

ПОШУК ШЛЯХІВ СИНТЕЗУ S-ЕСТЕРІВ 1,1-ДІОКСИТІОЛАН-3-ТІОСУЛЬФОКИСЛОТИ

©Д.Б. Баранович, В.І. Лубенець, В.П. Новіков

Національний університет "Львівська політехніка"

**Резюме:** запропоновано нові препаративні методи та вперше синтезовано алкілові, арилові та циклічні алкілові S-естери 1,1-діокситіолан-3-тіосульфокислоти та напівпродукти їх синтезу.

**Ключові слова:** сульфохлорид, сульфінат, тіосульфонат, S-естери тіосульфокислот.

ВСТУП. Боротьба з бактеріальною та грибковою мікрофлорою є важливою проблемою сьогодення, за даними ВООЗ, хронічними грибковими захворюваннями уражено понад 20 % населення. Тенденція росту мікозних захворювань і розвиток зумовлених ними ускладнень: вторинних інфекцій, алергічних реакцій, свербіжу, висипання, екземи, є суттєвою проблемою і для України [2].

Інтерес хіміків-синтетиків, біохіміків та мікробіологів до S-естерів тіосульфокислот зумовлений їх високою реакційною здатністю як сульфенілювальних реагентів, стабільністю при звичайних умовах і широким спектром біологічної дії [8-10], зокрема фунгібактерицидної. Синтетичний більш стабільний тіосульфонатний аналог аліцину S-алілалілтіосульфонат проявляє дещо вищу антибактеріальну активність, а S-алкілалкантіосульфонати мають ширший спектр антимікробної дії, ніж фітонцид аліцин, діючою речовиною якого є  $CH_2=CHCH_2SOSCH_2CH=CH_2$ . Антимікробна активність тіосульфоестерів зумовлена наявністю тіосульфогрупи, а спектр і ефективність біологічної дії тіосульфоестерів залежить від будови сульфонільного та особливо тіольного фрагментів [3, 4].

У сучасних дослідженнях з пошуку нових фізіологічно активних речовин важливим напрямком є виявлення більш ефективних лікарських субстанцій, а також дослідження повного спектра біологічної дії відомих і вперше синтезованих

потенційно біологічно активних сполук. Введенням у структуру S-естерів тіосульфокислот фармакофорних груп можна отримати субстанції потенційних лікарських засобів з прогнозованими фізіологічними діями.

З метою розширення арсеналу біологічно активних сполук і встановлення впливу фізіологічно активного сульфоланового циклу [5, 6] на біологічну активність та реакційну здатність проведено роботу із розробки шляхів синтезу та нових препаративних методів отримання алкілових, арилових та циклічних алкілових S-естерів 1,1-діокситіолан-3-тіосульфокислоти.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ. S-естери тіосульфокислот з різними замісниками біля тіосульфогрупи одержують окисненням дисульфідів, диспропорціонуванням сульфінатів, відновленням хлорангідридів сульфокислот. Дані методи є проблематичними внаслідок цілого ряду причин. Широко застосовується внаслідок доступності алкілувальних агентів і високих виходів цільових продуктів для синтезу алкілових S-естерів тіосульфокислот алкілування солей лужних металів тіосульфокислот галоїдалкілами. Одержання арилових S-естерів тіосульфокислот даним методом вимагає жорстких умов, навіть при застосуванні арилйодидів. Тому синтез арилових та циклічних алкілових естерів 1,1-діокситіолан-3-тіосульфокислоти (5.1-5.6) проведено взаємодією сульфінату натрію з сульфенхлоридами за схемою 1.

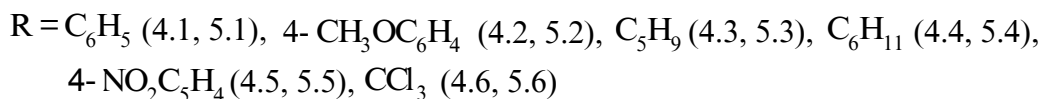
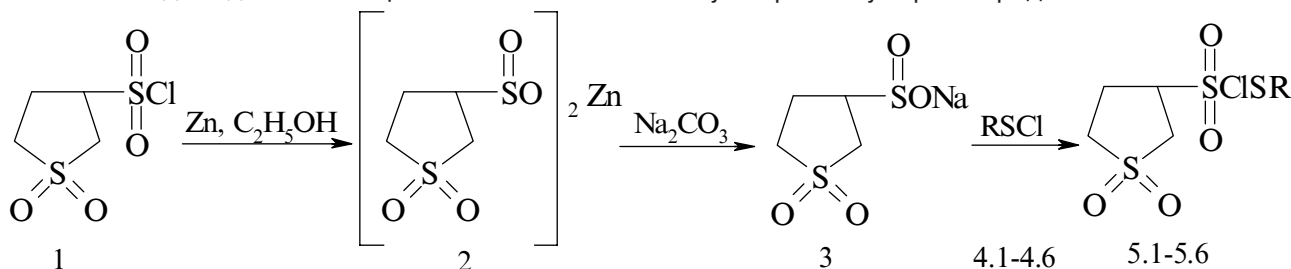


Схема 1. Синтез арилових та циклічних алкілових естерів 1,1-діокситіолан-3-тіосульфокислоти.

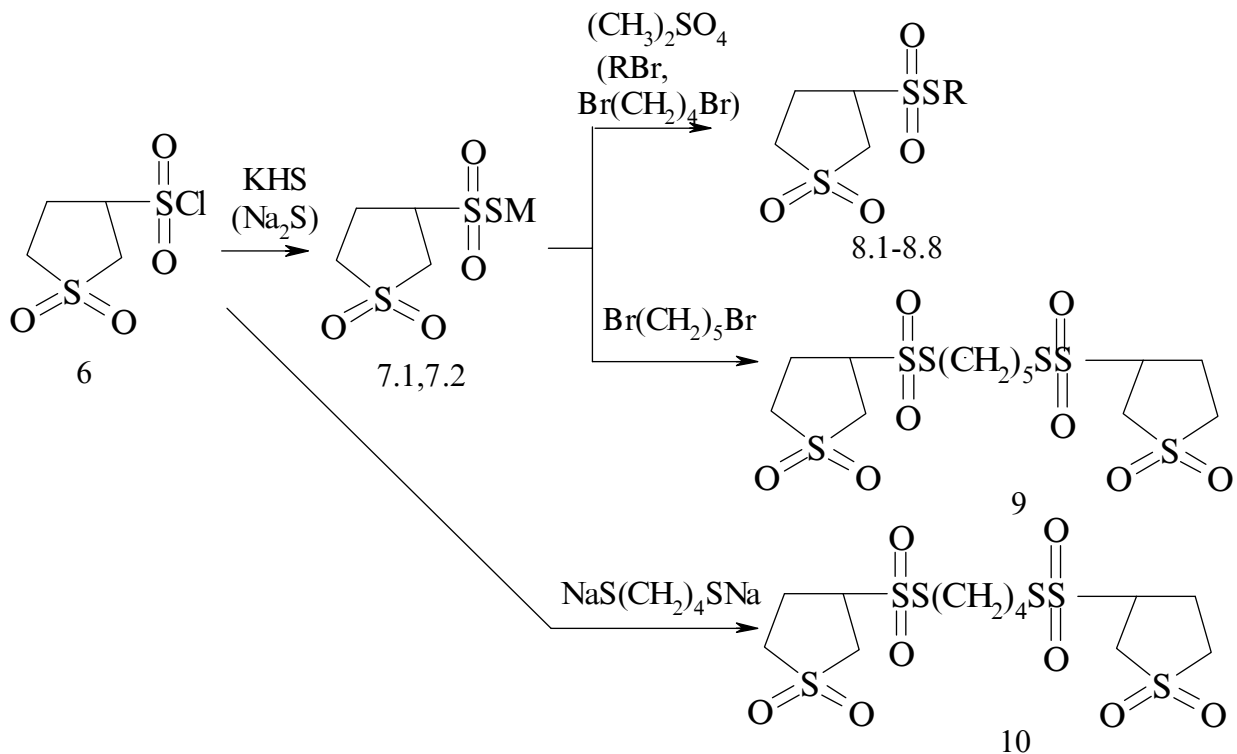
При розробці препаративної методики синтезу невідомого 1,1-діокситіолан-3-сульфіату (3) для відновлення сульфохлориду (1) використано цинк або сульфід натрію. Встановлено доцільність використання відновлення цинком в етанолі при 25-30 °С та подальшого перетворення цинкової солі (2) у натрієву (3) дією карбонату натрію для досягнення більшого виходу сульфіату (3).

Конденсацію сульфенхлоридів з безводним сульфіатом натрію (3) проводили в абсолютних чотирьохлористому карбоні або бензені при температурі кипіння розчинника при невелико-

му надлишку сульфіату. Тіосульфоестери (5.1-5.5) отримано з виходами 40-65 %.

Оскільки відомо, що трихлорметилкові естери тіосульфоокислот є високоактивними фунгіцидами, нами синтезовано трихлорметилковий S-естер 1,1-діокситіолан-3-тіосульфоокислоти (5.6) взаємодією трихлорметилсульфенхлориду з сульфіатом з 80-85 % виходом технічний та після подальшої перекристалізації з 70% виходом чистий цільовий продукт. Характеристики сполук (5.1-5.6) та дані ІЧ- і <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії подано у таблицях 1, 2.

Алкілові естери 1,1-діокситіолан-3-тіосульфоокислоти отримано за схемою 2.



M = K (7.1), Na (7.2); R = CH<sub>3</sub> (8.1), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (8.2), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (8.3), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (8.4), CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub> (8.5), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (8.6), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (8.7), (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br (8.8)

Схема 2. Синтез алілових естерів 1,1-діокситіолан-3-тіосульфоокислоти

1,1-діокситіолан-3-сульфохлорид (6) одержано у жорстких умовах сульфохлоруванням 1,1-діокситіолану хлорсульфоновою кислотою. Окисно-відновною взаємодією сульфохлориду (6) з гідросульфідом калію або сульфідом натрію вперше отримано відповідні солі (7.1, 7.2), алкілюванням яких диметилсульфатом, етил-, пропіл-, бутіл- та алілбромідами, 1,4-дибромобутаном, 1,5-дибромопентаном, етиленбромогідрином у ацетон-водному середовищі синтезовано ряд S-естерів (8.1-8.8, 9). Будову S-естеру (8.7) підтверджено зустрічним синтезом [1, 7]. Діестер (10) отримано сульфонілюванням

натрієвої солі бутандитіолу (η=27%). Характеристики сполук (8.1-8.8, 9,10) та дані ІЧ- і <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії подано у таблицях 1, 2.

РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ. <sup>1</sup>H ЯМР-спектри записано у ДМСО-d<sub>6</sub>, внутрішній стандарт ГМДС, робоча частота 300 МГц на спекторді "Varian XL-400", "Bruker WP-200", "Tesla BS-467", ІЧ-спектри — в таблетках з KBr або в вазеліновому маслі на спекторді "Specord IR-75".

**1,1-діокситіолан-3-сульфохлорид (1).** До 100 мл (1,5 моль) хлорсульфонової кислоти при 0-4 °С і перемішуванні додавали 18 г (0,15 моль) сульфолану, витримували 2 год при 0 °С і 6 год

Таблиця 1. Характеристики естерів 1,1-діокситіолан-3-тіосульфоїкислоти

№	Alk	Вихід %	Т <sub>пл.</sub> , °С (розч. для крист.)	ЗНАЙДЕНО, % Обчислено, %				Брутто-формула
				C	H	S	Hal	
5.1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	65	118-119 хлороформ	40,95 41,08	4,32 4,14	32,89 32,90		C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
5.2	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	60	127-128 хлороформ	40,73 39,86	4,42 4,26	29,85 29,02		C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
5.3	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> -	48	86-87	37,98 38,01	3,65 5,67	33,76 33,82		C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
5.4	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -	40	95-96 хлороформ	40,12 40,25	5,97 6,08	32,00 32,23	-	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
5.5	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	58	126-127	39,37 39,33	3,58 3,63	31,34 31,50	-	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
5.6	CCl <sub>3</sub> -	70	138-140 H <sub>2</sub> O, ацетон	18,10 18,00	2,14 2,11	28,98 28,83	-	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub>
8.1	-CH <sub>3</sub>	85	112-113 (ацетон)	25,98 26,06	4,10 4,38	41,74 41,76	-	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
8.2	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	40	57-58 (етанол)	29,40 29,49	4,90 4,95	39,34 39,37	-	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
8.3	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	40	69-69 (H <sub>2</sub> O, етанол)	32,40 32,54	5,33 5,46	37,15 37,23	-	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
8.4	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	38	81-82 (H <sub>2</sub> O, етанол)	35,16 35,27	5,90 5,92	35,30 35,31	-	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
8.5	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	43	47-48 (H <sub>2</sub> O, етанол)	32,99 33,10	4,68 4,64	37,78 37,52	-	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
8.6	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Cl	41	69-71 (метанол)	29,16 29,21	4,53 4,49	25,78 25,99	14,29 14,37	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl
8.7	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	15	оля	31,45 31,57	5,28 5,30	28,01 28,09	-	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
8.8	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Br	37	73-74 (етанол)	27,49 27,35	4,50 4,30	27,35 27,38	22,89 22,75	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Br
9	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	35	79-80 (етанол)	31,32 31,16	4,94 4,83	38,42 38,42	-	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> S <sub>6</sub> O <sub>8</sub>
10	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	37	74-75 (метанол)	29,58 29,61	4,61 4,56	39,48 39,53	-	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> S <sub>6</sub> O <sub>8</sub>

Таблиця 2. Дані ІЧ- та <sup>1</sup>H ЯМР- спектроскопії естерів 1,1-діокситіолан-3-тіосульфоїкислоти

№	ІЧ- спектр, частота поглинання γ, см <sup>-1</sup>	<sup>1</sup> H ЯМР-спектр, хімічний зсув δ, м.ч.
5.1	1110 <sub>γс</sub> , 1302 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> ); 1128 <sub>γс</sub> , 1312 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> цикл); 1578, 1586, 1598 (Ar)	1,81-1,97 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 3,0-3,4 м (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3,5-3,7 м (1H, CH), 7,2 м (5H, Ar)
5.2	1128 <sub>γс</sub> , 1286 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> ); 1136 <sub>γс</sub> , 1306 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> цикл); 1582, 1588, 1602 (Ar); 2850 (OCH <sub>3</sub> )	1,69-1,93 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 3,1-3,5 м (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3,5-3,7 м (4H, CH, CH <sub>3</sub> O), 6,8 д (2H, Ar, J <sup>3</sup> <sub>H-H</sub> 11,8 Гц), 7,3 д (2H, Ar, J <sup>3</sup> <sub>H-H</sub> 11,8 Гц)
5.3	1110 <sub>γс</sub> , 1310 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> ); 1112 <sub>γс</sub> , 1318 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> цикл)	1,8-2,5 м (11H, циклопентил, CH <sub>2</sub> ), 3,0-3,4 м (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3,6-3,9 м (1H, CH)
5.4	1116 <sub>γс</sub> , 1296 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> ); 1128 <sub>γс</sub> , 1314 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> цикл)	1,9-2,7 м (11H, циклогексил, CH <sub>2</sub> ), 2,9-3,4 м (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3,6-3,9 м (1H, CH)
5.5	1112 <sub>γс</sub> , 1300 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> ); 1122 <sub>γс</sub> , 1308 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> цикл); 1360, 1528 (γO <sub>2</sub> ); 1578, 1596, 1604 (Ar)	1,73-1,94 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,9-3,4 м (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3,4-3,6 м (1H, CH), 7,3 д (2H, Ar, J <sup>3</sup> <sub>H-H</sub> 12,3 Гц), 7,8 д (2H, Ar, J <sup>3</sup> <sub>H-H</sub> 11,8 Гц)
5.6	1108 <sub>γс</sub> , 1295 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> ); 1135 <sub>γс</sub> , 1310 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> цикл)	1,78-1,93 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,9-3,2 м (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3,5-3,6 м (1H, CH)
8.1	1118 <sub>γс</sub> , 1296 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> ); 1136 <sub>γс</sub> , 1310 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> цикл)	1,4 с (3H, CH <sub>3</sub> ), 1,6-1,83 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 3,2-3,6 м (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3,7-4,0 м (1H, CH)
8.2	1112 <sub>γс</sub> , 1313 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> ); 1130 <sub>γс</sub> , 1326 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> цикл)	1,05 т (3H, CH <sub>3</sub> , J <sup>3</sup> <sub>H-H</sub> 7,2 Гц), 2,0-2,3 м (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3,0-3,4 м (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ), 3,7 м (1H, CH)
8.3	1128 <sub>γс</sub> , 1286 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> ); 1136 <sub>γс</sub> , 1316 <sub>γас</sub> (SO <sub>2</sub> цикл)	1,0 т (3H, CH <sub>3</sub> , J <sup>3</sup> <sub>H-H</sub> 7,4 Гц), 2,0-2,4 м (6H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3,1-3,4 м (4H, CH <sub>2</sub> , SCH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ), 3,8 м (1H, CH)

№	ІЧ- спектр, частота поглинання $\gamma$ , $\text{cm}^{-1}$	<sup>1</sup> H ЯМР-спектр, хімічний зсув $\delta$ , м.ч.
8.4	1108 <sub>γs</sub> , 1304 <sub>γas</sub> (SO <sub>2</sub> ); 1132 <sub>γs</sub> , 1320 <sub>γas</sub> (SO <sub>2</sub> цикл)	0,9 т (3H, CH <sub>3</sub> , J <sup>3</sup> <sub>H-H</sub> 7,4 Гц), 1,4 м (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 1,9-2,1 м (6H, 3xCH <sub>2</sub> ), 3 т (2H, CH <sub>2</sub> , J <sup>3</sup> <sub>H-H</sub> 7,4 Гц), 3,1-3,4 м (1H, CH)
8.5	1124 <sub>γs</sub> , 1288 <sub>γas</sub> (SO <sub>2</sub> ); 1132 <sub>γs</sub> , 1306 <sub>γas</sub> (SO <sub>2</sub> цикл)	1,74-1,9 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,7 д (2H, CH <sub>2</sub> CH=, J <sup>3</sup> <sub>H-H</sub> 6,6 Гц), 2,8-3,1 м (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3,6 м (1H, CH), 5,35 д.д (1H, =CH <sub>2</sub> , J <sup>2</sup> <sub>H-H</sub> 2,5 Гц, J <sup>3</sup> <sub>H-H</sub> 17,6 Гц), 5,88 м (1H, CH=), 6,3 д.д (1H, =CH <sub>2</sub> , J <sup>2</sup> <sub>H-H</sub> 2,5 Гц, J <sup>3</sup> <sub>H-H</sub> 17,6 Гц)
8.6	1108 <sub>γs</sub> , 1295 <sub>γas</sub> (SO <sub>2</sub> ); 1126 <sub>γs</sub> , 1310 <sub>γas</sub> (SO <sub>2</sub> цикл)	1,7-1,9 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,2 т (2H, CH <sub>2</sub> , J <sup>2</sup> <sub>H-H</sub> 8,2 Гц), 2,8-3,0 м (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3,2 т (2H, CH <sub>2</sub> , J <sup>3</sup> <sub>H-H</sub> 8,2 Гц), 3,5 м (1H, CH)
8.7	1110 <sub>γs</sub> , 1302 <sub>γas</sub> (SO <sub>2</sub> ); 1128 <sub>γs</sub> , 1312 <sub>γas</sub> (SO <sub>2</sub> цикл)	1,7-1,9 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,1 т (2H, CH <sub>2</sub> , J <sup>2</sup> <sub>H-H</sub> 8,7 Гц), 2,9-3,2 м (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3,4 т (2H, CH <sub>2</sub> , J <sup>3</sup> <sub>H-H</sub> 8,7 Гц), 3,7 м (1H, CH), 4,3 с (1H, OH)
8.8	1128 <sub>γs</sub> , 1286 <sub>γas</sub> (SO <sub>2</sub> ); 1140 <sub>γs</sub> , 1324 <sub>γas</sub> (SO <sub>2</sub> цикл)	*
9	1118 <sub>γs</sub> , 1300 <sub>γas</sub> (SO <sub>2</sub> ); 1148 <sub>γs</sub> , 1318 <sub>γas</sub> (SO <sub>2</sub> цикл)	1,6-2,0 м (4H, 2xCH <sub>2</sub> ), 2,1-2,6 м (10H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ), 2,8-3,6 м (8H, 2xCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3,7 м (2H, CH)
10	1124 <sub>γs</sub> , 1286 <sub>γas</sub> (SO <sub>2</sub> ); 1144 <sub>γs</sub> , 1312 <sub>γas</sub> (SO <sub>2</sub> цикл)	1,7-2,0 м (4H, 2xCH <sub>2</sub> ), 2,1-2,6 м (8H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ), 2,9-3,6 м (8H, 2xCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3,7 м (1H, CH), 3,9 м (1H, CH)

при 120 °С. Охолоджену до 20 °С реакційну масу при перемішуванні поступово виливали на суміш води з льодом. Осад, що випав, відфільтровували, промивали водою до зникнення кислотної реакції за Конгом, сушили на повітрі. Передавали на наступну стадію з розрахунком 80 % виходу.

**Натрієва сіль 1,1-діокситіолан-3-сульфінової кислоти (3).** До розчину 26,3 г (0,12 моль) 1,1-діокситіолан-3-сульфохлориду в 85 мл етилового спирту порційно, підтримуючи температуру реакційної маси 25-30 °С, додавали 7,8 г (0,12 моль) цинкового пилу. При 20 °С реакція відбувається дуже повільно, у реакційній масі накопичується цинковий пил і при підвищенні температури реакція відбувається бурхливо, часто з викидом реакційної маси. Витримували 1 год при 100 °С. Залишок цинку відфільтровували, фільтрат охолоджували. Осад сульфінату цинку відфільтровували, промивали холодним спиртом, додавали до розчину 13,8 г (0,13 моль) карбонату натрію в 15 мл води, нагрівали 1 год при 100 °С. Розчин фільтрували, фільтрат упарювали насухо. Вихід 18,8 г (76 %).

**Загальна методика синтезу арилових та циклічних алкілових естерів 1,1-діокситіолан-3-тіосульфокислоти (5.1-5.6).** До 0,07 моль 1,1-діокситіолан-3-сульфінату натрію в розчиннику порційно додавали 0,054 моль сульфенхлориду. Реакційну масу витримували при температурі кипіння. Нерозчинний осад відфільтровували. Розчинник відганяли у вакуумі. Осади об'єднували, промивали 250 мл води, перекристалізували.

Калієва сіль 1,1-діокситіолан-3-тіосульфокислоти (7.1). При 0-5 °С до 30,3 мл (0,23 моль) 42 %

водного розчину гідросульфиду калію і 30 мл води додавали 41,5 г (0,19 моль) 1,1-діокситіолан-3-сульфохлориду. Після 2 год витримання при 0-5 °С реакційну масу нагрівали до 80-90 °С і витримували 1 год до повного розчинення сульфур (рН=9-10). Додавали 2 г активованого вугілля. Гарячу реакційну масу фільтрували, охолоджували. Осад, який випав, відфільтровували, сушили, перекристалізували з 50 % водного етанолу. Отримали кристалічний продукт з виходом 41,6 г (86%), який до 230 °С не плавиться. Знайдено, %: С 37,66, S 36,68. C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>KS<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Обчислено, %: С 37,81, S 37,66.

Натрієву сіль 1,1-діокситіолан-3-тіосульфокислоти (7.2) отримано аналогічно до попередньої методики.

**Загальна методика синтезу алкілових естерів 1,1-діокситіолан-3-тіосульфокислоти (8.1-8.8).** При 20 °С до розчину 0,032 моль калієвої солі 1,1-діокситіолан-3-тіосульфокислоти в водному ацетоні додавали 0,027 моль алкілувального агента. Після витримання з реакційної маси розчинник частково відганяли у вакуумі. Осад відфільтровували, промивали водою, сушили, перекристалізували з ацетону.

**ВИСНОВКИ.** 1. Запропоновано шляхи синтезу, нові препаративні методи та вперше здійснено синтез алкілових, арилових та циклічних алкілових S-естерів 1,1-діокситіолан-3-тіосульфокислоти та напівпродуктів їх синтезу.

2. Розроблено препаративну методику синтезу 1,1-діокситіолан-3-сульфінату натрію послідовним відновленням цинком відповідного сульфохлориду та подальшою взаємодією цинкової солі з карбонатом натрію.

#### Література

1. Баранович Д.Б., Лубенец В.И., Новиков В.П. Синтез тиосульфонових с функціональними групами в али-

фатической цепи эфирного фрагмента // Журн. орг. хим. – 2001. – Т. 37, Вып. 7. – С. 1093-1094.

2. Волковская В.Н. Состоянием заболеваемости инфекционной, паразитарной и грибковой патологией кожи в Украине // Дерматол. и венерол. – 2002. – № 3. – С. 67-70.
3. Лубенець В.І. Тіосульфонати: синтез і властивості // Укр. хім. журн. – 2003. – Т. 69, № 3. – С. 109-117.
4. Лубенець В.И., Баранович Д.Б., Лисица А.Б., Мельник О.М., Вовк Н.И., Гудзь О.В., Новиков В.П. Синтез и противомикробная активность эфиров 3,4-дизамещенных бензолтиосульфокислот // Химико-фармацевтический журн. – 2000. – Т. 34, № 3. – С. 15-18.
5. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – Харьков: Торсинг, 1997. – Т. 1, 2. – 543, 592 с.
6. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Химия, 1987. – 711 с.
7. Пат. 67037 А Укр. β-гідроксилалкілові S-естери тіосульфокислот, спосіб їх отримання, алкілюючий реагент солей тіосульфокислот / В.І. Лубенець, Д.Б. Баранович, В.П. Новиков, реагент № 2003054926; Заявл. 29.05.2003; Опубл. 15.06.2004; – Бюл. № 6.
8. Block E., Shu-Hai Zhao Allium chemistry: simple synthesis of antithrombotic cepaenes from onion and deoxycepaenes from oil of stallot by reaction of 1-propenethiolate with sulfonyl halides // J. Org. Chem. – 1992. – Vol. 57, № 22. – P. 5815-5817.
9. Susan E. Hagen, J.V.N. Vara Prasad, Frederik E. Boyer, John M. Domagala Synthesis of 5,6-dihydro-4-hydroxy-2-pyrones as HIV-1 protease inhibitors: the profound effect of polarity on antiviral activity // J. Med. Chem. – 1997. – Vol. 40, № 23(7). – P. 3707-3711.
10. Takada Noboru, Watanabe Nasami, Suenaga Kijotake, Yamada Kaoru, Kita Masaki, Daisuke Uemura Isolation and structures of hedathiosulfonic acids A and B, novel thiosulfonic acids from the deep-sea urchin Echinocardium cordatum // Tetrahedron Lett. – 2001. – Vol. 42. – P. 6557-6560.

## ПОИСК ПУТЕЙ СИНТЕЗА S-ЭФИРОВ 1,1-ДИОКСИТИОЛАН-3-ТИОСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Д.Б. Баранович, В.И. Лубенець, В.П. Новиков

Национальный университет "Львовская политехника"

**Резюме:** предложено новые препаративные методы и впервые синтезировано алкиловые, ариловые и циклические алкиловые S-эфиры 1,1-диокситиолан-3-тиосульфокислоты и полупродукты их синтеза.

**Ключевые слова:** сульфохлорид, сульфинат, тиосульфонат, S-эфиры тиосульфокислот.

## SEARCH OF SYNTHESIS WAYS OF S-ESTERS OF 1,1-DIOXYTHIOLANE-3-THIOSULFOACID

D.B. Baranovych, V.I. Lubenets, V.P. Novikov

National University "Lviv Polytechnics"

**Summary:** the new preparative methods have been proposed and alkyl, aryl and cyclic alkyl S-esters of 1,1-dioxythiolane-3-thiosulfoacid and semi-products of their synthesis have been synthesized for the first time.

**Key words:** sulfochloride, sulfinate, thiosulfonate, S-esters of thiosulfoacids.