-1,4,7,10-тетрациклододекан (11) синтезируют аналогично тиакрауну **7** (способ А). В 200 мл этанола растворяют 0.23 г (0.01 моль) натрия, добавляют 0.77 г (0.005 моль) 2,2'-димеркаптодиэтилсульфида. Далее добавляют раствор 1.62 г (0.005 моль) сульфида **2** в 50 мл этилового спирта. Получают масло, которое очищают хромато-графически (система эфир-гексан, 1 : 8). Выход 0.8 г (39%). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , ТМС), δ , м. д.: 22.27, 23.45, 24.57, 24.82, 25.03, 25.32, 29.05, 29.82, 30.69, 30.94, 32.92, 33.12 (д, д, д, д, д, д, атомы С циклооктанового кольца); 39.01, 39.28 (д, $\text{C}_{(3)}$, $\text{C}_{(11)}$); 39.54, 39.84 (д, $\text{C}_{(2)}$, $\text{C}_{(12)}$); 40.40, 41.02 (д, $\text{C}_{(6)}$, $\text{C}_{(8)}$); 55.5 (с, $\text{C}_{(5)}$, $\text{C}_{(9)}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 299 (1), 283 (1), 251 (1), 203 (2), 167 (5), 154 (2), 141 (25), 109 (60), 67 (100), 41 (87). Найдено, %: С 60.37; Н 9.41; S 30.22. $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{S}_4$. Вычислено, %: С 59.41; Н 8.91; S 31.68.

5,6,8,9-Дициклооктано-1-окса-4,7,10-трициклододекан (12) получают, используя методику проведения реакции в спиртовом растворе. В раствор 0.23 г (0.01 моль) этилата натрия в 200 мл этанола добавляют 0.69 г (0.005 моль) 2,2'-димеркаптодиэтилового эфира. Затем в течение 10 ч добавляют раствор 1.62 г (0.005 моль) сульфида **2** в 50 мл этанола. Получают масло, которое очищают хроматографически (система эфир-гексан, 1:8). Выход 0.68 г (35%). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , ТМС), δ , м. д.: 22.29, 22.50, 23.32, 23.99, 28.46, 28.79, 29.11, 29.62, 39.93, 39.60, 40.77, 41.06 (д, д, д, д, д, д, атомы С циклооктанового кольца); 29.88, 30.06 (д, $\text{C}_{(3)}$, $\text{C}_{(11)}$); 60.09, 60.74 (д, $\text{C}_{(6)}$, $\text{C}_{(8)}$); 62.60, 63.94 (д, $\text{C}_{(5)}$, $\text{C}_{(9)}$); 71.81, 75.03 (д, $\text{C}_{(2)}$, $\text{C}_{(12)}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 328 (1), 279 (42), 204 (2), 186 (1), 167 (60), 149 (100), 142 (12), 138 (5), 109 (58), 67 (43), 43 (70).

Работа выполнена при поддержке МНТП "Общая и техническая химия" и Программы "Фундаментальные исследования в области химических технологий" Министерства образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. R. Cooper, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 141 (1988).
2. G. A. Tolstikov, N. N. Novitskaya, R. G. Kantyukova, L. V. Spirikhin, N. S. Zefirov, V. A. Polyulin, *Tetrahedron*, **34**, 2655 (1978).
3. St. N. Kalmykov, A. Y. Arhipov, A. A. Abramov, N. A. Ivanova, B. Z. Iofa, O. P. Pronina, Yu. A. Sapozhnikov, A. V. Anisimov, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **228**, 33 (1998).
4. А. Ю. Архипов, В. А. Чертков, В. В. Самошин, А. В. Анисимов, *ХТС*, 564 (1996).
5. А. Ю. Архипов, В. А. Чертков, В. В. Литвинова, А. В. Анисимов, *Вестник МГУ, сер. 2, Химия*, **41**, 121 (2000).
6. G. W. Wood, *J. Chem. Soc.*, **4**, 3327 (1953).
7. B. C. Cossar, J. O. Fournier, D. L. Fields, D. D. Reynolds, *J. Org. Chem.*, **27**, 1, 93 (1962).
8. J. Buter, R. Kellogg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **11**, 466 (1980).
9. J. Buter, R. Kellogg, *J. Org. Chem.*, **46**, 4481 (1981).
10. J. Edema, M. Hoogenraad, R. Kellogg, H. Kooijman, A. Spek, *J. Org. Chem.*, **58**, 5282 (1993).
11. Л. Д. Волынский, В. М. Гарбузов, В. А. Цирлин, *Радиохимия*, **29**, 656 (1987).
12. *Органикум*, Мир, Москва, **1**, 325 (1992); **2**, 207 (1992).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899,
Россия
e-mail: pronina@petrol.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 17.11.99