

Л. Г. Шагун, Л. В. Клыба, И. А. Дорофеев, Е. Р. Жанчипова,  
И. А. Михайлова, М. Г. Воронков

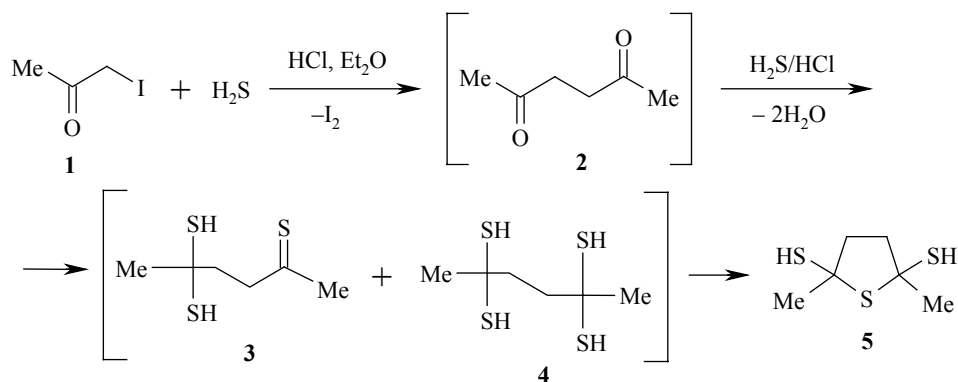
СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ  
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ  
2,5-ДИМЕРКАПТО-2,5-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРОТИОФЕНА

Взаимодействием 1-иодпропан-2-она с сероводородом в эфирном растворе хлороводорода при  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  синтезирован 2,5-димеркапто-2,5-диметилтетрагидротиофен, строение которого установлено методами масс-спектрометрии и ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

**Ключевые слова:** 2,5-гександион, 2,2,5,5-гексантетратиол, 2,5-димеркапто-2,5-диметилтетрагидротиофен, 1-иодпропан-2-он, внутримолекулярная циклизация, масс-спектр.

Реакция 2,5-гександиона с сероводородом в этанольном растворе хлороводорода при  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к смеси трех соединений: 2,5-диметилтиофена, 2-меркапто-2,5-диметил-2,3-дигидротиофена и 2,5-димеркапто-2,5-диметилтетрагидротиофена с выходом 33, 3 и 15% соответственно [1]. Согласно данным [2], интермедиатом при образовании 2,5-диметилтиофена является 2,5-гександитион, а при образовании 2,5-димеркапто-2,5-диметил-2,3-тетрагидротиофена – 2,2,5,5-гексантетратиол. Не исключалось также, что 2,5-димеркапто-2,5-диметилтетрагидротиофен может быть продуктом внутримолекулярной циклизации 5,5-димеркаптогексан-2-тиона. Синтез и возможные превращения 2,5-гександитиона и 2,2,5,5-гексантетратиола ранее обсуждались в работах [3, 4].

Изучая взаимодействие 1-иодпропан-2-она (1) с сероводородом в эфирном растворе хлороводорода при  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , мы установили, что реакция начинается с обильного выделения иода и образования 2,5-гександиона (2), гидролиз которого может привести к 5,5-димеркаптогексан-2-тиону (3)



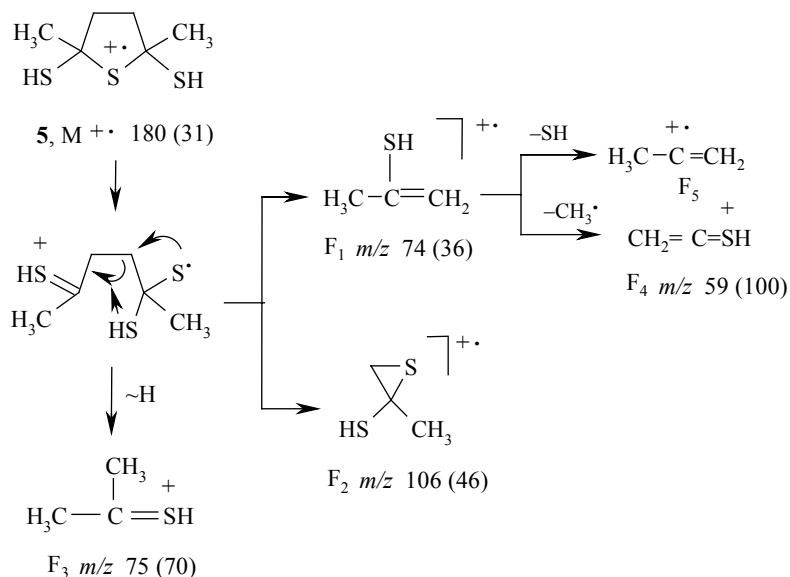
и 2,2,5,5-гексантиотиолу (4). В результате внутримолекулярной циклизации промежуточно образующихся тиона 3 и тетратиола 4 образуется 2,5-димеркапто-2,5-диметилтетрагидротиофен (5) с выходом 75%.

Отсутствие 2,5-диметилтиофена в продуктах изученной реакции указывает, что 2,5-гександитион 2 при этом не образуется. Образование последнего мы наблюдали при гидротиолизе иодацетона в отсутствие растворителя [5]. Наиболее вероятным интермедиатом реакции иодацетона с сероводородом является тетратиол 4. Дополнительным аргументом в пользу этого предположения может служить образование геминальных дитиолов с количественным выходом при взаимодействии эфирных растворов  $\alpha$ -галогенкетонс с сероводородом при низких температурах [6–8].

Первоначальное образование 2,5-гександиона 2 при взаимодействии иодацетона с сероводородом подтверждено данными ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . При этом в спектрах, наряду с имеющимися сигналами иодацетона 1 2.39 (с,  $\text{CH}_3$ ), 3.77 (с,  $\text{CH}_2\text{I}$ ); 26.37 ( $\text{CH}_3$ ), 48.69 ( $\text{CH}_2\text{I}$ ); 200.65 ( $\text{C}=\text{O}$ ), появляются сигналы соединения 2 2.25 (с,  $2\text{CH}_3$ ), 3.42 (кв,  $2\text{CH}_2$ ); 30.91 ( $2\text{CH}_3$ ), 65.82 ( $2\text{CH}_2$ ), 206.99 м. д. ( $2\text{C}=\text{O}$ ).

Данные ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК спектров ( $\nu_{\text{SH}}$  2524  $\text{cm}^{-1}$ ) соединения 5 соответствуют литературным [1]. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  тетрагидротиофена 5 наблюдаются сигналы в области 31.24 ( $\text{CH}_3$ ), 34.82 ( $\text{CH}_2$ ), 53.40 м. д. ( $>\text{C}(\text{SH})(\text{CH}_3)$ ).

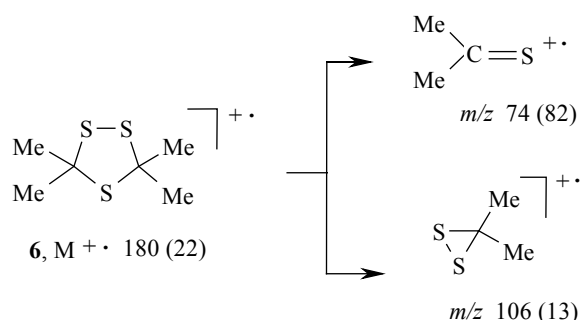
В масс-спектре тетрагидротиофена 5 наблюдается достаточно интенсивный пик молекулярного иона, распад которого связан с расщеплением гетероциклической связи C–S и дальнейшим расщеплением структуры на два нечетноэлектронных иона 2-меркаптопропена ( $F_1$ ) и тиооксида ( $F_2$ ).



Наряду с этим распад молекулярного иона сопровождается в значительной степени миграцией одного атома водорода к метиленовой группе с образованием четноэлектронного иона  $F_3$ , пик которого имеет

высокую интенсивность. Ион  $F_1$  далее элиминирует метильную или меркаптогруппы, образуя вторичные четноэлектронные ионы  $F_4$  и  $F_5$ .

Сравнение масс-спектра соединения **5** с описанным ранее в работе [9] масс-спектром изомерного ему 3,3,5,5-тетраметилтрителиана (**6**) позволяет отметить их большое сходство. Однако они резко различны в интенсивностях пиков ионов  $F_1$  и  $F_3$ . Если в спектре тетрагидротиофена **5** отношение  $F_1/F_3 = 1.95$ , то в спектре изомера **6** это соотношение равно 0.5. Такой факт позволяет предположить, что в процессе образования иона  $F_3$  атом водорода мигрирует преимущественно от меркаптогруппы, а не от метильного радикала.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  получены на спектрометре DPX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры записаны на спектрометре Bruker IFS-25 в таблетках KBr. Масс-спектр получен на квадрупольном хромато-масс-спектрометре GCMS-QP5050A фирмы Shimadzu, энергия ионизации 70 эВ.

Контроль за протеканием реакции осуществлялся методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент  $\text{CHCl}_3$ .

**2,5-Димеркапто-2,5-диметилтетрагидротиофен (5).** В раствор 1 г (5.4 ммоль) 1-идпропан-2-она **1** в 10 мл абсолютного эфира, насыщенного сухим хлороводородом при  $-20^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, пропускают сероводород при  $-70^\circ\text{C}$  в течение 4 ч до исчезновения исходного кетона **1**. Смесь продувают аргоном в течение 2 ч для удаления  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , затем приливают 15 мл охлажденного эфира и при  $-70^\circ\text{C}$  прибавляют порциями порошкообразный тиосульфат натрия ( $\approx 2$  г) до обесцвечивания раствора. Эфирный раствор декантируют, высушивают над  $\text{CaCl}_2$  и удаляют эфир в вакууме. Выход 0.36 г (75%) практически чистого тетрагидротиофена **5** в виде бесцветного масла с т. кип.  $72^\circ\text{C}$  (1 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5700. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.72 (6H, с,  $\text{CH}_3$ ); 1.79 (2H, с, SH); 1.89 (4H, с,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 31.24 ( $\text{C}(\text{H}_3)$ ); 34.82 ( $\text{C}(\text{H}_2)$ ); 53.40 ( $>\text{C}(\text{SH})(\text{CH}_3)$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2524 (SH). Найдено, %: С 39.35; Н 6.19; S 53.84.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$ . Вычислено, %: С 40.00; Н 6.71; S 53.29.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 05-03-3041а.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F. Duss, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 466 (1973).
2. F. Duss, *Tetrahedron*, **32**, 2817 (1976).
3. F. Duss, *Tetrahedron*, **28**, 5923 (1972).

4. S. Bleisch, R. Mayer, *Chem. Ber.*, **100**, 93 (1967).
5. М. Г. Воронков, И. А. Дорофеев, Л. Г. Шагун, Т. Л. Усова, *ЖОрХ*, **33**, 132 (1997).
6. Л. Г. Шагун, И. А. Дорофеев, О. Б. Козырева, Т. Л. Усова, М. Г. Воронков, *ЖОрХ*, **31**, 792 (1995).
7. Л. Г. Шагун, Т. Л. Усова, М. Г. Воронков, В. А. Усов, Л. С. Романенко, Г. Г. Ефремова, *ЖОрХ*, **26**, 2029 (1990).
8. Л. Г. Шагун, И. А. Дорофеев, Л. П. Ермолук, Г. И. Сарапулова, М. Г. Воронков, *ЖОрХ*, **37**, 1273 (2001).
9. Mass Spectral Database. NIST/EPA/NIH.

*Иркутский институт химии СО РАН,  
Иркутск 664033  
e-mail: admin@iriioch.irk.ru*

*Поступило 02.09.2005  
После доработки 15.06.2006*