

А. А. Гришкян, А. Б. Колдобский, А. В. Анисимов

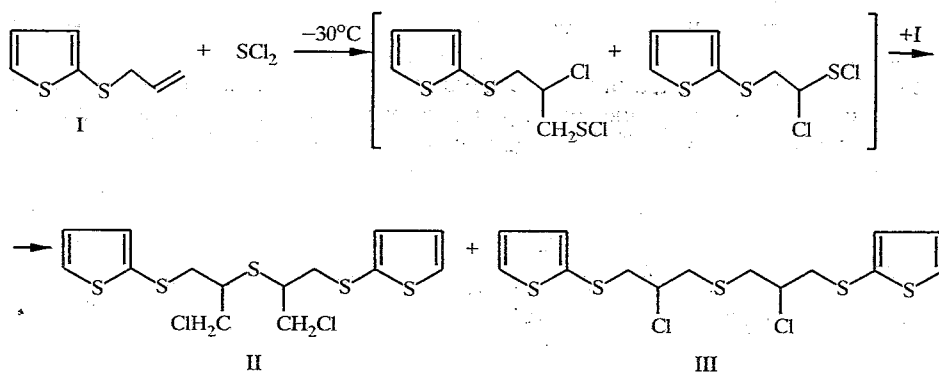
РЕАКЦИИ ДИХЛОРИДА СЕРЫ С АЛЛИЛТИЕНИЛСУЛЬФИДАМИ

Взаимодействие аллил-2-тиенилсульфида с дихлоридом серы приводит к образованию продуктов межмолекулярного присоединения к исходному сульфиду промежуточно образующегося сульфенилхлорида, а в случае аллил-3-тиенилсульфида происходит также внутримолекулярная циклизация с образованием соединения ряда тиенодитиина.

Взаимодействие двухлористой серы с диеновыми системами, одной из стадий которого является внутримолекулярная циклизация образующегося сульфенилхлорида, представляет собой распространенный метод синтеза серосодержащих гетероциклов [1]. Частными случаями такой циклизации являются реакции SCl_2 с *N*-аллиламинами [2] и аллилфениловыми эфирами [3], протекающие с образованием шестичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами, содержащих хлорметиленовые группы на периферии гетероцикла; выходы этих соединений были, как правило, невелики.

Для построения конденсированных гетероциклических систем, содержащих тиофеновый цикл, успешно использовались термические перегруппировки аллилтиенилсульфидов и -сульфоксидов [4, 5]. Вовлечение этих соединений в реакции с двухлористой серой позволяет найти новые возможности синтеза гетероциклов, в которых тиофеновое кольцо было бы сконденсировано с другими гетероциклическими системами. В настоящей работе изучалось взаимодействие аллил-2- и аллил-3-тиенилсульфидов с двухлористой серой, одним из возможных направлений которого могло быть образование конденсированных гетероциклических соединений с тремя гетероатомами, содержащими галоид в боковой цепи.

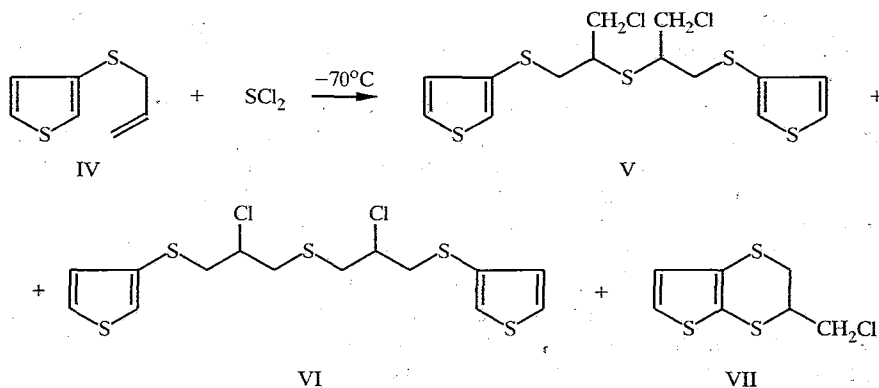
При проведении реакции аллил-2-тиенилсульфида (I) с SCl_2 из реакционной смеси была выделена смесь двух веществ, которая не поддавалась разделению хроматографическими методами. По данным хромато-масс-спектрометрии, каждое из них имеет молекулярную массу 414. Присутствие в масс-спектрах этих веществ пиков ионов с m/z 416 и 418 и их относительная интенсивность указывают на наличие в этих молекулах одного атома серы и двух атомов хлора; спектр ПМР содержит сигналы, соответствующие протонам групп CH_2Cl , $CHCl$, CH_2S и CHS , а также



протонам тиофенового кольца. Совокупность этих данных позволяет сделать вывод, что указанная реакция происходит как «марковниковское» и анти-«марковниковское» присоединение SCl_2 к двойной связи аллильной группы с промежуточным образованием двух сульфенилхлоридов, которые, взаимодействуя со второй молекулой сульфида I, дают смесь двух β, β' -дихлорсульфидов II и III.

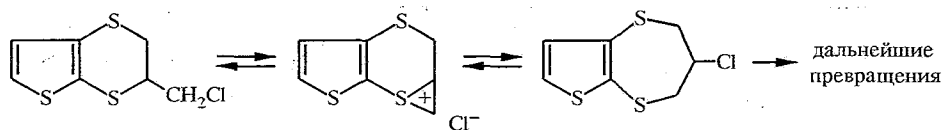
Хромато-масс-спектрометрический анализ реакционной смеси выявил наличие в ней также вещества с молекулярной массой 446 в количестве около 1%, образование которого может быть связано с присоединением по аллильной группе монохлорида серы S_2Cl_2 , всегда присутствующего в качестве примеси к продажному дихлориду серы.

Известно, что нуклеофильность положения 2 в замещенных по положению 3 тиофенах выше, чем нуклеофильность положения 3 в тиофенах, имеющих заместитель в положении 2 [6]. Поэтому для взаимодействия аллил-3-тиенилсульфида (IV) с SCl_2 следовало ожидать, что внутримолекулярная циклизация промежуточного сульфенилхлорида будет более предпочтительной, чем межмолекулярная реакция с образованием β, β' -дихлорсульфида. При проведении реакции аллил-3-тиенилсульфида (IV) с SCl_2 при высоком разбавлении реагентов и температуре -70°C наряду с продуктами межмолекулярного присоединения промежуточного сульфенилхлорида дихлорсульфидами V и VI был выделен продукт внутримолекулярной циклизации тиенодитиин VII с выходом 6%:



Дитиин VII оказался весьма неустойчивым соединением, отщепляющим HCl и полностью осмоляющимся в течение 2...3 ч уже при 0°C . В слабых полях спектра ПМР этого вещества наблюдаются два дублета равной интенсивности с химическими сдвигами 7,0 и 7,2 м. д. и константой спин-спинового взаимодействия $J_{\text{HH}} = 6,0$ Гц, которые можно идентифицировать как сигналы протонов положений 2 и 3 тиофенового кольца соответственно. Алифатические протоны групп CH_2S , CHS и CH_2Cl проявляются в виде двух сложных мультиплетов с центрами при 3,2 и 3,9 м. д. соответственно.

Мы полагаем, что неустойчивость дитиина VII связана с высокой подвижностью хлора и возможностью стабилизации системы за счет образования иона тириания, дальнейшая изомеризация которого может приводить к неустойчивому производному тиенодитиепина, элиминирующего молекулу HCl с последующей полимеризацией образующегося неопределенного гетероциклического соединения:



По-видимому, добиться достаточно высоких выходов тиенодитиина в этой реакции можно, осуществляя для этого соединения без его промежуточного выделения нуклеофильное замещение атома хлора на другую группу, которая не будет отщепляться в виде аниона (OR, NR₂ и др.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H 25% растворов образцов в CDCl₃ сняты на спектрометре AM-500, внутренний стандарт ТМС, точность определения величин химических сдвигов ±0,01 м. д. Хромато-масс-спектрометрический анализ проведен на приборе Finnigan MAT-112S в режиме электронного удара при ионизирующей энергии 80 эВ со стеклянной колонкой *l* = 50 м, *d* = 0,25 мм с неподвижной фазой OV-101 при программировании температуры от 100 до 300 °С.

Аллил-2- и аллил-3-тиенилсульфиды получают согласно методикам, приведенным в работе [7], литийорганическим синтезом из тиофена и 3-бромтиофена соответственно.

Реакция аллил-2-тиенилсульфида с SCl₂. При -40 °С и интенсивном перемешивании к 200 мл хлористого метилена из двух воронок с равной скоростью добавляют растворы 4,7 г (0,03 моль) аллил-2-тиенилсульфида в 30 мл хлористого метилена и 3,1 г (0,03 моль) SCl₂ в 30 мл хлористого метилена с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала -30 °С. После окончания прибавления растворов реакционную смесь перемешивают еще 1 ч при -30 °С, затем оставляют на ночь при 20 °С. Хлористый метилен отгоняют в вакууме, вязкий красный остаток хроматографируют на силикагеле 40/100, элюент гептан—бензол, 10:1 (попытка перегнать этот остаток приводит к полному его осмолению). Получают 0,87 г (14%) вещества, однородного по данным ТСХ, представляющего смесь двух β,β'-дихлорсульфидов II и III. Спектр ПМР (CDCl₃): 7,45 (1H, м, α-Н тиофена), 7,25 (1H, м, β-Н тиофена), 7,01 (1H, м, β-Н тиофена), 3,82 (2H, м, CH₂Cl, CHCl), 3,00 м. д. (3H, м, CH₂S, CHS). Масс-спектр: 418 (2), 416 (5), 414 (6), 227 (4), 225 (39), 223 (86), 191 (14), 156 (3), 155 (12), 149 (14), 148 (5), 147 (88), 117 (10), 116 (10), 115 (100), 103 (14), 73 (12), 71 (62).

Реакция аллил-3-тиенилсульфида с SCl₂. Реакцию аллил-3-тиенилсульфида (4,7 г, 0,03 ммоль) с SCl₂ (3,1 г, 0,03 ммоль) проводят аналогично реакции сульфида I с тем отличием, что используют 500 мл хлористого метилена, а начальная температура реакции составляет -70 °С. После соответствующей обработки из реакционной смеси выделяют 0,92 г смеси дихлорсульфидов V и VI (выход 15%), а также 0,4 г 2-хлорметилтиено-1,4-дитиина (VII) (выход 6%).

Смесь дихлорсульфидов V и VI. Спектр ПМР (CDCl₃): 7,39 (1H, м, α-Н тиофена), 7,09 (1H, м, α-Н тиофена), 6,92 (1H, м, β-Н тиофена), 3,83 (2H, м, CH₂Cl, CHCl), 3,04 м. д. (3H, м, CH₂S, CHS).

2-Хлорметилтиено-1,4-дитиин (VII). Спектр ПМР (CDCl₃): 7,22 (1H, д, α-Н тиофена), 7,01 (1H, д, β-Н тиофена), 3,89 (2H, м, CH₂Cl), 3,21 м. д. (3H, м, CH₂S, CHS).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tolstikov G. A. // Sulfur Reports. — 1983. — Vol. 3. — P. 39.
2. Muhlstdt M., Hallmann K., Widera R. // Tetrah. Lett. — 1983. — N 32. — P. 3203.
3. Muhlstdt M., Stransky N., Kleinpeter E., Mienhold H. // J. Prakt. Chem. — 1978. — Bd 320. — S. 873.
4. Панов С. М., Анисимов А. В., Викторова Е. А. // ХГС. — 1982. — № 2. — С. 181.
5. Litvinova V. V., Anisimov A. V., Viktorova E. A. // Sulfur Letters. — 1991. — Vol. 13. — P. 19.
6. Новые направления химии тиофена. — М.: Наука, 1976. — С. 32.
7. Mortensen J. Z., Hedegaard B., Lawesson S.-O. // Tetrahedron. — 1971. — Vol. 27. — P. 3832.

Московский государственный университет,
химический факультет, Москва 119899

Поступило в редакцию 18.04.94

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 117813