

## Циклоконденсация дихлорэтенев с алкандихалькогенолятами в системе гидразингидрат–щелочь: синтез дигидродитиина и тригидродихалькогенепинов

Игорь Б. Розенцвейг<sup>1,2</sup>, Валентина А. Грабельных<sup>1\*</sup>, Ирина Н. Богданова<sup>1</sup>, Наталья В. Руссавская<sup>3</sup>, Александр И. Албанов<sup>1</sup>, Николай А. Корчевин<sup>1</sup>

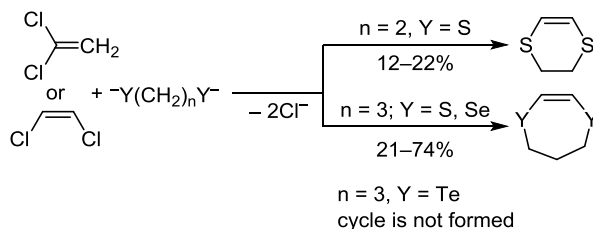
<sup>1</sup> Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия; e-mail: venk@irioch.irk.ru

<sup>2</sup> Иркутский государственный университет,  
ул. Карла Маркса, 1, Иркутск 664003, Россия; e-mail: i\_roz@irioch.irk.ru

<sup>3</sup> Иркутский государственный университет путей сообщения,  
ул. Чернышевского, 15, Иркутск 664074, Россия; e-mail: rusnatali64@yandex.ru

Поступило 10.04.2024

Принято после доработки 22.08.2024



Винилиденхлорид и 1,2-дихлорэтен (смесь *Z*- и *E*-изомеров в соотношении 1.3:1) взаимодействуют с 1,2-этандитиолятом или 1,3-пропандихалькогенолятами (S, Se), образуя в мягких условиях продукты циклоконденсации. Алкандихалькогеноляты генерируют из соответствующих олигомерных диалькогенидов воздействием восстановительной системы гидразингидрат–щелочь и используют без выделения из реакционной смеси. 1,3-Пропандителлуриол не образует соответствующего гетероцикла, регенерируя в ходе реакции политриметилдителлурид.

**Ключевые слова:** дигалогенэтен, 6,7-дигидро-5*H*-1,4-диселенепин, 6,7-дигидро-5*H*-1,4-дитиепин, 5,6-дигидро-1,4-дитиин, масс-спектры, система гидразингидрат–щелочь.

Важными представителями халькогенорганических гетероциклических соединений являются производные, содержащие одновременно ненасыщенные и насыщенные фрагменты. Соединения такого типа хорошо зарекомендовали себя в качестве лигандов для комплексообразования с ионами тяжелых металлов.<sup>1–4</sup> Они интересны для сопоставления их конформационных свойств, химической и комплексообразующей активности с аналогичными свойствами полностью насыщенных или полностью ненасыщенных соединений.<sup>5</sup>

Частично ненасыщенные незамещенные 6- и 7-членные халькогенсодержащие гетероциклы известны только для серы. Это 5,6-дигидро-1,4-дитиин, который запатентован в качестве ингибитора фотоокисления и разложения хлорорганических растворителей,<sup>6</sup> а также 6,7-дигидро-5*H*-1,4-дитиепин. Относительно легко получаемые окисленные производные дигидродитиина и тригидродитиепина проявляют свойства регуляторов нервной системы человека.<sup>7</sup> Комплексы на основе

5,6-дигидро-1,4-дитиин-2,3-дитиолятов<sup>8</sup> и тетраафюльваленовые катион-радикальные производные дигидродитиина и тригидродитиепина используются в синтезе новых молекулярных электропроводящих материалов.<sup>9,10</sup> Интересно, что среди большого числа серосодержащих компонентов табачного дыма идентифицирован тригидродитиепин.<sup>11</sup> Производные обсуждаемых гетероциклических соединений образуются в качестве интермедиатов в синтезе более сложных структур,<sup>12,13</sup> используются как реагенты при получении медицинских препаратов,<sup>14,15</sup> являются моделями для конформационных исследований,<sup>16</sup> исследований закономерностей миграции протона в циклах,<sup>17</sup> для изучения переноса хиральности в асимметрическом синтезе.<sup>18</sup>

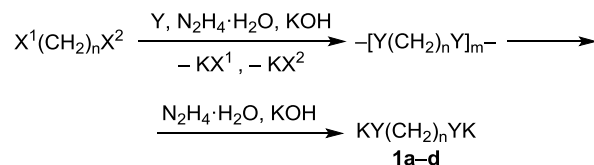
Постоянное расширение сфер применения производных дигидродитиина и тригидродитиепина стимулировало разработку подходов к их синтезу. Так, описаны внутримолекулярная циклоконденсация труднодоступных 2-(2-хлораллилтио)этанттиола и 3-(2-хлор-

аллиллио)пропантиола при действии *t*-BuOK, позволяющая получить метильные производные с выходами 25 и 12% соответственно,<sup>19</sup> и гетероциклизация еще более труднодоступного 3-этиллиопропантиола с образованием незамещенного тригидродитиопина с выходом 79%.<sup>20</sup> Для синтеза частично гидрированных производных 1,4-дитиопина предложено два подхода,<sup>21</sup> основанных на взаимодействии этандитиолята с дигалогенпропаном (выход 36%) или на конденсации пропандитиолята с *Z*-дихлорэтенем (выход до 62%). Достаточно широко синтетические возможности предоставляет метод, основанный на перегруппировке 1,3-дитиоланов или 1,3-дитианов в соответствующие дигидродитиины или тригидродитиопины в присутствии окислителей.<sup>7,12,22–26</sup> Этим методом незамещенный дигидродитиин получен с выходом 45%.<sup>22</sup> С использованием в качестве окислителя брома<sup>22</sup> или фенилселенилхлорида<sup>12</sup> получены дигидродитииновые производные некоторых стероидов, что существенно расширяет синтетическую химию важных природных соединений. Получение незамещенного тригидродитиопина с использованием такого подхода в литературе не описано. Замещенные дигидродитиины и тригидро-1,4-дитиопины получают соответствующей перегруппировкой 1,3-дитиоланов или 1,3-дитианов в присутствии кислот или оснований (выходы 15–55%).<sup>13,17,26,27</sup> При конденсации 2,3-дихлорпропена с алкандитиолятами, генерированными *in situ* в системе гидразингидрат–щелочь, показано образование метильных производных дигидродитиина (выходы до 68%), тригидродитиопина (выход 47%)<sup>28</sup> и следовых количеств 6,7-дигидро-5*H*-3-метилдиселенепина.<sup>29</sup> Фторзамещенные дигидродитиины синтезированы конденсацией этандитиолята с фторированными иммунными солями (выходы 62–81%).<sup>30</sup>

Краткий анализ литературных данных подтверждает интерес исследователей к обсуждаемым соединениям. Однако представленные в литературе методы получения, как правило, многостадийные и трудоемкие, сопровождаются образованием трудноотделимых побочных соединений, базируются на использовании труднодоступных реагентов. В данной работе предлагается более простой метод получения незамещенных дигидродитиина, тригидродитиопина и его селенового аналога. Метод основан на циклоконденсации алкандихалькогенолятов **1a–d**, генерируемых *in situ* в системе гидразингидрат–KOH из предварительно синтезированных полидиметилен- или триметилендихалькогенидов с использованием дигалогеналканов, элементарных халькогенов (S, Se, Te) и раствора щелочи в гидразингидрате<sup>31</sup> (схема 1), с коммерчески доступными реагентами<sup>32</sup> – винилиденхлоридом **2a** или 1,2-дихлорэтенем **2b** (смесь *Z*- и *E*-изомеров в соотношении 1.3:1) (схема 2). Полученные по схеме 1 дихалькогеноляты **1a–d** использованы непосредственно в системе гидразингидрат–KOH без выделения в индивидуальном состоянии.

Дихлорэтены **2a, b** в системе гидразингидрат–щелочь были ранее изучены в реакции с элементарными халько-

### Схема 1. Синтез алкандихалькогенолятов **1a–d**



$\text{X}^1, \text{X}^2 = \text{Cl, Br}$

**a**  $n = 2, \text{Y} = \text{S}$ ; **b**  $n = 3, \text{Y} = \text{S}$ ; **c**  $n = 3, \text{Y} = \text{Se}$ ; **d**  $n = 3, \text{Y} = \text{Te}$

for  $n = 2$  oligomers with  $\text{Y} = \text{Se, Te}$  are not formed<sup>31</sup>  
 $m = \text{number of elementary units}$

генами (получение 1,4-дихалькогенинов)<sup>33,34</sup> и с органическими дихалькогенидами.<sup>35</sup> В настоящей работе впервые показано, что оба дихлорэтена **2a, b** вступают в реакцию с дихалькогенолятами **1a–c** в мягких условиях (10–25°C), образуя гетероциклические соединения: 5,6-дигидро-1,4-дитиин (**3**), 6,7-дигидро-5*H*-1,4-дитиопин (**4**) и 6,7-дигидро-5*H*-1,4-диселенепин (**5**) (схема 2). Условия конденсации и выходы продуктов **3–5** представлены в табл. 1.

Как видно по табл. 1, продукты **4** и **5** получены с умеренными выходами (21–74%), тогда как выход дигидродитиина **3** существенно ниже (12–22%). Это обусловлено тем, что при использовании этандитиолята **1a** наряду с целевым соединением **3** образуется

### Схема 2. Конденсация дихлорэтенев **2a, b** с алкандихалькогенолятами **1a–c**

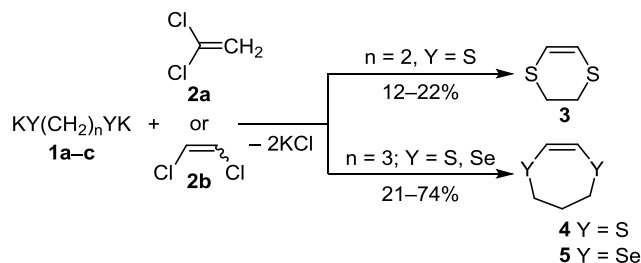


Таблица 1. Выходы продуктов реакции алкандихалькогенолятов **1a–c** с дихлорэтенами **2a, b**

Дихалькогенолят	Дихлорэтен	Температура, °C	Продукт	Выход, %
<b>1a</b>	<b>2a</b>	12–15	<b>3</b> <sup>***</sup>	12
<b>1a</b>	<b>2a</b>	23	<b>3</b> <sup>***</sup>	19
<b>1a</b>	<b>2b</b>	12–15	<b>3</b> <sup>***</sup>	22
<b>1a</b>	<b>2b</b>	23	<b>3</b> <sup>***</sup>	17
<b>1b</b>	<b>2a</b>	12–15	<b>4</b> <sup>*</sup>	38
<b>1b</b>	<b>2a</b>	23	<b>4</b> <sup>*</sup>	33
<b>1b</b>	<b>2b</b>	12–15	<b>4</b> <sup>***</sup>	74
<b>1b</b>	<b>2b</b>	23	<b>4</b> <sup>*</sup>	35
<b>1c</b>	<b>2a</b>	12–15	<b>5</b>	37
<b>1c</b>	<b>2a</b>	23	<b>5</b>	21
<b>1c</b>	<b>2b</b>	12–15	<b>5</b>	43
<b>1c</b>	<b>2b</b>	23	<b>5</b>	55

\* Образуются следы 1,4-дитиина.

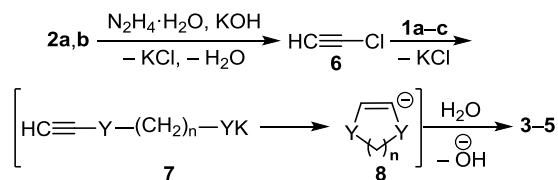
\*\* Наблюдается образование олигомерного твердого продукта.

\*\*\* 1,4-Дитиин образуется с выходом 11% (данные спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H).

твердый продукт олигомерной природы. По данным элементного анализа, он содержит 36–40% углерода, около 5% водорода, 40–42% серы, около 6.5% азота и 4.5–5% хлора. Согласно полученным данным, этот олигомер соответствует продукту, образуемому при реакции дихлорэтенов с элементарной серой в системе гидразингидрат–щелочь.<sup>33</sup> Наибольшие различия в ИК спектрах олигомеров, выделенных при использовании этандитиолята и серы, наблюдаются в области 2890–2950 см<sup>-1</sup>, в которой для олигомера на основе этандитиолята проявляются слабые полосы поглощения, обусловленные, вероятно, присутствием фрагментов –SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S– в олигомерной цепи.

Формирование одинаковых продуктов при использовании винилиденхлорида **2a** и 1,2-дихлорэтена **2b** позволяет предположить промежуточное образование хлорацетилена (**6**) (схема 3), который имеет температуру кипения –30°C,<sup>32</sup> поэтому даже при температуре реакционной смеси 10–12°C может частично покидать зону реакции. По этой причине целесообразно использовать избыток дихлорэтенов **2a,b** (соотношение реагентов **2a,b:1a–c** = 2–4:1). Возможность образования хлорацетилена (**6**) при реакции винилиденхлорида **2a** с 1,2-этандитиолом в системе гидразингидрат–щелочь подтверждается также квантово-химическими расчетами.<sup>36</sup>

**Схема 3.** Предполагаемый путь формирования продуктов **3–5**

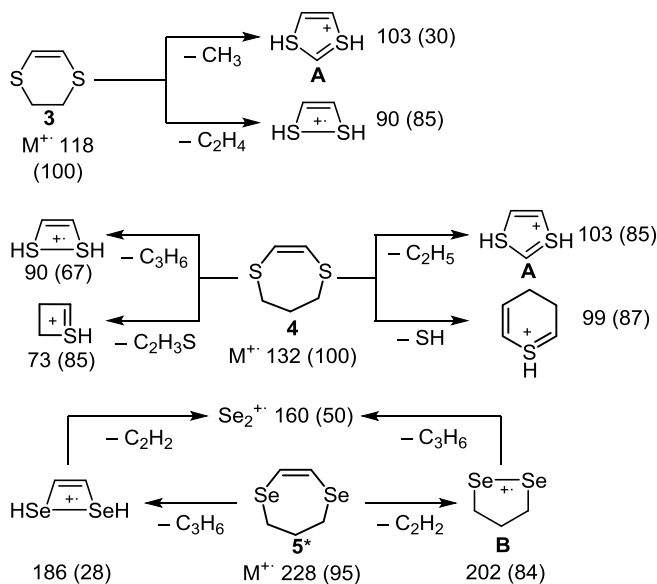


Циклизация интермедиата **7** может происходить с участием терминального атома углерода, поскольку отрицательный заряд в промежуточном продукте **8** дополнительно стабилизируется соседним атомом халькогена. Превращения соединений **6**→**7**→**8** (схема 3) могут выступать в качестве лимитирующих стадий образования конечных соединений **3–5**. В свою очередь, скорость этих стадий определяется структурой дианионов **1a–c**, в зависимости от состава и строения которых варьируются выходы целевых продуктов. Детальный анализ закономерностей протекания стадий **6**→**7**→**8** может позволить оптимизировать процесс синтеза.

Целевые продукты **3–5** легко выделяются из реакционных смесей. Их структуры надежно доказаны методами ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>77</sup>Se, а также хромато-масс-спектрометрии. Примечательно, что в масс-спектрах направления первичных распадов молекулярных ионов для серосодержащих циклов **3, 4** существенно отличаются от распада молекулярного иона селенсодержащего соединения **5** (схема 4).

Характерными особенностями распада молекулярного иона селенсодержащего соединения **5** являются отсутствие в осколочных ионах пятичленного цикла

**Схема 4.** Направления первичных распадов молекулярных ионов соединений **3–5** (*m/z* (*I*<sub>отн.</sub> %))

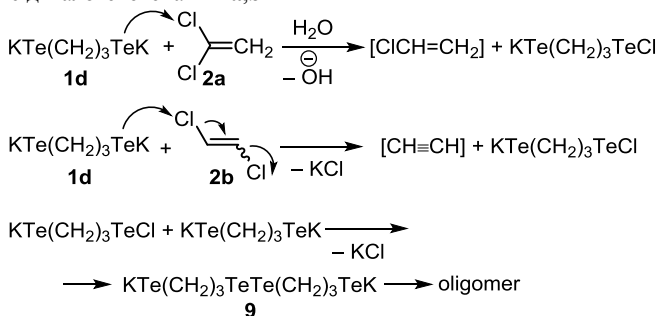


\* The *m/z* values are presented for the isotope <sup>80</sup>Se.

типа **A** и наличие диселеноланового катион-радикала **B**, а также диселенидного катион-радикала Se<sub>2</sub><sup>+</sup>. Эти сигналы в масс-спектре могут выступать в качестве диагностических пиков при исследовании структуры гетероциклических соединений с двумя атомами селена.

Пропандителлуриолит **1d** в реакции с дихлорэтенами **2a,b** циклических продуктов не образует. В ходе реакции наблюдается практически количественная регенерация политриметилдентеллурида. Такое направление, по-видимому, обусловлено хорошо известной специфичностью поведения теллурурганических соединений.<sup>37</sup> Особенность реакции теллурид-анионов с галогенсодержащими органическими субстратами заключается в возможности галогенофильной атаки реагента, которая вызывает элиминирование двух атомов галогена при их вицинальном расположении или восстановительное замещение атомов галогена на атом водорода, примеры таких направлений приведены в обзоре.<sup>31</sup> Для исследуемых реакций эти процессы могут быть представлены схемой 5. Участие дианионов **9** в реакции с дихлорэтенами обеспечивает рост цепи и в конечном итоге приводит к политриметилдентеллуриду. Харак-

**Схема 5.** Особенности реакций пропандителлуриолита **1d** с дигалогенэтенами **2a,b**



теристики полученного олигомера полностью соответствуют литературным данным.<sup>38</sup> Выделяющиеся в ходе реакций, представленных на схеме 5, винилхлорид или ацетилен не вступают в дальнейшие превращения и, вероятно, покидают зону реакции.

Таким образом, легко осуществимая реакция доступных дихлорэтенов и алкандихалькогенолятов позволяет получить труднодоступные гетероциклические соединения – 5,6-дигидро-1,4-дитиин, 6,7-дигидро-5H-1,4-дитиепин и 6,7-дигидро-5H-1,4-диселенепин, с умеренными выходами с использованием более простой методики.

### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре Bruker IFS-25 в микрослое. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{77}\text{Se}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker DPX-400 (400, 100 и 76 МГц соответственно) в  $\text{DMCO}-d_6$  или  $\text{CDCl}_3$ , внутренние стандарты TMS (для спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) и  $\text{Me}_2\text{Se}$  (для спектров ЯМР  $^{77}\text{Se}$ ). Масс-спектры записаны на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP5050A (хроматографическая колонка SPB-5,  $60000 \times 0.25$  мм, квадрупольный масс-анализатор, ионизация ЭУ, 70 эВ, температура ионного источника  $190^\circ\text{C}$ , диапазон детектируемых масс 34–650 Да). Элементный анализ выполнен на анализаторе Thermo Finnigan Flash 1112.

**5,6-Дигидро-1,4-дитиин (3).** На первой стадии из 6.00 г (0.06 моль) 1,2-дихлорэтана и раствора серы (4.00 г, 0.0125 моль) в 15 мл гидразингидрата и 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , содержащего 7.00 г (0.0125 моль)  $\text{KOH}$ , при температуре  $65^\circ\text{C}$  в течение 2 ч получают поли(диметилендисульфид), который в виде желтого осадка выделяют фильтрованием, промывают  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}$  и сушат. Выход 8.2 г (95%). Далее 2.3 г (0.025 моль в расчете на элементарное звено) поли(диметилендисульфида) вводят в раствор, содержащий 7.00 г (0.125 моль)  $\text{KOH}$  в 30 мл гидразингидрата.<sup>33</sup> Реакционную смесь перемешивают в течение 3.5 ч при  $85\text{--}90^\circ\text{C}$ , охлаждают до  $23^\circ\text{C}$  и к образовавшемуся этандитиоляту **1a** добавляют по каплям 4.84 г (0.05 моль) винилиденхлорида **2a**. Реакционную смесь перемешивают при температуре  $23^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Выпавший хлопьевидный осадок олигомерного продукта отфильтровывают (0.69 г), фильтрат обрабатывают  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $5 \times 50$  мл). Объединенный эфирный экстракт сушат над  $\text{MgSO}_4$ , фильтруют, растворитель упаривают при пониженном давлении. Выход 0.57 г (19%), розовая жидкость, представляющая собой практически чистый дигидродитиин **3** с небольшой примесью 1,4-дитиина. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1539 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.18 (4H, с,  $\text{CH}_2\text{S}$ ); 6.08 (2H, уш. с,  $\text{HC}=\text{CH}$ ). Спектр соответствует литературным данным.<sup>27</sup> Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 26.3 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ); 114.4 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ).

При добавлении к раствору этандитиолята **1a** 7.26 г (0.075 моль) 1,2-дихлорэтена **2b** перемешиванием реакционной смеси в течение 5 ч при температуре  $12\text{--}15^\circ\text{C}$  и при дальнейшей обработке методами, представленными выше, получают 0.67 г олигомерного осадка и 0.65 г (22%) дигидродитиина **3**. Спектральные характеристики полностью идентичны представленным выше.

**6,7-Дигидро-5H-1,4-дитиепин (4).** В раствор, содержащий 10 мл гидразингидрата, 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , 4.00 г (0.0714 моль)  $\text{KOH}$  и 2.28 г (0.0714 моль) серы, добавляют 5.62 г (0.0357 моль) бромхлорпропана, реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч при температуре  $65^\circ\text{C}$ . Выпавший желтый осадок поли(триметилендисульфида) отделяют, промывают  $\text{H}_2\text{O}$  и сушат. Выход 3.1 г (82%). К раствору 1.51 г (0.0142 моль в расчете на элементарное звено) поли(триметилендисульфида) в 20 мл гидразингидрата, содержащего 4 г (0.071 моль)  $\text{KOH}$ , добавляют по каплям 4.13 г (0.0426 моль) винилиденхлорида **2a**. Реакционную смесь перемешивают при температуре  $12\text{--}15^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. После обработки, аналогичной обработке при получении продукта **3**, получают продукт **4** (следовая примесь 1,4-дитиина). Выход 0.72 г (38%), розовая жидкость. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1539 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.16 (2H, к,  $J = 6.0$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ); 3.49 (4H, т,  $J = 6.0$ ,  $2\text{SCH}_2$ ); 5.92 (2H, с,  $\text{HC}=\text{CH}$ ). Спектр соответствует литературным данным.<sup>14</sup> Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 31.0 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ); 31.9 ( $\text{SCH}_2$ ); 120.6 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ). Найдено, %: C 45.35; H 5.92; S 48.92.  $\text{C}_5\text{H}_8\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 45.45; H 6.06; S 48.48.

В условиях, описанных выше для получения продукта **4**, но при использовании 4.13 г (0.0426 моль) 1,2-дихлорэтена **2b** после 5-часового перемешивания при температуре  $12\text{--}15^\circ\text{C}$  и обработки реакционной смеси методами, представленными выше для выделения продукта **4**, получают 1.57 г розовой жидкости, содержащей, по данным спектра ЯМР  $^1\text{H}$ , 1.4 г соединения **4** (выход 74%). Спектральные характеристики полностью идентичны представленным выше.

**6,7-Дигидро-5H-1,4-диселенепин (5).** Из 7.85 г (0.05 моль) бромхлорпропана, 5.60 г (0.1 моль)  $\text{KOH}$ , 30 мл гидразингидрата и 7.9 г (0.10 моль) селена при температуре  $65^\circ\text{C}$  в течение 1.5 ч получают коричневый осадок поли(триметилендиселенида). Осадок промывают  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}$  и сушат. Выход 9.6 г (96%). К раствору 1.7 г (0.0085 моль в расчете на элементарное звено) поли(триметилендиселенида) в 15 мл гидразингидрата, содержащего 2.4 г (0.0425 моль)  $\text{KOH}$ , добавляют по каплям 1.65 г (0.017 моль) винилиденхлорида **2a**. После завершения реакции ( $23^\circ\text{C}$ , 5 ч), экстракции продукта с использованием  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $5 \times 50$  мл) и удаления растворителя получают соединение **5**. Выход 0.41 г (21%), оранжевая жидкость. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1543 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.25 (2H, к,  $J = 5.9$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ); 3.51 (4H, т,  $J = 5.9$ ,  $2\text{CH}_2\text{Se}$ ); 6.64 (2H, с,  $^2J_{\text{Se,H}} = 45.0$ ,  $\text{HC}=\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 25.5 ( $\text{CH}_2\text{Se}$ ); 31.5 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ); 116.8 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$ ,  $\delta$ , м. д.: 215.9. Найдено, %: C 26.16; H 3.29; Se 69.93.  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Se}_2$ . Вычислено, %: C 26.54; H 3.54; Se 69.86.

При добавлении 1.65 г (0.017 моль) дихлорэтена **2b** к раствору пропандиселенолята **1c**, полученного из 1.7 г (0.085 моль в расчете на элементарное звено), перемешивании реакционной смеси при  $23^\circ\text{C}$  в течении 5 ч и обработки реакционной смеси, как указано выше при описании выделения продукта **5**, синтезированного с

использованием винилиденхлорида, получают 1.06 г (55%) соединения **5**. Спектральные характеристики полностью идентичны представленным выше.

**Реакция дихлорэтенов 2a,b с пропандителлурилом 1d.** На первой стадии 5.85 г (0.036 моль) бромхлорпропана прикапывают в раствор, содержащий 20 мл гидразингидрата, 4.2 г (0.075 моль) КОН и 9.5 г (0.075 моль) теллура, и по завершению реакции (60–65°C, 1.5 ч) отделяют фильтрованием поли(триметилендителлурид), который промывают H<sub>2</sub>O и сушат. Получают 10.5 г (95%) черного вязкого вещества. В 15 мл гидразингидрата, содержащего 2.4 г (0.0425 моль) КОН, растворяют 2.5 г (0.0085 моль в расчете на элементарное звено) поли(триметилендителлурида). К полученному раствору добавляют по каплям 3.30 г (0.034 моль) винилиденхлорида **2a** (или 1,2-дихлорэтена **2b**) при температуре 23°C. По завершении процесса (5 ч) отделяют фильтрованием 2.38 г высоковязкого черного олигомерного продукта, который промывают H<sub>2</sub>O и сушат. Найдено, %: С 11.67; Н 2.04; Те 86.29. (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Te<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Вычислено, %: С 12.11; Н 2.02; Те 85.87. При обработке олигомера органическими растворителями экстрагируется 1,2-дителлуран.<sup>38,39</sup> Совокупность этих данных указывает на то, что в ходе процесса регенерируется поли(триметилендителлурид).

Файл сопроводительных материалов, содержащий масс-спектры соединений **3–5**, а также спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C диселенепина **5**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

### Список литературы

1. Tsuchiya, T.; Shimizu, T.; Kamigata, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11534.
2. Tsuchiya, T.; Shimizu, T.; Hirabayashi, K.; Kamigata, N. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6632.
3. Tsuchiya, T.; Shimizu, T.; Hirabayashi, K.; Kamigata, N. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3480.
4. Shimizu, T.; Kawaguchi, M.; Tsuchiya, T.; Hirabayashi, K.; Kamigata, N. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5036.
5. Shimizu, T.; Komatsuzaki, S.; Hirabayashi, K. *Heteroat. Chem.* **2011**, *22*, 287.
6. Levine, L.; Jackson, L. US Patent 3439051.
7. Scott, M. K.; Lee, D. H. S.; Reitz, A. B.; Ross, T. M.; Wang, H.-Y. US Patent 6407136.
8. Watanabe, E.; Fujiwara, M.; Yamaura, J.-I.; Kato, R. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2131.
9. Ozturk, T.; Saygili, N.; Ozkara, S.; Pilkington, M.; Rice, C. R.; Tranter, D. A.; Turksoy, F.; Wallis, J. D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 407.
10. Kazheva, O. N.; Chudak, D. M.; Shilov, G. V.; Kosenko, I. D.; Abashev, G. G.; Shklyaeva, E. V.; Kravchenko, A. V.; Starodub, V. A.; Buravov, L. I.; Dyachenko, O. A.; Bregadze, V. I.; Sivaev, I. B. *J. Organomet. Chem.* **2021**, *949*, 121956.
11. Ochiai, N.; Mitsui, K.; Sasamoto, K.; Yoshimura, Y.; David, F.; Sandra, P. *J. Chromatogr. A* **2014**, *1358*, 240.
12. Williams, J. R.; Tran, P. B. *Synthesis* **1988**, 705.
13. Saigo, K.; Hashimoto, Y.; Fang, L.; Hasegawa, M. *Heterocycles* **1989**, *29*, 2079.
14. Ryckaert, B.; Hullaert, J.; Van Hecke, K.; Winne, J. M. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 4119.
15. Ryckaert, B.; Hullaert, J.; Van Hecke, K.; Winne, J. M. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 14504.
16. Freeman, F.; Lee, C.; Po, H. N.; Hehre, W. J. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1064.
17. Wan, Y.; Kurchan, A.; Kutateladze, A. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1894.
18. Depa, W. J.; Buszta, N.; Guńka, P. A.; Zachara, J.; Bajek-Bil, A.; Groszek, G. *Synth. Commun.* **2020**, *50*, 3397.
19. Bottini, A. T.; Böttner, E. F. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 586.
20. Sukhai, R. S.; de Jong, R.; Verkruisje, H. D.; Brandsma, L. *J. Recl.: R. Neth. Chem. Soc.* **1981**, *100*, 368.
21. Schmidt, R. R.; Berrer, R. *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2928.
22. Chen, C. H. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 25.
23. Caputo, R.; Ferreri, C.; Palumbo, G. *Synthesis* **1991**, 223.
24. Jeko, J.; Timar, T.; Jaszberenyi, J. C. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6748.
25. Yoshino, H.; Kawazoe, Y.; Taguchi, T. *Synthesis* **1974**, 713.
26. Massingill, J. L.; Reinecke, M. G.; Hodgkins, J. E. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 823.
27. Ong, C. W.; Yu, C. Y. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 9677.
28. Levanova, E. P.; Grabelnykh, V. A.; Vahrina, V. S.; Albanov, A. I.; Klyba, L. V.; Russavskaya, N. V.; Korchevin, N. A.; Rozentsveig, I. B. *J. Sulfur Chem.* **2014**, *35*, 179.
29. Levanova, E. P.; Grabelnykh, V. A.; Vakhrina, V. S.; Russavskaya, N. V.; Albanov, A. I.; Klyba, L. V.; Korchevin, N. A.; Rozentsveig, I. B. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 6.
30. Yamanaka, H.; Tsunai, T.; Kuwabara, M.; Fukunishi, K.; Nomura, M. *Synthesis* **1990**, 211.
31. Rozentsveig, I. B.; Bogdanova, I. N.; Russavskaya, N. V.; Korchevin, N. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2023**, *93*, S180.
32. Промышленные хлорорганические продукты. Справочник; Ошин, Л. А., ред.; Химия: Москва, 1978, с. 656.
33. Levanova, E. P.; Nikonova, V. S.; Grabelnykh, V. A.; Russavskaya, N. V.; Albanov, A. I.; Rozentsveig, I. B.; Korchevin, N. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2018**, *88*, 383.
34. Nikonova, V. S.; Grabelnykh, V. A.; Bogdanova, I. N.; Sosnovskaya, N. G.; Istomina, N. V.; Russavskaya, N. B.; Rozentsveig, I. B.; Korchevin, N. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2021**, *91*, 814.
35. Levanova, E. P.; Nikonova, V. S.; Rozentsveig, I. B.; Russavskaya, N. V.; Albanov, A. I.; Korchevin, N. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1186.
36. Chirkina, E. A.; Levanova, E. P.; Krivdin, L. B. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 986.
37. Sadekov, I. D.; Minkim, V. I. *Russ. Chem. Rev.* **1995**, *64*, 491.
38. Russavskaya, N. V.; Levanova, E. P.; Sukhomazova, E. N.; Grabelnykh, V. A.; Elaev, A. V.; Klyba, L. V.; Zhanchipova, E. R.; Albanov, A. I.; Korotaeva, I. M.; Toryashinova, D. S.; Korchevin, N. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2006**, *76*, 726.
39. Russavskaya, N. V.; Elaev, A. V.; Grabelnykh, V. A.; Zhanchipova, E. R.; Levanova, E. P.; Klyba, L. V.; Sukhomazova, E. N.; Shevchenko, S. G.; Vacul'skaya, T. I.; Albanov, A. I.; Korchevin, N. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2006**, *42*, 1464.