

УДК 547.794.2: 547.652.1

СИНТЕЗ 1-НАФТИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СУЛЬФИДОВ ИЗ 4-(1-НАФТИЛ)-1,2,3-ТИАДИАЗОЛА

© 2019 г. М. Ихлев^а, М. Л. Петров^{б, *}, Л. М. Певзнер^б, Е. К. Александрова^б

^а Университет г. Джиджел, Джиджел, Алжир

^б Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: mlpetrov@lti-gti.ru

Поступило в Редакцию 28 февраля 2019 г.

После доработки 28 февраля 2019 г.

Принято к печати 4 марта 2019 г.

4-(1-Нафтил)-1,2,3-тиадиазол под действием *трет*-бутилата калия легко разлагается с выделением азота и образованием 2-(1-нафтил)этинтиолята калия. При дальнейшей обработке реакционной смеси избытком галогеналкила получены соответствующие алкил-2-(1-нафтил)-1-этинилсульфиды. При проведении реакции с бромистым аллилом полученный сульфид подвергся перегруппировке. Однако вместо ожидаемого продукта тиокляйзеновской перегруппировки образуется смесь *Z*- и *E*-изомеров 2-(1-нафтил)-1-этинил-1-пропенилсульфида – продукта аллильной перегруппировки.

Ключевые слова: нафталин, 1,2,3-тиадиазол, ацетиленовые сульфиды, алкилирование, перегруппировка

DOI: 10.1134/S0044460X19060199

В рамках решения проблемы синтеза хиральных бинафтилдисульфидов, реагентов для асимметрического синтеза, впервые был получен первый представитель 1-нафтилацетиленовых сульфидов – фенилзамещенный 8-иод-1-нафтилацетиленовый сульфид [1]. Реакцией C–S-сочетания соответствующего тиофенола с 1,1-дибром-1-алкеновым производным 1-нафталина под действием карбоната цезия недавно был получен *n*-толилзамещенный 1-нафтилацетиленовый сульфид [2]. Никель-катализируемое кросс-сочетание тиогликозидов с бромацетиленовыми производными 1-нафталина приводит к гликозидзамещенным 1-нафтилацетиленовым сульфидам – ингибиторам фермента *b*-глюкозидазы [3]. В работах [4, 5] представлен синтез трифторметильных замещенных 1-нафтилацетиленовых сульфидов.

Обзор литературы показывает существенный интерес к синтезу 1-нафтилацетиленовых сульфидов. Ранее нами была изучена реакционная способность 4-(1-нафтил)-1,2,3-тиадиазола. Было показано, что 4-(1-нафтил)-1,2,3-тиадиазол легко разлагается под действием сильных оснований с образованием 2-нафтилацетиленового тиолята. В

присутствии вторичных аминов из 1-нафтил-ацетиленового тиолята образуются с хорошим выходом соответствующие амиды 1-нафталинтиоуксусной кислоты, а под действием этанола как источника протона 1-нафтилацетиленовый тиолят образует 4-(1-нафтил)-2-[1-(1-нафтил)метилен]-1,3-дитиол, так называемый димер ацетиленовых тиолятов [6].

Нами предложен новый метод получения 1-нафтилацетиленовых сульфидов из легкодоступного 4-(1-нафтил)-1,2,3-тиадиазола. Исходный 4-(1-нафтил)-1,2,3-тиадиазол **3** был получен из 1-нафтилметилкетона **1** взаимодействием соответствующего этоксикарбонилгидразона **2** с хлористым тиоилом по методике [6] (схема 1).

4-(1-Нафтил)-1,2,3-тиадиазол **3** под действием *трет*-бутилата калия в абсолютном ТГФ легко разлагается с выделением азота и образованием 2-(1-нафтил)этинтиолята калия **5** (схема 2). При дальнейшей обработке реакционной смеси избытком галогеналкила были получены соответствующие бутил, бензил и этилацетатный 2-(1-нафтил)-1-этинил сульфиды **ба–в**.

Схема 1.

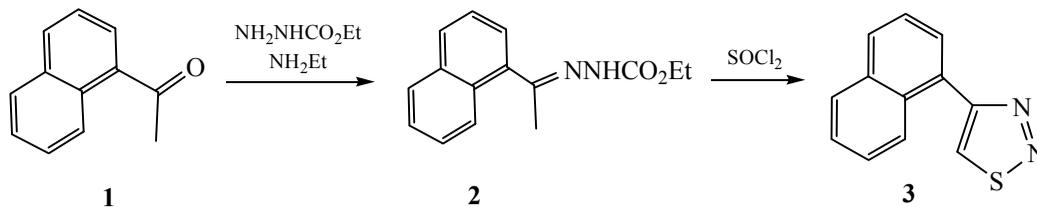
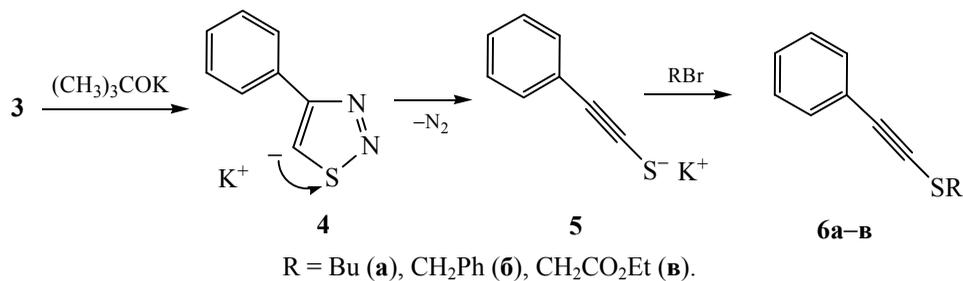


Схема 2.



R = Bu (а), CH₂Ph (б), CH₂CO₂Et (в).

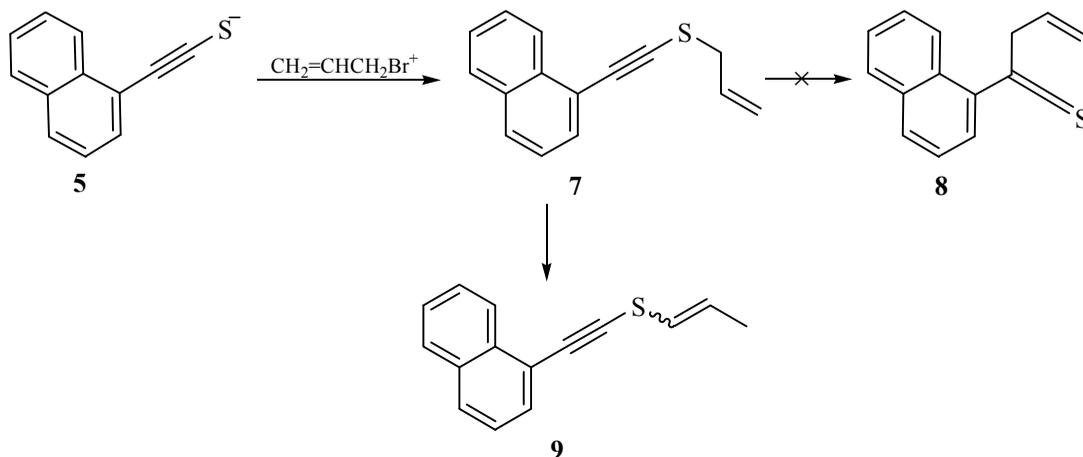
Строение алкил-2-(1-нафтил)-1-этинилсульфидов **6а–в** доказано с помощью методов ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК спектрах соединений **6а** и **6б** присутствуют четкие сигналы валентных колебаний тройной связи $\nu_{C\equiv C}$ 2156 см⁻¹. Для этилацететного производного **6в** наряду с валентными колебаниями тройной связи $\nu_{C\equiv C}$ 2119 см⁻¹ присутствуют валентные колебания карбонильной группы $\nu_{C=O}$ 1720 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹³C появляются сигналы атомов углеродов тройной связи в области 82.07–84.66 (C≡C–S) и 91.10–92.72 м. д. (C≡C–S). Эти данные совпадают с экспериментальными и расчетными данными для 2-фенилацетиленовых сульфидов [7].

Известно, что при алкилировании бромистым аллилом алкил- и фенилзамещенных этинил-

тиолятов образуется продукт тиокляйзеновской перегруппировки **8** [8, 9]. В нашем случае при алкилировании 2-(1-нафтил)этинилсульфида калия **5** избытком бромистого аллила образующийся 2-(1-нафтил)-1-этинилсульфид **7** подвергался перегруппировке. Однако вместо ожидаемого продукта тиокляйзеновской перегруппировки была выделена смесь *Z*- и *E*-изомеров 2-(1-нафтил)-1-этинил-1-пропенилсульфида **9** – продукта аллильной перегруппировки (схема 3).

В ИК спектре производного **9** наряду с валентными колебаниями тройной связи ($\nu_{C\equiv C}$ 2151 см⁻¹) присутствуют валентные колебания двойной связи $\nu_{C=C}$ 1621 см⁻¹. В спектре ЯМР ¹H этого соединения вместо сигнала CH₂-группы присутствуют сигналы CH₃-группы *Z*- и *E*-изомеров. Отнесение сигналов к

Схема 3.



Z- и *E*-изомерам было сделано по величине константы спин-спинового взаимодействия $\text{CH}=\text{CH}$ группы: $J = 8.8$ Гц и $J = 14.4$ Гц (*E*). По величинам интегральной интенсивности сигналов соотношение *E*- и *Z*-изомеров было определено как 54:46.

Бутил-2-(1-нафтил)-1-этинилсульфид (6а). К суспензии 1.2 г (10.71 ммоль) *трет*-бутилата калия в 8 мл свежеперегнанного ТГФ добавляли раствор 0.4 г (9 ммоль) 4-(1-нафтил)-1,2,3-тиадиазола **3** и 1 мл (9.32 ммоль) 1-бромбутана в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 5 мин до прекращения выделения азота. Кипятили образовавшуюся смесь при перемешивании в течение 2 ч. После удаления ТГФ, остаток суспендировали в воде и экстрагировали хлороформом. Экстракт сушили сульфатом натрия, и отгоняли хлороформ. Выход 0.37 г (82%), коричневое масло, R_f 0.73. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2156 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 1.02 т (3H, CH_3 , $J = 8.0$ Гц), 1.59 секстет (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7.2$ Гц), 1.92 квинтет (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7.2$ Гц), 2.94 т (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7.2$ Гц), 7.42–7.46 м (1H, Ar), 7.53–7.63 м (2H, Ar), 7.69–7.71 м (1H, Ar), 7.82–7.88 м (2H, Ar), 8.36–8.38 м (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ_c , м. д.: 13.69 (CH_3), 21.52 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 31.58 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 35.85 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 84.66 ($\equiv\text{C}-\text{S}$), 91.10 ($\text{C}\equiv$), 121.33, 125.27, 126.20, 126.41, 126.73, 128.32, 128.41, 130.18, 133.22, 133.39 (Ar). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 240 (59) $[M]^+$, 184 (100) $[M - \text{C}_4\text{H}_8]^+$, 165 (24), 155 (83), 127 (46) $[\text{C}_{10}\text{H}_7]^+$, 71 (16), 57 (47) $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$. Масс-спектр (HRMS), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 263.0865 $[M + \text{Na}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}$: 263.0871).

Бензил-2-(1-нафтил)-1-этинилсульфид (6б) получали аналогично из 2.82 г (25.18 ммоль) *трет*-бутилата калия в 10 мл свежеперегнанного ТГФ, 0.94 г (21.15 ммоль) 4-(1-нафтил)-1,2,3-тиадиазола **3** и 3 мл (27.05 ммоль) бромистого бензила в 6.0 мл ТГФ. После отгонки хлороформа, остаток бромистого бензила отгоняли под вакуумом. Остаток кристаллизовали из этанола. Выход 1.03 г (85%), желтые кристаллы, т. пл. 63–64°C, R_f 0.46. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2156 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 4.12 с (2H, CH_2), 7.34–7.42 м (5H, Ar), 7.47–7.52 м (4H, Ar), 7.58–7.60 м (1H, Ar), 7.79–7.85 м (2H, Ar), 8.04–8.06 м (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_c , м. д.: 40.61 (CH_2), 83.78 ($\equiv\text{C}-\text{S}$), 92.72 ($\text{C}\equiv$), 121.03, 125.18, 126.27, 126.37, 126.68, 127.65, 127.84, 128.17, 128.42, 128.54, 128.71, 129.23, 130.22, 133.11, 133.27, 135.73 (Ar). Масс-

спектр (HRMS), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 297.0708 $[M + \text{Na}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{S}$: 297.0714).

Этил-2-[2-(1-нафтил)-1-этинилсульфанил]-ацетат (6в) получали аналогично из 1.2 г (10.71 ммоль) *трет*-бутилата калия в 8 мл свежеперегнанного ТГФ, 0.4 г (9 ммоль) 4-(1-нафтил)-1,2,3-тиадиазола **3** и 1.5 мл (13.52 ммоль) этилового эфира бромуксусной кислоты в 10 мл ТГФ. Выход 0.44 г (86 %), коричневое масло, R_f 0.65. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2119 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1720 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.32 т (3H, CH_3 , $J = 7.2$ Гц), 3.67 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 4.24 к (2H, CH_2CH_3 , $J = 7.2$ Гц), 7.40–7.42 м (1H, Ar), 7.51–7.60 м (2H, Ar), 7.65–7.67 м (1H, Ar), 7.82–7.86 м (2H, Ar), 8.29–8.31 м (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_c , м. д.: 14.10 (CH_3), 37.92 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 61.98 (CH_2CH_3), 83.78 ($\equiv\text{C}-\text{S}$), 92.72 ($\text{C}\equiv$), 120.60, 125.18, 126.12, 126.47, 126.85, 128.28, 128.91, 130.497, 133.13, 133.33 (Ar), 168.39 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 271.0787 $[M + \text{H}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$: 271.0793).

(*Z,E*)-2-(1-Нафтил)-1-этинил-1-пропенилсульфид (9) получали аналогично из 1.2 г (10.71 ммоль) *трет*-бутилата калия в 8 мл свежеперегнанного ТГФ, 0.4 г (9 ммоль) 4-(1-нафтил)-1,2,3-тиадиазола **3** и 1 мл (11.55 ммоль) бромистого аллила в 10 мл ТГФ. Выход 0.28 г (66 %), коричневое масло, R_f 0.73. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1621 ($\text{C}=\text{C}$), 2151 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.85 д. д (3H, *E*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$, $J = 6.8$, 1.6 Гц), 1.89 д. д (3H, *Z*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$, $J = 6.4$, 1.6 Гц), 5.90 д. к (1H, *E*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$, $J = 7.2$ Гц), 6.02 д. к (1H, *E*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$, $J = 14.4$ Гц), 6.12 д. к (1H, *Z*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$, $J = 6.8$ Гц), 6.27 д. к (1H, *Z*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$, $J = 8.8$ Гц), 7.42–7.47 м (1H, Ar), 7.55–7.63 м (2H, Ar), 7.68–7.73 м (1H, Ar), 7.83–7.89 м (2H, Ar), 8.29–8.31 м (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_c , м. д.: 18.22 (CH_3), 82.27 ($\equiv\text{C}-\text{S}$), 91.26 ($\text{C}\equiv$), 118.3 (*E*- $\text{SCH}=\text{CH}$), 120.74 (*E*- $\text{SC}=\text{CH}$), 120.81 (*Z*- $\text{SC}=\text{CH}$), 125.23 (*Z*- $\text{SCH}=\text{CH}$), 126.14, 126.17, 126.47, 126.50, 126.84, 126.90, 127.66, 128.21, 128.32, 128.75, 128.93, 130.39, 130.63, 133.18, 133.34 (Ar). Масс-спектр (HRMS), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 225.1588 $[M + \text{H}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{S}$: 225.0738).

Температуры плавления измерены на приборе Voetius. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker Avance III HD (400.13 и 100.16 МГц соответственно). Масс-спектры получены на спектрометре Finnigan INCOS 50 (прямой ввод образца, температура ионизационной камеры – 200°C, энергия ионизирующих

электронов – 70 эВ). Масс-спектры высокого разрешения (HRMS-ESI) зарегистрированы на приборе Micromass 70-VSE с электроспрей-ионизацией электронов. ИК спектры снимали на Фурье-спектрометре Shimadzu IRTracer 100 с приставкой НПВО Specas с алмазным окошком. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (этилацетат–гексан, 1:4), проявление УФ светом и парами иода. Все растворители, использованные в работе, очищены и абсолютированы по стандартным методикам.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России в рамках государственного задания (проект № 4.5554.2017/8.9) с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feldman K.S., Ruckle R.E., Ensel S.N., Weinreb P.H. // *Tetrahedron Lett.* 1992. Vol. 33. N 47. P. 7101. doi 10.1016/50040-4039(00)60846-8
2. Ni Z., Wang S., Mao H., Pan Y. // *Tetrahedron Lett.* 2012. Vol. 53. N 30. P. 3907. doi 10.1016/j.tetlet.2012.05.072
3. Brachet E., Brion J.-D., Alami M., Messaoudi S. // *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19. N 45. P. 15276. doi 10.1002/chem.201302999
4. Zhu S.-Q., Xu X.-H., Qing F.-L. // *Eur J. Org. Chem.* 2014. N 21. P. 4453. doi 10.1002/ejoc.201402533
5. Chem C., Chu L., Quing F.-L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. N 30. P. 12454. doi 10.1021/ja305801m
6. Ихлев М., Петров М.Л., Певзнер Л.М. // *ЖОХ.* 2016. Т. 86. № 7. С. 1219; Yekhlef M., Petrov M.L., Pevzner L.M. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 7. P. 1762. doi 10.1134/S1070363216070379
7. Petrov M.L., Belyakov A.V. // *Tetrahedron Lett.* 2003. Vol. 44. N 3. P. 599. doi 10.1016/S0040-4039(02)02576-5
8. Sukhai R.S. Brandsma L. // *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 1979. Vol. 98. N 2. P. 55. doi 10.1002/recl.19790980207
9. Schaumann E., Grabley F.-F. // *Lieb. Ann. Chem.* 1979. N 11. P. 1746. doi 10.1002/jlac.197919791113

Synthesis of 1-Naphthylacetylene Sulfides from 4-(1-Naphthyl)-1,2,3-Thiadiazole

M. Yekhlef^a, M. L. Petrov^b, *, L. M. Pevzner^b, and E. K. Aleksandrova^b

^a University of Jijel, Jijel, Algeria

^b St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia
*e-mail: mlpetrov@lti-gti.ru

Received February 28, 2019; revised February 28, 2019; accepted March 4, 2019

4-(1-Naphthyl)-1,2,3-thiadiazole under the action of potassium *tert*-butylate easily decomposes with the release of nitrogen and the formation of potassium 2-(1-naphthyl)ethynylthiolate. Upon further treatment of the reaction mixture with an excess of alkyl halide, the corresponding alkyl 2-(1-naphthyl)-1-ethynylsulfides were obtained. In the case of the reaction with allyl bromide, the resulting sulfide underwent rearrangement. However, a mixture of *Z*- and *E*-isomers of 2-(1-naphthyl)-1-ethynyl-1-propenylsulfide was produced as the product of allylic rearrangement instead of the expected product of the thio-Claisen rearrangement.

Keywords: naphthalene, 1,2,3-thiadiazole, acetylene sulfides, alkylation, rearrangement