

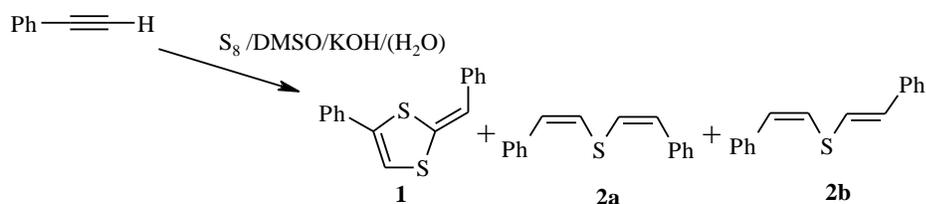
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

4-ФЕНИЛ-2-[(Z)-ФЕНИЛМЕТИЛИДЕН]-1,3-ДИТИОЛ ИЗ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ И ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

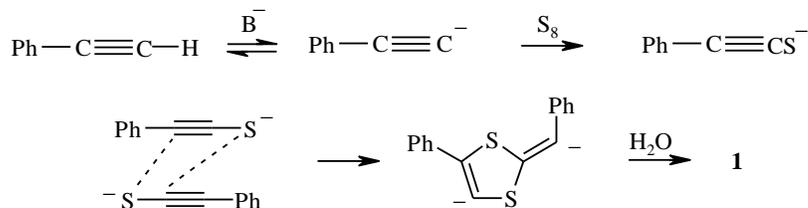
Ключевые слова: дистирилсульфид, фенилацетилен, 4-фенил-2-[(Z)-фенилметилиден]-1,3-дитиол, элементарная сера, сверхоснование.

Сообщалось кратко, без экспериментальных подробностей, что нагревание (90–97 °С) элементарной серы и фенилацетилена в системе KOH–DMCO–SnCl₂–H₂O приводит к *Z,E*-дистирилсульфиду с выходом 20% [1].

Оказалось, что фенилацетилен реагирует с триадой S₈–KOH–DMCO в присутствии небольшого количества воды при 49–52 °С, образуя стереоселективно 4-фенил-2-[(Z)-фенилметилиден]-1,3-дитиол (**1**), а также *Z,Z*- и *Z,E*-изомеры дистирилсульфида (**2a,b**), выход которых, соответственно, 10, 9 и 11% (не оптимизированы).



Образование 1,3-дитиола **1** можно объяснить, вероятно, циклодимеризацией фенилэтинилсульфид-анионов, генерируемых из элементарной серы и фенилацетилена в сверхосновной системе.



Подобная схема обсуждалась авторами [2], которые получали дитиол **1** более сложным методом, включающим синтез из фенилацетилена и металлического натрия в сухом эфире соответствующего фенилацетиленоксида, обработку последнего элементарной серой и пропускание сухого HCl через суспензию фенилэтинилсульфида натрия в эфире.

Препаративные возможности и механизм реакции изучаются.

Таким образом, обнаружен новый удобный путь получения из элементарной серы и фенилацетилена в одну стадию и в мягких условиях 1,3-дитиола **1** – перспективного синтетического интермедиата и полупродукта для создания органических полупроводников [3], эффективных радиопротекторов [4], активных катодных материалов для литиевых источников тока [5].

4-Фенил-2-[(Z)-фенилметилиден]-1,3-дитиол (1). Смесь 4 г (40 ммоль) фенилацетилен, 1.6 г (50 ммоль) элементарной серы, 1 мл (50 ммоль) H₂O и 5.6 г (100 ммоль) KOH в 40 мл DMCO перемешивают при температуре 49–52 °С в течение 4 ч. Полученную реакционную массу разбавляют 150 мл воды и экстрагируют бензолом, экстракт промывают водой, сушат над поташом. Бензол отгоняют в вакууме, остаток растворяют в эфире, выпавший желтый кристаллический осадок отфильтровывают, промывают эфиром, сушат в вакууме и получают 0.51 г (выход 10%) 1,3-дитиола **1**, т. пл. 198–200 °С (из CHCl₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 268 [M]⁺ (100), 134 [M–PhCH=CS]⁺ (45), 121 (18), 102 (8), 89 (15), 77 [Ph]⁺ (4). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, ГМДС), δ, м. д. (*J*, Гц): 6.44 (1H, д, ⁵*J*_{HH} = 1.2, =CH); 6.59 (1H, д, ⁵*J*_{HH} = 1.2, =CH); 7.10–7.40 (10H, м, Ph). Найдено, %: C 71.94; H 5.14; S 23.37. C₁₆H₁₂S₂. Вычислено, %: C 71.60; H 4.51; S 23.89. Эфирный раствор пропускают через слой Al₂O₃, эфир упаривают, остаток сушат в вакууме и получают 0.95 г (выход 20%) смеси изомеров **2a,b** (их соотношение 1 : 1.1 соответственно). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, ГМДС), δ, м. д. (*J*, Гц) для **2a**: 6.45 (2H, д, *J* = 10.5, =CH); 6.57 (2H, д, *J* = 10.5, =CH); 7.26–7.53 (10H, м, Ph); для **2b**: 6.34 (1H, д, *J* = 10.8, =CH); 6.51 (1H, д, *J* = 10.8, =CH); 6.65 (1H, д, *J* = 15.5, =CH); 6.80 (1H, д, *J* = 15.5, =CH); 7.26–7.53 (10H, м, Ph).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. A. Potapov, N. K. Gusarova, S. V. Amosova, A. S. Kashik, B. A. Trofimov, *Sulfur Lett.*, **4(1)**, 13 (1985).
2. R. Mayer, B. Hunger, R. Prousa, A.-K. Müller, *J. Prakt. Chem.*, **35**, 294 (1967).
3. S. Dahm, W. Srunz, H. J. Keller, D. Schweitzer, *Synthetic Metals*, **55–57**, 884 (1993).
4. В. Г. Яшунский, В. Ю. Ковтун, *Успехи химии*, **54(1)**, 126 (1985).
5. В. А. Трофимов, S. G. D'yachkova, N. K. Gusarova, L. M. Sinegovskaya, G. F. Myachina, S. A. Korzhova, T. A. Skotheim, *Sulfur Lett.*, **22(5)**, 169 (1999).

**Н. К. Гусарова, Н. А. Чернышева, Б. Г. Сухов, А. В. Афонин,
С. В. Федоров, Г. А. Якимова, Б. А. Трофимов**

*Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033, Россия
e-mail: gusarova@irioch.irk.ru*

Поступило в редакцию 16.12.2002
