

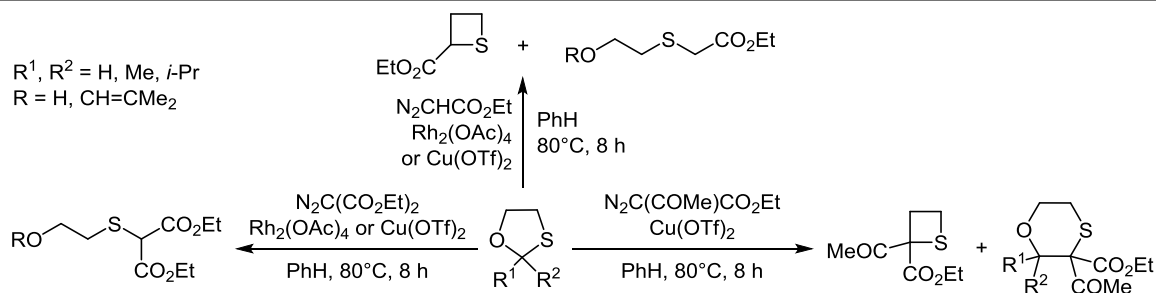
## Каталитическое взаимодействие замещенных 1,3-оксатиолоанов с диазокарбонильными соединениями

Гульнур Н. Сахабутдинова<sup>1</sup>, Гульнара З. Раскильдина<sup>1</sup>,  
Ирина П. Байкова<sup>2</sup>, Семен С. Злотский<sup>1</sup>, Римма М. Султанова<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
ул. Космонавтов, 1, Уфа 450062, Россия; e-mail: graskildina444@mail.ru

<sup>2</sup> Уфимский институт химии  
Уфимского федерального исследовательского центра РАН,  
пр. Октября, 71, Уфа 450054, Россия; e-mail: sultanova\_rm@anrb.ru

Поступило 24.02.2019  
Принято после доработки 22.09.2019



Исследовано взаимодействие замещенных 1,3-оксатиолоанов с диазокарбонильными соединениями в присутствии  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  и  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ . Реакция сопровождается внедрением алкоксикарбонилметилового фрагмента по связи C–S оксатиолоанового цикла и приводит к образованию гетероциклических и гетероалифатических продуктов.

**Ключевые слова:** диазоэфиры, илиды, 1,3-оксатиоланы, тиетаны, внедрение по связи C–S, внутримолекулярные перегруппировки, гомогенный катализ.

Алкоксикарбонилкарбены, образующиеся при каталитическом дедиазотировании диазокарбонильных соединений, внедряются по связи C–X (X = O, S) органических субстратов через промежуточное образование соответствующих илидов.<sup>1,2</sup> Для этих процессов характерны внутримолекулярные [1,2]- и [2,3]-сигматропные перегруппировки, приводящие к функционально замещенным 1,4-дигетероциклоалканам,<sup>3,4</sup> которые являются ценными промежуточными продуктами при получении гетероциклических соединений, обладающих различной биологической активностью.<sup>5–8</sup> Удобными исходными соединениями при использовании этого метода являются циклические ацетали, которые широко применяются в органическом синтезе (для защиты карбонильных групп органических молекул),<sup>9,10</sup> в парфюмерии в качестве душистых веществ,<sup>11</sup> как добавки к напиткам и продуктам питания (эмульгаторы),<sup>12</sup> в фармацевтике в качестве растворителя,<sup>13</sup> для получения биоразлагаемых полимеров.<sup>14</sup>

Ранее было показано, что взаимодействие метил-диазоацетата с циклическими ацетальными и их гетеро-

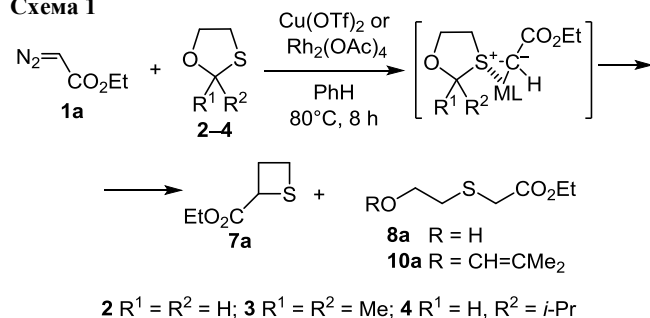
аналогами в присутствии содержащих Cu, Pd и Rh катализаторов приводит к 1,4-дигетероциклоалканам,<sup>8,15–17</sup> а взаимодействие этил-2-диазо-3-оксобутаноата с алкилзамещенными 1,3-диоксоланами и 1,3-диоксанами – к макрогетероциклам.<sup>18</sup>

Цель настоящей работы – исследовать взаимодействия замещенных 1,3-оксатиолоанов, содержащих алифатические и ароматические заместители в положении C-2 гетероцикла, с диазокарбонильными соединениями в присутствии таких катализаторов, как  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  или  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ . В качестве субстратов были использованы диазоэфиры **1a–c** и 1,3-оксатиоланы **2–6**.

Обнаружено, что катализируемое  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  или  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  взаимодействие диазокарбонильных соединений **1a–c** с 1,3-оксатиоланами **2–4** сопровождается внедрением (алкоксикарбонил)карбенового фрагмента в 1,3-оксатиолоановый цикл и приводит к образованию как гетероциклических (соединения **7a,b**, **11**), так и гетероалифатических продуктов (соединения **8a,c**, **9a**, **10a,c**). Так, в результате реакций этилдиазоацетата (**1a**) с 1,3-оксатиоланами **2–4** в выбранных нами условиях

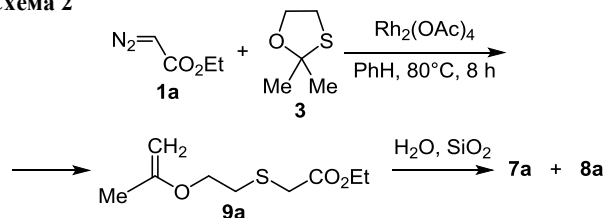
(PhH, 80 °С, 8 ч) из реакционных смесей методом колоночной хроматографии были выделены тиетан **7a** и линейные эфиры **8a**, **10a** с выходами 5–14, 63–70 и 57–68% соответственно (схема 1). По-видимому, реакция протекает с образованием промежуточного илида, который далее стабилизируется по двум направлениям. При использовании оксатиолонов **2** и **3** стабилизация илида протекает с выделением исходного карбонильного соединения и приводит к образованию продукта сужения цикла – соединения **7a** – и продукта гидролиза – соединения **8a** (схема 1, табл. 1, опыты 1–4), в случае оксатиолона **4** кроме тиетана **7a** из реакционной смеси был выделен виниловый эфир **10a** (схема 1, табл. 1, опыты 5, 6).

Схема 1



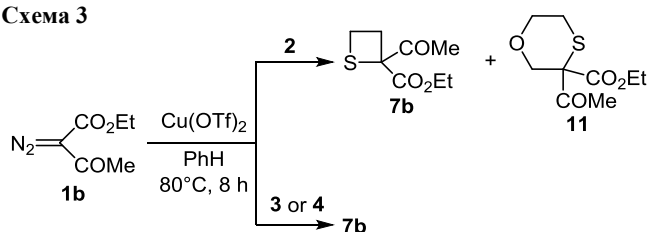
Для объяснения образования продукта **8a** (схема 1) нами было осуществлено взаимодействие 2,2-диметил-1,3-оксатиолона (**3**) с этилдиазоацетатом (**1a**) в присутствии  $Rh_2(OAc)_4$ . На основании данных спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  реакционной смеси было зафиксировано образование винилового эфира **9a**, который при выделении на  $SiO_2$  гидролизуетс с отщеплением молекулы  $Me_2CO$  до спирта **8a** (схема 2).

Схема 2



В аналогичных условиях при использовании  $Cu(OTf)_2$  взаимодействия диазоацетоуксусного эфира **1b** с замещенными 1,3-оксатиолонами **3** или **4** протекают селективно с образованием этил-2-ацетилтиетан-2-карбоксилата (**7b**) (схема 3, табл. 1, опыты 8, 9). В случае

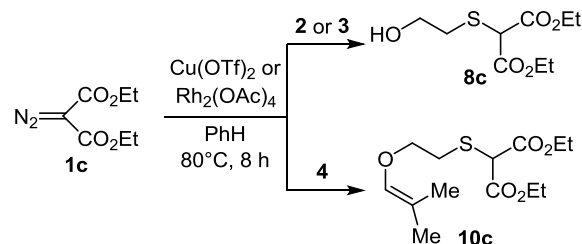
Схема 3



же оксатиолона **2** помимо тиетана **7b** наблюдалось образование продукта перегруппировки Стивенса – 1,4-оксатиана **11** (схема 3, табл. 1, опыт 7). Применение  $Rh_2(OAc)_4$  в данной реакции оказалось неэффективным вследствие сильного осмоления реакционной смеси, что не позволило провести идентификацию продуктов реакции.

Взаимодействия диэтилдиазомалоната (**1c**) с 1,3-оксатиолонами **2–4** в присутствии как  $Cu(OTf)_2$ , так и  $Rh_2(OAc)_4$  приводят лишь к гетероалифатическим производным **8c** и **10c** (схема 4, табл. 1, опыты 10–15).

Схема 4

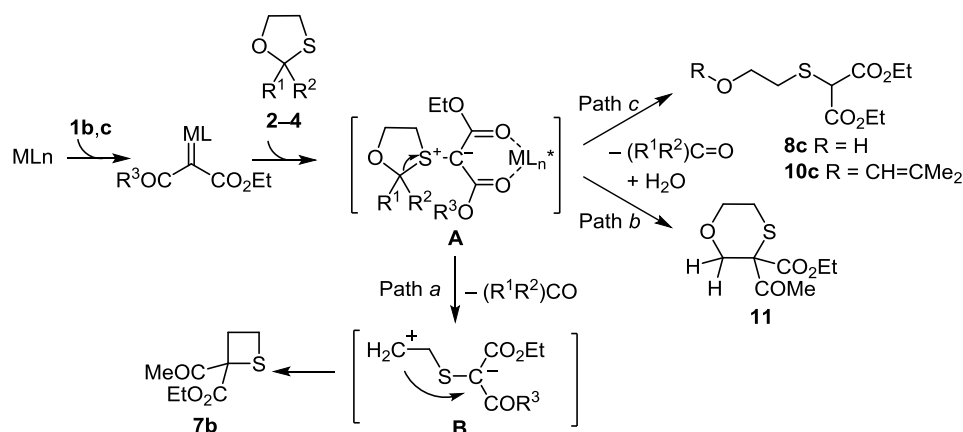


Учитывая литературные данные<sup>19</sup> и полученные результаты, мы предполагаем, что реакция 2-моно- и 2,2-дизамещенных 1,3-оксатиолонов с диазоацетоуксусным эфиром **1b** и диэтилдиазомалонатом (**1c**) протекает по следующему механизму: образование продуктов реакции происходит в результате внутри-

Таблица 1. Выходы соединений 7–11 при взаимодействии оксатиолонов 2–4 с диазосоединениями 1a–c (PhH, 80 °С, 8 ч)

Опыт	1,3-оксатиолан	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	N <sub>2</sub> CRCO <sub>2</sub> Et	R	Катализатор	Продукты реакции (выход, %)
1	2	H	H	1a	H	$Cu(OTf)_2$	7a (10) + 8a (68)
2	2	H	H	1a	H	$Rh_2(OAc)_4$	7a (5) + 8a (63)
3	3	Me	Me	1a	H	$Cu(OTf)_2$	7a (14) + 8a (70)
4	3	Me	Me	1a	H	$Rh_2(OAc)_4$	7a (5) + 8a (68)
5	4	H	<i>i</i> -Pr	1a	H	$Cu(OTf)_2$	7a (12) + 10a (68)
6	4	H	<i>i</i> -Pr	1a	H	$Rh_2(OAc)_4$	7a (8) + 10a (57)
7	2	H	H	1b	COMe	$Cu(OTf)_2$	7b (72) + 11 (16)
8	3	Me	Me	1b	COMe	$Cu(OTf)_2$	7b (75)
9	4	H	<i>i</i> -Pr	1b	COMe	$Cu(OTf)_2$	7b (74)
10	2	H	H	1c	CO <sub>2</sub> Et	$Cu(OTf)_2$	8c (55)
11	2	H	H	1c	CO <sub>2</sub> Et	$Rh_2(OAc)_4$	8c (43)
12	3	Me	Me	1c	CO <sub>2</sub> Et	$Cu(OTf)_2$	8c (59)
13	3	Me	Me	1c	CO <sub>2</sub> Et	$Rh_2(OAc)_4$	8c (41)
14	4	H	<i>i</i> -Pr	1c	CO <sub>2</sub> Et	$Cu(OTf)_2$	10c (63)
15	4	H	<i>i</i> -Pr	1c	CO <sub>2</sub> Et	$Rh_2(OAc)_4$	10c (50)

Схема 5



молекулярной перегруппировки промежуточного ильда серы **A**, который является результатом атаки карбеноидной частицей молекулы циклических ацеталей **2–4**. Дальнейшая стабилизация ильда **A** протекает по трем направлениям (*a–c*) в зависимости от структуры исходного оксатиолана и сопровождается изменением размера цикла. Так, в случае этил-2-диазо-3-оксобутаноата (**1b**) реализуется путь *b*, который включает перегруппировку Стивенса и образование 1,4-оксатиана **11**, и путь *a*, где при стабилизации ильда **A** с отщеплением исходного карбонильного соединения происходит замыкание четырехчленного цикла с образованием замещенного тиетана **7b** (схемы 3, 5). Путь *c* реализуется в реакциях оксатиоланов **2–4** с диазомалонатом **1c** (схемы 4, 5). В этом случае стабилизация промежуточного ильда **A** сопровождается разрывом связи C–S и образованием соответствующих линейных продуктов **8c**, **10c**.

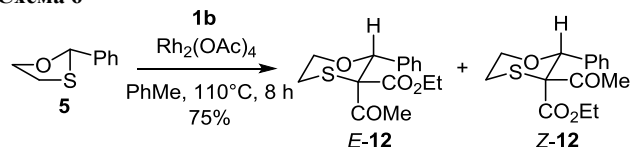
Строение полученных соединений **7a,b**, **8a,c** и **10a,c** установлено на основании данных спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , корреляционной спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **7a** характерным является протон группы CH (C-2) тиетанового цикла, который проявляется в виде дублета дублетов в области 4.71 м. д. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  тиетанов **7a,b** атомы углерода C-4 и C-3 резонируют при 30.3 и 32.2 м. д. (соединение **7a**) и 24.7 и 66.6 м. д. (соединение **7b**) соответственно. В спектре  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС тиетана **7b** наблюдаются дальние взаимодействия между сигналами протонов, расположенных у атомов C-3 и C-4 гетероцикла, с четвертичным атомом углерода C-2 (96.4 м. д.), а также атомом углерода сложноэфирной группы (165.5 м. д.).

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  гетероалифатических соединений **8a,c** и **10a,c** присутствуют сигналы протонов группы  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  и сигналы протонов, расположенных у атома C-2, которые представлены в виде синглетов. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **8a** и **10a** характерный атом углерода группы  $\text{CH}_2$  (C-2) резонирует при 36.2 и 33.9 м. д. соответственно.

В отличие от 1,3-оксатиоланов **2–4**, взаимодействие 2-фенил-1,3-оксатиолана (**5**) с диазоэфиром **1b** в присутствии  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  происходит при более высокой температуре (110 °C), что позволило получить соот-

ветствующий 1,4-оксатиан **12** с выходом 75%. Продукт **12** получен в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров в соотношении 9:1 (согласно данным спектроскопии ЯМР) (схема 6). Ранее нами было показано, что оксатиолан **5** аналогично реагирует с  $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Me}$ .<sup>17</sup>

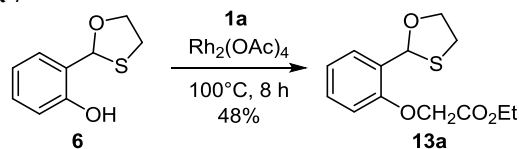
Схема 6



Отсутствие в реакционной смеси продуктов внедрения этоксикарбонилкарбена по связи C–O можно объяснить преимущественным образованием *S*-ильдов, обусловленным большей нуклеофильностью атома серы.<sup>20</sup> Применение  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  в данном случае оказалось неэффективным и приводило к осмолению реакционной смеси.

Далее в реакцию с диазокетонами был введен 2-(1,3-оксатиолан-2-ил)фенол (**6**), содержащий группу OH в положении 2 бензольного цикла. Как оказалось, в выбранных условиях (в отсутствие растворителя,  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ , 100 °C, 8 ч) 1,3-оксатиолан **6** селективно реагирует с соединением **1a** с образованием эфира **13a** с выходом 48% (схема 7).

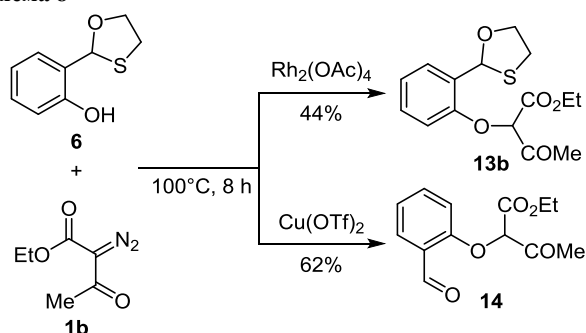
Схема 7



Взаимодействие этил-2-диазо-3-оксобутаноата (**1b**) с оксатиоланом **6** в присутствии  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  и в отсутствие растворителя также привело к образованию продукта внедрения алкоксикарбонилкарбена по связи OH – этил-2-[2-(1,3-оксатиолан-2-ил)фенокси]-3-оксобутаноата (**13b**) с умеренным выходом (44%, схема 8). При использовании  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  наблюдается деацетализация 1,3-оксатиолана **6**, и образующийся салициловый альдегид реагирует с этил-2-диазо-3-оксобутаноатом (**1b**), что

позволило получить этил-2-(2-формилфенокси)-3-оксобутаноат (**14**) с выходом 62% (схема 8). Как оказалось, оксатиолан **6** не реагирует с диэтилдиазомалонатом **1с** в выбранных условиях.

Схема 8



Таким образом, нами изучено каталитическое взаимодействие O- и S-содержащих ацеталей с диазокарбонильными соединениями в присутствии  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  и  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ . Показано, что в предложенных условиях направление реакции и выходы продуктов определяются природой исходных субстратов и катализатора. Реакция сопровождается внедрением (алкоксикарбонил)карбенового фрагмента по связи C–S оксатиоланового цикла и приводит к образованию гетероциклических и гетероалифатических продуктов.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance-500 (500 и 125 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт TMS. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  уточнено по данным двумерных экспериментов COSY, NOESY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC. Хромато-масс-спектры записаны на масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010EV, метод ионизации – химическая ионизация при атмосферном давлении. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе EuroEA-3000. Хроматографический анализ продуктов реакции выполнен на хроматографе Кристалл-2000М с детектором по теплопроводности, газ-носитель – гелий (колонка 2000 × 5 мм с 5% SE-30 на носителе Chromaton N-AW). Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Silufol. Препаративное разделение осуществлено с помощью колоночной хроматографии на силикагеле Lancaster (60–100 меш).

Используемые в работе растворители (PhMe, PhH, гексан, EtOAc) очищены и абсолютизированы по стандартным методикам.<sup>21,22</sup> S-содержащие циклические ацетали и диазокарбонильные соединения синтезированы по ранее описанным методикам.<sup>23,24</sup>

**Катализируемое  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  или  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  взаимодействие 1,3-оксатиоланов 2–6 с диазоэфирами 1а–с (общая методика).** К 1.2 ммоль оксатиолана 2–5 или ацетала **6** и 4.0 мг (0.012 ммоль)  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  или 2.6 мг (0.06 ммоль)  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  в 10 мл растворителя (в случае

соединений 2–4 – PhH при 80 °С, в случае соединения 5 – PhMe при 110 °С, в случае соединения 6 реакция проводится без растворителя при 100 °С) при интенсивном перемешивании в течение 15 мин добавляют раствор 0.06 ммоль соответствующего диазокарбонильного соединения 1а–с в 10 мл растворителя (в случае соединений 2–4 – PhH, в случае соединения 5 – PhMe) или то же количество соединений 1а,б без растворителя (в случае соединения 6). Реакционную смесь перемешивают при нагревании в течение 8 ч. По окончании реакции (контроль методом ГЖХ) реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и пропускают через тонкий слой силикагеля, растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией на  $\text{SiO}_2$  (элюент гексан–EtOAc, 19:1).

**Этилтиетан-2-карбоксилат (7а).** Выход 0.02 г (14%), белый мелкокристаллический порошок, т. пл. 74–75 °С (EtOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.33 (3H, т,  $J = 7.2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.88–2.94 (2H, м, 4- $\text{CH}_2$ ); 4.28 (2H, к,  $J = 7.2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.30–4.47 (2H, м, 3- $\text{CH}_2$ ); 4.71 (1H, д. д.,  $J = 7.3$ ,  $J = 2.0$ , 2-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.0 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 30.3 (C-4); 32.2 (C-3); 41.2 (C-2); 61.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 169.9 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 146 [ $\text{M}]^+$  (62), 134 (9), 118 (11), 105 (12), 91 (26), 88 (42), 73 (48), 61 (100), 45 (44). Найдено, %: С 49.29; Н 6.80; S 21.87.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 49.29; Н 6.89; S 21.93.

**Этил-2-ацетилтиетан-2-карбоксилат (7б).** Выход 0.09 г (75%), белый мелкокристаллический порошок, т. пл. 75–76 °С (EtOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.23 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.22 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.87–2.90 (2H, м, 4- $\text{CH}_2$ ); 4.12 (2H, к,  $J = 7.1$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.28–4.30 (2H, м, 3- $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); 24.7 (C-4); 60.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 66.6 (C-3); 96.4 (C-2); 160.6 (C=O); 165.5 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 188 [ $\text{M}]^+$  (100), 160 (18), 143 (47), 131 (18), 118 (79), 104 (8), 90 (23), 87 (25), 72 (10), 59 (14), 43 (94). Найдено, %: С 51.03; Н 6.34; S 17.00.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: С 51.05; Н 6.43; S 17.03.

**Этил[(2-гидроксиэтил)сульфанил]ацетат (8а).** Выход 0.10 г (70%), желтая жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.28 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.83 (2H, т,  $J = 5.7$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 3.26 (2H, с, 2- $\text{CH}_2$ ); 3.45 (1H, уш. с, OH); 3.76 (2H, т,  $J = 5.7$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 4.19 (2H, к,  $J = 7.1$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 33.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 36.2 (C-2); 60.5 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 61.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 171.0 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 164 [ $\text{M}]^+$  (<1), 160 (40), 147 (67), 133 (34), 119 (100), 105 (32), 91 (13), 77 (30), 73 (86), 59 (29), 45 (43). Найдено, %: С 43.71; Н 7.32; S 19.44.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: С 43.88; Н 7.37; S 19.52.

**Диэтил[(2-гидроксиэтил)сульфанил]пропандиоат (8с).** Выход 0.07 г (59%), желтая жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.25 (6H, т,  $J = 7.1$ ,  $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.47 (1H, уш. с, OH); 2.93 (2H, т,  $J = 6.2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 3.74 (2H, т,  $J = 6.2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 4.22 (4H, к,  $J = 7.1$ ,  $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.28 (1H, с, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.0 ( $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 31.4 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 50.9 (C-2); 62.3 ( $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 67.0 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 167.0 (2C=O). Масс-

спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 236  $[M]^+$  (24), 218 (36), 190 (12), 172 (50), 158 (8), 143 (28), 127 (25), 118 (15), 103 (100), 85 (30), 75 (48), 59 (31), 45 (50). Найдено, %: С 45.73; Н 6.80; S 13.57.  $C_9H_{16}O_5S$ . Вычислено, %: С 45.75; Н 6.83; S 13.57.

**Этил{[2-(проп-1-ен-2-илокси)этил]сульфанил}ацетат (9a)**. Выход 0.11 г (61%), желтая жидкость. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.21 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 1.73 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.62 (2H, т,  $J = 6.4$ ,  $OCH_2CH_2S$ ); 3.21 (2H, с, 2- $CH_2$ ); 3.57 (2H, т,  $J = 6.4$ ,  $OCH_2CH_2S$ ); 4.10 (2H, с,  $C=CH_2$ ); 4.12 (2H, к,  $J = 7.1$ ,  $OCH_2CH_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 13.2 ( $OCH_2CH_3$ ); 19.8 ( $CH_3$ ); 31.5 (C-2); 33.1 ( $OCH_2CH_2S$ ); 59.6 ( $OCH_2CH_3$ ); 65.7 ( $OCH_2CH_2S$ ); 80.7 ( $C=CH_2$ ); 158.4 ( $C=CH_2$ ); 169.4 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 204  $[M]^+$  (<1), 160 (4), 147 (62), 119 (100), 101 (20), 91 (18), 73 (80), 59 (15), 45 (50), 43 (56), 31 (8). Найдено, %: С 52.86; Н 7.86; S 15.62.  $C_9H_{16}O_3S$ . Вычислено, %: С 52.91; Н 7.89; S 15.70.

**Этил{[2-(2-метилпроп-1-ен-1-илокси)этил]сульфанил}ацетат (10a)**. Выход 0,13 г (68%), желтая жидкость. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.22 (3H, т,  $J = 7.0$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 1.47 (3H, с,  $CH_3$ ); 1.53 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.81 (2H, т,  $J = 6.5$ ,  $OCH_2CH_2S$ ); 3.25 (2H, с, 2- $CH_2$ ); 3.81 (2H, т,  $J = 6.5$ ,  $OCH_2CH_2S$ ); 4.14 (2H, к,  $J = 7.0$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 5.73 (1H, с,  $CH=C(CH_3)_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.1 ( $OCH_2CH_3$ ); 17.6 ( $CH_3$ ); 19.4 ( $CH_3$ ); 31.9 ( $OCH_2CH_2S$ ); 33.9 (C-2); 61.3 ( $OCH_2CH_3$ ); 65.3 ( $OCH_2CH_2S$ ); 111.4 ( $CH=C(CH_3)_2$ ); 139.5 ( $CH=C(CH_3)_2$ ); 170.3 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 218  $[M]^+$  (<1), 173 (4), 147 (100), 119 (82), 101 (16), 91 (20), 73 (84), 45 (18). Найдено, %: С 55.00; Н 8.28; S 14.63.  $C_{10}H_{18}O_3S$ . Вычислено, %: С 55.02; Н 8.31; S 14.69.

**Диэтил{[2-(2-метилпроп-1-ен-1-илокси)этил]сульфанил}пропандиоат (10c)**. Выход 0.09 г (63%), желтая жидкость. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.23 (3H, с,  $CH_3$ ); 1.25 (3H, с,  $CH_3$ ); 1.26 (6H, т,  $J = 7.1$ ,  $2OCH_2CH_3$ ); 2.94 (2H, т,  $J = 6.2$ ,  $OCH_2CH_2S$ ); 3.79 (2H, т,  $J = 6.5$ ,  $OCH_2CH_2S$ ); 4.22 (4H, к,  $J = 7.1$ ,  $2OCH_2CH_3$ ); 4.32 (1H, с, CH); 5.70 (1H, с,  $CH=C(CH_3)_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.0 ( $2OCH_2CH_3$ ); 17.7 ( $CH_3$ ); 19.4 ( $CH_3$ ); 31.5 ( $OCH_2CH_2S$ ); 51.0 (CH); 62.3 ( $2OCH_2CH_3$ ); 65.4 ( $OCH_2CH_2S$ ); 108.2 ( $CH=C(CH_3)_2$ ); 139.1 ( $CH=C(CH_3)_2$ ); 166.9 (2C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 290  $[M]^+$  (<1), 271 (42), 243 (100), 226 (28), 215 (65), 197 (56), 187 (98), 169 (70), 159 (4), 152 (36), 143 (20), 131 (14), 125 (35), 115 (9), 103 (8), 97 (22), 74 (12), 53 (30). Найдено, %: С 53.71; Н 7.60; S 11.01.  $C_{13}H_{22}O_5S$ . Вычислено, %: С 53.77; Н 7.64; S 11.04.

**Этил-3-ацетил-1,4-оксатиан-3-карбоксилат (11)**. Выход 0.02 г (16%), желтая жидкость. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.32 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 2.36 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.77 (1H, д. д. д,  $J = 12.9$ ,  $J = 6.1$ ,  $J = 2.9$ , 5a- $CH_2$ ); 2.85 (1H, д. д. д,  $J = 12.9$ ,  $J = 6.1$ ,  $J = 2.9$ , 5b- $CH_2$ ); 3.90–4.03 (2H, м, 6- $CH_2$ ); 4.20 (1H, д,  $J = 12.1$ , 2a- $CH_2$ ); 4.29 (2H, к,  $J = 7.1$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 4.40 (1H, д,  $J = 12.1$ , 2b- $CH_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 13.9 ( $OCH_2CH_3$ ); 25.8 (C-5); 26.3 ( $CH_3$ ); 59.8 (C-3); 62.6 ( $OCH_2CH_3$ ); 67.7 (C-6); 71.3 (C-2); 167.0 (C=O); 199.3 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 218  $[M]^+$  (<1), 176

(40), 158 (100), 145 (10), 130 (20), 118 (8), 103 (26), 90 (2), 85 (38), 75 (14), 59 (12), 43 (84). Найдено, %: С 49.43; Н 6.30; S 14.66.  $C_9H_{14}O_4S$ . Вычислено, %: С 49.52; Н 6.47; S 14.69.

**Этил-3-ацетил-2-фенил-1,4-оксатиан-3-карбоксилат (12)** (соотношение  $E/Z$ -изомеров = 9:1). Выход 0.14 г (75%), желтая жидкость. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц):  $E$ -изомер: 0.98 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 2.17 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.58 (1H, д. д. д,  $J = 12.9$ ,  $J = 5.2$ ,  $J = 2.7$ , 5a- $CH_2$ ); 3.30 (1H, д. д. д,  $J = 12.9$ ,  $J = 8.5$ ,  $J = 3.3$ , 5b- $CH_2$ ); 3.79 (1H, д. д. д,  $J = 11.9$ ,  $J = 8.5$ ,  $J = 2.7$ , 6a- $CH_2$ ); 3.91 (1H, т. д,  $J = 10.8$ ,  $J = 7.1$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 4.03 (1H, т. д,  $J = 10.8$ ,  $J = 7.1$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 4.15 (1H, д. д. д,  $J = 11.9$ ,  $J = 5.2$ ,  $J = 3.3$ , 6b- $CH_2$ ); 5.36 (1H, с, 2-CH); 7.24–7.28 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.51 (2H, д,  $J = 7.9$ , H-2,6 Ph);  $Z$ -изомер: 1.08 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 2.08 (3H, с,  $CH_3$ ); 2.50 (1H, д. т,  $J = 12.8$ ,  $J = 2.9$ , 5a- $CH_2$ ); 3.12 (1H, д. д. д,  $J = 12.8$ ,  $J = 8.5$ ,  $J = 2.7$ , 5b- $CH_2$ ); 3.91–4.11 (2H, м,  $OCH_2CH_3$ ); 4.02–4.12 (1H, м, 6a- $CH_2$ ); 4.32 (1H, т. д,  $J = 12.9$ ,  $J = 2.9$ , 6b- $CH_2$ ); 5.19 (1H, с, CH); 7.25–7.32 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.40 (2H, д,  $J = 7.9$ , H-2,6 Ph). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.:  $E$ -изомер: 13.5 ( $OCH_2CH_3$ ); 25.0 (C-5); 26.8 ( $CH_3$ ); 61.8 (C-3); 62.0 ( $OCH_2CH_3$ ); 65.6 (C-6); 78.8 (CH); 127.8 (C-2,6 Ph); 128.2 (C-4 Ph); 128.6 (C-3,5 Ph); 138.0 (C-1 Ph); 168.2 (C=O); 198.5 (C=O);  $Z$ -изомер: 13.6 ( $CH_3$ ); 25.5 (C-5); 28.9 ( $CH_3$ ); 62.1 (C-3); 62.4 ( $OCH_2CH_3$ ); 68.6 (C-6); 83.4 (CH); 127.7 (C-2,6 Ph); 128.2 (C-4 Ph); 128.4 (C-3,5 Ph); 138.0 (C-1 Ph); 167.8 (C=O); 198.3 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 294  $[M]^+$  (<1), 252 (5), 234 (6), 188 (100), 178 (3), 160 (20), 142 (20), 135 (10), 118 (72), 105 (42), 90 (14), 77 (38), 51 (12), 43 (90). Найдено, %: С 61.19; Н 6.09; S 10.86.  $C_{15}H_{18}O_4S$ . Вычислено, %: С 61.20; Н 6.16; S 10.89.

**Этил{[2-(1,3-оксатиолан-2-ил)феноксил]ацетат (13a)}**. Выход 0.11 г (48%), желтая жидкость. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.38 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 3.13–3.20 (2H, м,  $OCH_2CH_2S$ ); 3.84 (2H, к,  $J = 7.1$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 4.04 (2H, с,  $CH_2$ ); 4.48–4.53 (2H, м,  $OCH_2CH_2S$ ); 5.76 (1H, с, CH); 6.84 (1H, д,  $J = 7.8$ , H-3); 6.92 (1H, т,  $J = 7.8$ , H-5); 7.07 (1H, т,  $J = 7.8$ , H-4); 7.39 (1H, д,  $J = 7.8$ , H-6). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.0 ( $OCH_2CH_3$ ); 31.3 ( $OCH_2CH_2S$ ); 61.8 ( $OCH_2CH_3$ ); 62.2 ( $CH_2$ ); 62.5 ( $OCH_2CH_2S$ ); 86.3 (CH); 117.6 (C-3 Ar); 120.6 (C-5 Ar); 122.3 (C-1 Ar); 130.2 (C-4 Ar); 130.3 (C-6 Ar); 155.1 (C-2 Ar); 170.6 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 268  $[M]^+$  (<1), 239 (96), 211 (97), 194 (6), 183 (100), 168 (48), 165 (100), 140 (38), 121 (16), 112 (14), 93 (36), 81 (10), 67 (32). Найдено, %: С 58.03; Н 5.99; S 11.81.  $C_{13}H_{16}O_4S$ . Вычислено, %: С 58.19; Н 6.01; S 11.95.

**Этил-2-[2-(1,3-оксатиолан-2-ил)феноксил]-3-оксобутаноат (13b)**. Выход 0.08 г (44%), желтая жидкость. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.33 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 2.42 (3H, с,  $CH_3$ ); 3.37–3.40 (2H, м,  $OCH_2CH_2S$ ); 3.84 (2H, к,  $J = 7.1$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 4.23 (1H, с, CH); 4.49–4.52 (2H, м,  $OCH_2CH_2S$ ); 5.41 (1H, с, O-CH-S); 6.84 (1H, д,  $J = 7.8$ , H-3); 7.08 (1H, т,  $J = 7.8$ , H-5); 7.30 (1H, т,  $J = 7.8$ , H-4); 7.37 (1H, д,  $J = 7.8$ , H-6). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 13.6 ( $OCH_2CH_3$ ); 28.1 ( $CH_3$ ); 30.7 ( $OCH_2CH_2S$ ); 62.9 ( $OCH_2CH_3$ ); 64.3 ( $OCH_2CH_2S$ ); 86.4

(O–CH–S); 86.5 (CH); 116.6 (C-6 Ar); 122.6 (C-4 Ar); 128.3 (C-2 Ar); 128.9 (C-3 Ar); 129.1 (C-5 Ar); 153.7 (C-1 Ar); 170.2 (C=O); 196.7 (C=O). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 310  $[M]^+$  (<1), 281 (4), 265 (8), 249 (3), 207 (10), 181 (60), 165 (95), 137 (32), 129 (92), 122 (100), 101 (36), 83 (20), 73 (17), 65 (20), 57 (28). Найдено, %: С 58.01; Н 5.79; S 10.30.  $C_{15}H_{18}O_5S$ . Вычислено, %: С 58.05; Н 5.85; S 10.33.

**Этил-2-(2-формилфенокси)-3-оксобутаноат (14).** Выход 0.10 г (63%), желтая жидкость. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.28 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 2.39 (3H, с,  $CH_3$ ); 4.29 (2H, к,  $J = 7.1$ ,  $OCH_2CH_3$ ); 5.70 (1H, с, CH); 6.84 (1H, т,  $J = 7.9$ , H-4); 6.92 (1H, д,  $J = 7.9$ , H-6); 7.45 (1H, т,  $J = 7.9$ , H-5); 7.98 (1H, д,  $J = 7.9$ , H-3); 10.11 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 13.7 ( $OCH_2CH_3$ ); 26.9 ( $CH_3$ ); 62.5 ( $OCH_2CH_3$ ); 77.9 (CH); 110.9 (C-2 Ar); 117.5 (C-6 Ar); 119.4 (C-4 Ar); 130.2 (C-3 Ar); 136.4 (C-5 Ar); 161.5 (C-1 Ar); 163.9 (C=O); 167.5 (C=O); 196.7 (CHO). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 250  $[M]^+$  (<1), 207 (2), 173 (3), 147 (6), 129 (54), 122 (100), 101 (21), 74 (42), 57 (18). Найдено, %: С 62.36; Н 5.61.  $C_{13}H_{14}O_5$ . Вычислено, %: С 62.39; Н 5.64.

Работа выполнена в соответствии с темами госзадания Уфимскому институту химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН №№ АААА-А17-117011910025-6 и АААА-А17-117011910027-0.

#### Список литературы

1. Doyle, M. P.; McKervey, M. A.; Ye, T.; *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds: From Cyclopropanes to Ylide*; Wiley: New York, 1998, p. 652.
2. Shapiro, E. A.; Dyatkin, A. B.; Nefedov, O. M. *Russ. Chem. Rev.* **1993**, 62, 447. [*Успехи химии* **1993**, 62, 485.]
3. Clark, J. S.; Baxter, C. A.; Castro, J. L. *Synthesis* **2005**, 3398.
4. Qu, J.-P.; Xu, Z.-H.; Zhou, J.; Cao, C.-L.; Sun, X.-L.; Dai, L.-X.; Tang, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 308.
5. Hodgson, D. M.; Angrish, D.; Erickson, S. P.; Kloesges, J.; Lee, C. H. *Org. Lett.* **2008**, 10, 5553.
6. Marmsater, F. P.; West, F. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5144.
7. Yakura, T.; Muramatsu, W.; Uenishi, J. *Chem. Pharm. Bull.* **2005**, 53, 989.
8. *Nitrogen, Oxygen and Sulfur Ylide Chemistry*; Clark, J. S., Ed.; Oxford University Press: Oxford, 2002, p. 141.
9. Яновская, Л. А.; Юфит, С. С.; Кучеров, В. Ф. *Химия ацеталей*; Наука: Москва, 1975.
10. Greene, T. W.; Wuts, P. G. N. *Protective Groups in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons: New York, 1991, 2nd ed., vol. 4.
11. Burdock, G. A. *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients*; New York, 1995, 3th ed., vol. 2.
12. Ley, S. V.; Priepke, H. W. M. *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2412.
13. Blickenstaff, R. T.; Brandstadter, S. M.; Foster, E.; Reddy, S.; Witt, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 2455.
14. Sarmiento-Sánchez, J. I.; Picos-Corrales, L. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, 54, 680. [*Химия гетероцикл. соединений* **2018**, 54, 680.]
15. Petrov, D. A.; Sultanova, R. M.; Zlotskii, S. S.; Fatykhov, A. A. *Dokl. Chem.* **2002**, 385, 507. [*Докл. АН* **2002**, 385, 507.]
16. Sultanova, R. M.; Katashova, V. R.; Petrov, D. A.; Fatykhov, A. A.; Zlotsky, S. S.; Dokichev, V. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2001**, 50, 865. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2001**, 828.]
17. Khanova, M. D.; Sultanova, R. M.; Khursan, S. L.; Dokichev, V. A.; Tomilov, Yu. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2006**, 55, 1464. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2006**, 1411.]
18. Shaikhullina, G. N.; Sultanova, R. M.; Baikova, I. P.; Raskildina, G. Z.; Zlotsky, S. S. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2017**, 66, 164. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2017**, 164.]
19. Ozen, C.; Konuklar, F. A. S.; Tuzun, N. S. *Organometallics* **2009**, 28, 4964.
20. Ioannou, M.; Porter, M. J.; Saez, F. *Tetrahedron* **2005**, 61, 43.
21. Гордон, А.; Форд, Р. *Спутник химика*; Мир: Москва, 1976.
22. Кейл, Б. *Лабораторная техника органической химии*; Мир: Москва, 1966.
23. Рахманкулов, Д. Л.; Зорин, В. В.; Латыпова, Ф. Н.; Мусавилов, Р. С.; Сираева, И. Н. *Методы синтеза 1,3-дигетероаналогов циклоалканов*; Реактив: Уфа, 1998.
24. Вейганд-Хильгетаг *Методы эксперимента в органической химии*; Химия: Москва, 1968, с. 264.