УДК 547.442.3+547.424.12+547.264+547.279.1

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.4.14

ВОССТАНОВЛЕНИЕ 3-[(АЛКИЛСУЛЬФАНИЛ)МЕТИЛ]ПЕНТАН-2,4-ДИОНОВ

© Л. А. Баева*, Р. М. Нугуманов, А. А. Фатыхов

Уфимский институт химии УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 69.

Тел.: +7 (347) 235 54 08.

*Email: sulfur@anrb.ru

При восстановлении карбонильных групп 3-[(бутилсульфанил)метил]-, 3-[(пентилсульфанил)метил]- и 3-[(гексилсульфанил)метил]пентан-2,4-дионов 2,6 экв. борогидрида натрия в абсолютном этаноле получены соответствующие пентан-2,4-диолы, необходимые в синтезе потенциальных фармакологически активных 1,3-диоксанов с алкилсульфанилметильными заместителями. Реакция 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-дионов с борогидридом натрия в водном метаноле в присутствии 0,3 экв. гидроксида натрия сопровождается расщеплением связи C²–C³ и преимущественным образованием 4-(алкилсульфанил)бутан-2-олов с выходами 71–76%.

Ключевые слова: 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-дион, 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-диол, 4-(алкилсульфанил)бутан-2-ол, борогидрид натрия, восстановление.

Введение

2-[(Алкил(арил)сульфанил)метил]алкан-1,3-дионы – препаративно доступные вещества [1–9] – могут использоваться для получения практически полезных азот- и кислородсодержащих гетероциклов [5; 10–13]. Так, на основе этих соединений были синтезированы 4-[(алкил(арил)сульфанил)метил]-1*H*-пиразолы, обладающие фунгицидной активностью [14], а также экстракционными и комплексообразующими свойствами по отношению к Pd(II) и Pt(II) [15–16]. В настоящей работе изучена возможность восстановления 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-дионов до диолов, необходимых в синтезе 1,3-диоксанов, содержащих алкилсульфанилметильную группу. Известно, что производные 1,3-диоксана с алкил(арил)сульфанилметильными заместителями проявляют антигипергликемическую активность [17–18], свойства ингибиторов деацетилазы гистонов [19–21] и являются ценными реагентами [22–25].

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu JR Prestige-21. Спектры ЯМР ¹³C и ¹H записаны на спектрометре Bruker Avance III (125 и 500 МГц соответственно) в CDCl₃, внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (7.27 м. д. для ядер ¹H, 77.1 м. д. для ядер ¹³C). Для соединения **3a** дополнительно получены двумерные спектры COSY, ¹H–¹³C HSQC, ¹H–¹³C HMBC. ГХ анализ проведен на хроматографе Хромос 1000, колонка 1.2 м × 3 мм, неподвижная фаза SE-30 (5%) на хроматоне N-AW-DMCS (0.16–0.20 мм), рабочая температура 50–300°C, детектор пламенно-ионизационный, газ-носитель – гелий. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе HEKAtech Euro EA 3000. Спектральные и аналитические результаты получены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ

УФИЦ РАН. Хроматографическое разделение осуществлено на колонках с силикагелем MN Kieselgel 60 (0.063–0.2 мкм). Соединения **1a–c** синтезированы по методике, описанной в работе [2].

4-(Алкилсульфанил)бутан-2-олы (2a–c). К нагретой до 50°C суспензии 0.23 г (6 ммоль) NaBH₄ в 15 мл метанола и 7.5 мл воды прибавляли 0.4 мл 8%-ного раствора NaOH и 2.9 ммоль соединения **1a–c** в 5 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали 45 мин при 50°C, упаривали, добавляли 15 мл воды, продукты реакции экстрагировали хлороформом (3 × 10 мл). Экстракты промывали водой и сушили над MgSO₄. После удаления растворителя остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент EtOAc–гексан, 1:5).

4-(Бутилсульфанил)бутан-2-ол (2a). Выход 76%. Найдено, %: С 59.17; Н 11.24; S 20.02. С₈H₁₈OS. Вычислено, %: С 59.20; Н 11.18; S 19.76. ИК спектр, ν, см^{–1}: 3378 (ОН), 1016 (C–O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 0.90 (т, 3H, ³J = 7.3, 5'-CH₃); 1.20 (д, 3H, ²J = 6.2, 1-CH₃); 1.39 (секстет, 2H, ³J = 7.3, 4'-CH₂); 1.56 (квинтет, 2H, ³J = 7.3, 3'-CH₂); 1.71 (к, 2H, ³J = 7.1, 3-CH₂); 2.02 (уш.с, 1H, ОН); 2.52 (т, 2H, ³J = 7.3, 2'-CH₂); 2.61 (т, 2H, ³J = 7.1, 4-CH₂); 3.93 (секстет, 1H, ³J = 6.2, 2-CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 13.6 (C5'); 22.0 (C4'); 23.5 (C1); 28.7 (C4); 31.6; 31.8 (C2', C3'); 38.2 (C3); 67.4 (C2).

4-(Пентилсульфанил)бутан-2-ол (2b). Выход 74%. Найдено, %: С 61.36; Н 11.48; S 18.25. С₉H₂₀OS. Вычислено, %: С 61.31; Н 11.43; S 18.19. ИК спектр, ν, см^{–1}: 3378 (ОН), 1014 (C–O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 0.88 (т, 3H, ³J = 7.0, 6'-CH₃); 1.20 (д, 3H, ²J = 6.2, 1-CH₃); 1.26–1.38 (м, 4H, 5'-CH₂, 4'-CH₂); 1.59 (квинтет, 2H, ³J = 7.3, 3'-CH₂); 1.71 (к, 2H, ³J = 7.0, 3-CH₂); 1.98 (уш.с, 1H, ОН); 2.51 (т, 2H, ³J = 7.3, 2'-CH₂); 2.61 (т, 2H, ³J = 7.0, 4-CH₂); 3.92 (секстет, 1H, ³J = 6.2, 2-CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 14.0 (C6'); 22.3

(C5'); 23.5 (C1); 28.7 (C4); 29.3 (C3'); 31.1 (C4'); 32.1 (C2'); 38.2 (C3); 67.4 (C2).

4-(Гексилсульфанил)бутан-2-ол (2с). Выход 71%. Найдено, %: С 63.17; Н 11.78; S 16.92. $C_{10}H_{22}OS$. Вычислено, %: С 63.10; Н 11.65; S 16.85. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3385 (ОН), 1016 (C–O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д. (J , Гц): 0.87 (т, 3H, $^3J = 6.8$, 7'-CH₃); 1.20 (д, 3H, $^2J = 6.2$, 1-CH₃); 1.25–1.45 (м, 6H, 6'-CH₂, 5'-CH₂, 4'-CH₂); 1.57 (квинтет, 2H, $^3J = 7.3$, 3'-CH₂); 1.71 (к, 2H, $^3J = 7.2$, 3-CH₂); 1.93 (уш.с, 1H, ОН); 2.52 (т, 2H, $^3J = 7.3$, 2'-CH₂); 2.62 (т, 2H, $^3J = 7.2$, 4-CH₂); 3.93 (секстет, 1H, $^3J = 6.2$, 2-CH₂). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 14.0 (C7'); 22.5 (C6'); 23.5 (C1); 28.6, 28.7 (C4, C3'); 29.5 (C4'); 31.4 (C5'); 32.1 (C2'); 38.1 (C3); 67.4 (C2).

3-[(Алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-диола (3а-с). К нагретой до 50 °С суспензии 0.28 г (7.3 ммоль) $NaBH_4$ в 15 мл этанола прибавляли 2.8 ммоль соединения **1а-с** в 5 мл этанола и кипятили в течение 2 ч. Затем реакционную смесь упаривали, добавляли 15 мл воды, продукты реакции экстрагировали хлороформом (3×10 мл). Экстракты промывали водой, сушили над $MgSO_4$. После удаления растворителя остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент $EtOAc$ –гексан, 1:5).

3-[(Бутилсульфанил)метил]пентан-2,4-диол (3а). Выход 88%. Найдено, %: С 58.28; Н 10.84; S 15.65. $C_{10}H_{22}O_2S$. Вычислено, %: С 58.21; Н 10.75; S 15.54. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3355 (ОН), 1080 (C–O), 1053 (C–O). Соотношение стереоизомеров 1:1. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д. (J , Гц): изомер **a**: 1.21 (д, 6H, $^2J = 6.5$, 1-CH₃, 5-CH₃); 4.31–4.38 (м, 2H, 2-CH, 4-CH); изомер **b**: 1.29 (д, 6H, $^2J = 6.4$, 1-CH₃, 5-CH₃); 4.21–4.30 (м, 2H, 2-CH, 4-CH); оба изомера: 0.90 (т, 3H, $^3J = 7.4$, 6'-CH₃); 1.39 (секстет, 2H, $^3J = 7.4$, 5'-CH₂); 1.44–1.49 (м, 1H, 3-CH); 1.57 (квинтет, 2H, $^3J = 7.4$, 4'-CH₂); 2.50 (т, 2H, $^3J = 7.4$, 3'-CH); 2.65 (д.д, 1H, $^2J = 13.1$, $^3J = 5.2$, 1'-CH'); 2.69 (д.д, 1H, $^2J = 13.1$, $^3J = 8.4$, 1'-CH''); 3.10 (уш.с, 2H, 2ОН). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: изомер **a**: 20.2 (C1, C5); 66.9 (C2, C4); изомер **b**: 21.7 (C1, C5); 68.5 (C2, C4); оба изомера: 13.6 (C6'); 22.0 (C5'), 28.9 (C1'), 31.6 (C4'); 32.5 (C3'); 48.8 (C3).

3-[(Пентилсульфанил)метил]пентан-2,4-диол (3б). Выход 89%. Найдено, %: С 60.08;

Н 10.84; S 14.62. $C_{11}H_{24}O_2S$. Вычислено, %: С 59.95; Н 10.98; S 14.55. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3355 (ОН), 1077 (C–O), 1054 (C–O). Соотношение стереоизомеров 1:1. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д. (J , Гц): изомер **a**: 1.23 (д, 6H, $^2J = 6.5$, 1-CH₃, 5-CH₃); 4.32–4.45 (м, 2H, 2-CH, 4-CH); изомер **b**: 1.30 (д, 6H, $^2J = 6.4$, 1-CH₃, 5-CH₃); 4.22–4.32 (м, 2H, 2-CH, 4-CH); оба изомера: 0.89 (т, 3H, $^3J = 6.9$, 7'-CH₃); 1.30–1.39 (м, 4H, 5'-CH₂, 6'-CH₂); 1.44–1.52 (м, 1H, 3-CH); 1.59 (квинтет, 2H, $^3J = 6.9$, 4'-CH₂); 2.50 (т, 2H, $^3J = 7.3$, C³H); 2.60–2.80 (м, 2H, 1'-CH₂); 3.00 (уш.с, 2H, 2ОН). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: изомер **a**: 20.2 (C1, C5); 67.0 (C2, C4); изомер **b**: 21.8 (C1, C5); 68.6 (C2, C4); оба изомера: 14.0 (C7'); 22.3 (C6'); 29.0, 29.2 (C1', C4'), 31.1 (C5'); 32.9 (C3'); 48.9 (C3).

3-[(Гексилсульфанил)метил]пентан-2,4-диол (3с). Выход 91%. Найдено, %: С 61.58; Н 11.24; S 13.75. $C_{12}H_{26}O_2S$. Вычислено, %: С 61.49; Н 11.18; S 13.68. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3362 (ОН), 1078 (C–O), 1053 (C–O). Соотношение стереоизомеров 1:1. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д. (J , Гц): изомер **a**: 1.20 (д, 6H, $^2J = 6.5$, 1-CH₃, 5-CH₃); 4.28–4.40 (м, 2H, 2-CH, 4-CH); изомер **b**: 1.27 (д, 6H, $^2J = 6.4$, 1-CH₃, 5-CH₃); 4.18–4.30 (м, 2H, 2-CH, 4-CH); оба изомера: 0.87 (т, 3H, $^3J = 6.9$, 8'-CH₃); 1.22–1.44 (м, 1H, 3-CH); 1.44–1.50 (м, 6H, 7'-CH₂, 6'-CH₂, 5'-CH₂); 1.57 (квинтет, 2H, $^3J = 6.9$, 4'-CH₂); 3.05 (уш.с, 2H, ОН); 2.48 (т, 2H, $^3J = 7.2$, 3'-CH); 2.62–2.76 (м, 2H, 1'-CH₂). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: изомер **a**: 20.1 (C1, C5); 66.9 (C2, C4); изомер **b**: 21.8 (C1, C5); 68.5 (C2, C4); оба изомера: 14.0 (C8'); 22.5 (C7'); 28.6, 28.9 (C1', C4'); 29.5 (C5'); 31.4 (C6'); 32.8 (C3'); 48.8 (C3).

Результаты и их обсуждение

Восстановление карбонильных групп 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-дионов (**1а-с**) 2.1 экв. борогидрида натрия в водном метаноле в присутствии гидроксида натрия (50 °С, 45 мин) сопровождается расщеплением молекулы по связи C²–C³ и преимущественным образованием 4-(алкилсульфанил)бутан-2-олов **2а-с** с выходами 71, 74 и 76% соответственно.

Таблица

Восстановление 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-дионов **1a-c** борогидридом натрия в присутствии гидроксида натрия при 50°C (соотношение реагентов 1:2.1:0.3)

Соединение 1	R	Растворитель	Время реакции, мин	Выход, % и соотношение соединений 2:3
1a	Bu	MeOH–H ₂ O	45	99 1 : 0.3
1a	Bu	EtOH–H ₂ O	45	97 1 : 1.2
1a	Bu	EtOH–H ₂ O	60	99 1 : 1
1b	C ₅ H ₁₁	EtOH–H ₂ O	60	98 1 : 1.7
1c	C ₆ H ₁₃	EtOH–H ₂ O	60	99 1 : 2.1
1a	Bu	EtOH–H ₂ O	180	93 1 : 0.6
1a	Bu	EtOH ^a	120	97 1 : 10

^aМолярное соотношение 2,4-дион : NaBH₄ = 1:2.6, без NaOH.

При восстановлении соединений **1a-c** борогидридом натрия в водном этаноле в присутствии гидроксида натрия образуется смесь бутан-2-олов **2a-c** и 2,4-диолов **3a-c** в различных соотношениях с общим выходом 93–99% (табл.).

Преимущественное образование 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-диолов **3a-c** (88–91%) наблюдается при действии 2.6 экв. восстановителя в среде абсолютного этилового спирта. Строение соединений **2a-c** и **3a-c** установлено на основании спектральных данных. В ИК спектрах продуктов восстановления исчезают полосы поглощения неенолизированной и сопряженной карбонильной группы при 1724–1728 и 1699–1701 см⁻¹ [2] и появляются полосы, характерные для поглощения гидроксильной группы (3355–3385 см⁻¹) и связи C–O (1014–1016, 1053–1080 см⁻¹). В спектрах ЯМР ¹³C и ¹H спиртов **2a-c** и **3a-c** присутствуют соответственно сигналы углеродных атомов (66.9–68.6) и протонов (3.93–4.45 м.д.) метиновой группы, связанной с гидроксильной группой. В спектрах ЯМР ¹H наблюдаются сигналы гидроксильных протонов при 1.93–2.02 (**2a-c**) и 3.00–3.10 м.д. (**3a-c**).

Спектры ЯМР ¹³C и ¹H 2,4-диолов **3a-c** имеют удвоенные сигналы углеродных атомов и протонов эквивалентных метильных (C¹H₃, C⁵H₃) и метиновых (C²H, C⁴H) групп. Наблюдаемое удвоение сигналов объясняется появлением в молекулах трех асимметрических атомов углерода C², C³, C⁴ и возможностью образования (R*,R*)- и (R*,S*)-стереоизомеров.

Таким образом, в результате восстановления 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-дионов борогидридом натрия в различных растворителях получены 3-[(алкилсульфанил)метил]пентан-2,4-диолы и 4-(алкилсульфанил)бутан-2-олы, перспективные для использования в синтезе биологически активных веществ [22–27].

ЛИТЕРАТУРА

- Li L., Bokai L., Qi W., Xianfu L. // Chin. J. Chem. 2011. Vol. 29. No. 9. Pp. 1856–1862.
- Baeva L. A., Biktasheva L. F., Fatykhov A. A., Lyapina N. K. // Russ. J. Org. Chem. 2013. Vol. 49. No. 9. Pp. 1283–1286.
- Dar A. A., Enjamuri N., Shadab Md., Ali N., Khan A. T. // ACS Comb. Sci. 2015. Vol. 17. No. 11. Pp. 671–681.
- Ахметова В. Р., Ахмадиев Н. С., Галимзянова Н. Ф., Ибрагимов А. Г., Джемилов У. М. Пат. 2654851 (2018). RU. Б.И. 2018, №15.
- Baeva L. A., Nugumanov R. M., Biktasheva L. F., Nugumanov T. R., Fatykhov A. A. // Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. No. 4. Pp. 442–447.
- Masterson D. S., Roy K., Rosado D. A., Fouché M. // J. Pept. Sci. 2008. Vol. 14. No. 11. Pp. 1151–1162.
- Li Z., Li H., Guo X., Cao L., Yu R., Li H., Pan S. // Organic Letters. 2008. Vol. 10. No. 5. Pp. 803–805.
- Li Z., Li H. Pat. 101462990 A (2009). CN.
- Yu R., Li Z. Pat. 101585830 A (2009). CN.
- Shokova E. A., Kim D. K., Kovalev V. V. // Russ. J. Org. Chem. 2015. Vol. 51. No. 6. Pp. 755–830.
- Wada K., Gomibuchi T., Otsu Y., Shibuya K., Abe T., Andersch W., Harder A., Lösel P. Pat. WO2000009500 A2 (2000).
- Yamauchi M., Katayama S., Nakashita Y., Watanabe T. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. // 1985. Pp. 183–186.
- Baeva L. A., Nugumanov R. M., Fatykhov A. A., Lyapina N. K. // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. No. 3. Pp. 444–451.
- Akhmadiev N. S., Akhmetova V. R., Boyko, T. F., Ibragimov, A. G. // Chem. Heterocycl. Compd. 2018. Vol. 54. No. 3. Pp. 344–350.
- Anpilogova G. R., Baeva L. A., Nugumanov R. M., Fatykhov A. A., Murinov Yu. I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. No. 8. Pp. 1100–1106.
- Ахметова В. Р., Ахмадиев Н. С., Тулябаев А. Р., Хисамутдинов Р. А., Ибрагимов А. Г., Джемилов У. М. Пат. 2672265 (2017). RU. Б.И. 2018, №32.
- Sasson S., Cerasi E., Gruzman A., Katzhendler J. Pat. WO2004/034960 A2 (2004).
- Gruzman A., Shamni O., Ben Yakir M., Sandovski D., Elgart A., Alpert E., Cohen G., Hoffman A., Katzhendler Y., Cerasi E., Sasson S. // J. Med. Chem. 2008. Vol. 51. No. 24. Pp. 8096–8108.
- Schreiber S. L., Sternson S. M., Wong J. C., Grozinger C. M. Pat. WO2002/089782 A2 (2002).
- Schreiber S. L., Sternson S. M., Wong J. C., Grozinger C. M., Haggarty S. J., Koeller K. M. Pat. 2004/0072849 A1 (2004). US.
- Mazitschek R., Kwiatkowski N. P., Bradner J. E. Pat. 8304451 B2 (2012). US.
- Clinch K., Evans G. B., Fröhlich R. F. G., Gulab S. A., Gutierrez J. A., Mason J. M., Schramm V. L., Tyler P. C., Woolhouse A. D. // Bioorg. Med. Chem. 2012. Vol. 20. No. 17. Pp. 5181–5187.
- Sternson, S. M., Louca, J. B., Wong, J. C., Schreiber, S. L. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. No. 8. Pp. 1740–1747.
- Rotulo-Sims D., Grimaud L., Prunet J. // C. R. Chimie. 2004. V. 7. No. 8–9. Pp. 941–944.
- Ogura K., Kayano A., Sumitani N., Akazome M., Fujita M. // J. Org. Chem. 1995. V. 60. No. 5. Pp. 1106–1107.
- Gros G., Garrait M., Rey P., Taillades J. Pat. EP 1260500 A1 (2002).
- Baum J. W. Pat. 3891714 (1975). US.

Поступила в редакцию 29.11.2019 г.

REDUCTION OF 3-[(ALKYLSULFANYL)METHYL]PENTANE-2,4-DIONES

© L. A. Baeva*, R. M. Nugumanov, A. A. Fatykhov

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
69 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Phone: +7 (347) 235 54 08.***Email: sulfur@anrb.ru*

2-[(Alkyl(aryl)sulfanyl)methyl]alkane-1,3-diones are synthetically accessible compounds, and they can be used in the synthesis of practically useful nitrogen- and oxygen-containing heterocycles. The authors of the present work studied the possibility of reduction of 3-[(alkylsulfanyl)methyl]pentane-2,4-diones to 2,4-diols necessary for the synthesis of 1,3-dioxanes containing alkylsulfanylmethyl group. Compounds of this class are known as exhibiting antihyperglycemic activity and having the properties of histone deacetylases inhibitors. The reduction of the carbonyl groups in 3-[(butylsulfanyl)methyl]-, 3-[(pentylsulfanyl)methyl]- and 3-[(hexylsulfanyl)methyl]-pentane-2,4-diones with 2.1 equivalents of sodium tetrahydridoborate in aqueous methanol in the presence of sodium hydroxide (50 °C, 45 min) was accompanied by cleavage of the C²–C³ bond and formation of the corresponding 4-(alkylsulfanyl)butane-2-ols in 76, 74, and 71% yield, respectively. The reduction of 3-[(alkylsulfanyl)methyl]pentane-2,4-diones with sodium tetrahydridoborate in aqueous ethanol gave a mixtures of butane-2-ols and 2,4-diols at a ratio of 1:0.6–2.1 in overall yields of 93–99%. Excess reducing agent (2.6 equivalents) and replacement of aqueous ethanol by absolute alcohol favored formation of 3-[(alkylsulfanyl)methyl]pentane-2,4-diols (88–91%). The IR spectra of reduction products contained absorption bands characteristic of the hydroxyl group (3355–3385 cm⁻¹) and C–O bond (1014–1016, 1053–1080 cm⁻¹). Their ¹H NMR showed proton signals of alcohol hydroxyl groups [δ 1.93–2.02 (butane-2-ols) and 3.00–3.10 ppm (pentane-2,4-diols)]. The NMR ¹³C and ¹H spectra of 2,4-diols contained a double set of signals from carbon atoms and protons of equivalent C¹H₃, C⁵H₃ and C²H, C⁴H groups. The observed signals doubling are explained by the appearance of three asymmetric centers C², C³, C⁴ in molecules and the possibility of formation of (R*,R*)- and (R*,S*)-stereoisomers.

Keywords: 3-[(alkylsulfanyl)methyl]pentane-2,4-dione, 3-[(alkylsulfanyl)methyl]pentane-2,4-diol, 4-(alkylsulfanyl)butane-2-ol, sodium tetrahydridoborate, reduction.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Li L., Bokai L., Qi W., Xianfu L. Chin. J. Chem. 2011. Vol. 29. No. 9. Pp. 1856–1862.
2. Baeva L. A., Biktasheva L. F., Fatykhov A. A., Lyapina N. K. Russ. J. Org. Chem. 2013. Vol. 49. No. 9. Pp. 1283–1286.
3. Dar A. A., Enjamuri N., Shadab Md., Ali N., Khan A. T. ACS Comb. Sci. 2015. Vol. 17. No. 11. Pp. 671–681.
4. Akhmetova V. R., Akhmadiev N. S., Galimzyanova N. F., Ibragimov A. G., Dzhemilev U. M. Pat. 2654851 (2018). RU. B.I. 2018, No. 15.
5. Baeva L. A., Nugumanov R. M., Biktasheva L. F., Nugumanov T. R., Fatykhov A. A. Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. No. 4. Pp. 442–447.
6. Masterson D. S., Roy K., Rosado D. A., Fouche M. J. Pept. Sci. 2008. Vol. 14. No. 11. Pp. 1151–1162.
7. Li Z., Li H., Guo X., Cao L., Yu R., Li H., Pan S. Organic Letters. 2008. Vol. 10. No. 5. Pp. 803–805.
8. Li Z., Li H. Pat. 101462990 A (2009). CN.
9. Yu R., Li Z. Pat. 101585830 A (2009). CN.
10. Shokova E. A., Kim D. K., Kovalev V. V. Russ. J. Org. Chem. 2015. Vol. 51. No. 6. Pp. 755–830.
11. Wada K., Gomibuchi T., Otsu Y., Shibuya K., Abe T., Andersch W., Harder A., Lösel P. Pat. WO2000009500 A2 (2000).
12. Yamauchi M., Katayama S., Nakashita Y., Watanabe T. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1985. Pp. 183–186.
13. Baeva L. A., Nugumanov R. M., Fatykhov A. A., Lyapina N. K. Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. No. 3. Pp. 444–451.
14. Akhmadiev N. S., Akhmetova V. R., Boyko, T. F., Ibragimov, A. G. Chem. Heterocycl. Compd. 2018. Vol. 54. No. 3. Pp. 344–350.
15. Anpilogova G. R., Baeva L. A., Nugumanov R. M., Fatykhov A. A., Murinov Yu. I. Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. No. 8. Pp. 1100–1106.
16. Akhmetova V. R., Akhmadiev N. S., Tulyabaev A. R., Khisamutdinov R. A., Ibragimov A. G., Dzhemilev U. M. Pat. 2672265 (2017). RU. B.I. 2018, No. 32.
17. Sasson S., Cerasi E., Gruzman A., Katzhendler J. Pat. WO2004/034960 A2 (2004).

18. Gruzman A., Shamni O., Ben Yakir M., Sandovski D., Elgart A., Alpert E., Cohen G., Hoffman A., Katzhendler Y., Cerasi E., Sasson S. J. Med. Chem. 2008. Vol. 51. No. 24. Pp. 8096–8108.
19. Schreiber S. L., Sternson S. M., Wong J. C., Grozinger C. M. Pat. WO2002/089782 A2 (2002).
20. Schreiber S. L., Sternson S. M., Wong J. C., Grozinger C. M., Haggarty S. J., Koeller K. M. Pat. 2004/0072849 A1 (2004). US.
21. Mazitschek R., Kwiatkowski N. P., Bradner J. E. Pat. 8304451 B2 (2012). US.
22. Clinch K., Evans G. B., Fröhlich R. F. G., Gulab S. A., Gutierrez J. A., Mason J. M., Schramm V. L., Tyler P. C., Woolhouse A. D. Bioorg. Med. Chem. 2012. Vol. 20. No. 17. Pp. 5181–5187.
23. Sternson, S. M., Louca, J. B., Wong, J. C., Schreiber, S. L. J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. No. 8. Pp. 1740–1747.
24. Rotulo-Sims D., Grimaud L., Prunet J. S. R. Chimie. 2004. Vol. 7. No. 8–9. Pp. 941–944.
25. Ogura K., Kayano A., Sumitani N., Akazome M., Fujita M. J. Org. Chem. 1995. Vol. 60. No. 5. Pp. 1106–1107.
26. Gros G., Garrait M., Rey P., Taillades J. Pat. EP 1260500 A1 (2002).
27. Baum J. W. Pat. 3891714 (1975). US.

Received 29.11.2019.