ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 55, № 11, с. 1789–1791

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.379 + 547.1′123

СИНТЕЗ ВЫСОКОНЕНАСЫЩЕННЫХ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ 1,4-ДИХЛОРБУТ-2-ИНА И ПРОПАНДИТИОЛЯТА

© 2019 г. В. С. Никонова, В. А. Грабельных*, Н. В. Руссавская, А. И. Албанов, И. Б. Розенцвейг, Н. А. Корчевин

ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», 664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского 1
**e-mail: venk@irioch.irk.ru*

Поступила в редакцию 15 мая 2019 г.
После доработки 09 сентября 2019 г.
Принята к публикации 10 сентября 2019 г.

Впервые осуществлена реакция 1,4-дихлорбут-2-ина-1 с 1,3-пропандитиолятом. Получена смесь 2-х основных продуктов – циклического (2-винил-1,4-дитиепан-2-ена) и линейного (5,10-дитиатридец-1,12-диин-3,10-диена), с выходом 30 и 15% соответственно.

Ключевые слова: 1,4-дихлорбут-2-ин-1, ненасыщенные сероорганические соединения, 1,3-пропандитиолят.

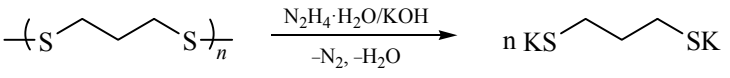
DOI: 10.1134/S0514749219110181

Ненасыщенные сероорганические соединения являются важными синтонами в органическом синтезе [1], поэтому их получение является одной из приоритетных задач современной органической химии. Синтез ненасыщенных сероорганических структур часто базируется на реакциях ненасыщенных электрофилов с серосодержащими нуклеофилами. Одним из применяемых ненасыщенных электрофилов является 1,4-дихлорбут-2-ин **1**, для которого при осуществлении реакций с халькогенсодержащими нуклеофилами показано образование высоконенасыщенных структур – ожидаемых производных 1,4-бис(органилхалькогенил)бут-2-инов, а также 1-органилхалькогенилбут-1-ен-3-инов и 4-органилхалькогенилбут-1-ен-3-инов [2]. Бифункциональные нуклеофильные реагенты, к которым относится 1,3-пропандитиолят **2**, в реакциях с ненасыщенными электрофилами могут давать 2 типа продуктов – циклического и линейного строения [3]. Для синтеза высоконенасыщенных серосодержащих продуктов нами впервые осуществлена реакция дихлорбутина **1** с пропандитиолятом **2** в системе гидразингидрат – KOH. Основно-восстановительная система $N_2H_4{\cdot}H_2O$ – KOH использована для генерирования пропандитиолята **2** из легко получаемого и удобного в обращении поли(триметилен-1,3-дисульфида) (схема 1) [3].

Без выделения из водно-гидразиновой реакционной среды пропандитиолят **2** был введен во взаимодействие с 1,4-дихлорбут-2-ином **1**, в результате чего получена смесь 2-х основных продуктов – циклического (2-винил-1,4-дитиепан-2-ена **3**) и линейного (5,10-дитиатридец-1,12-диин-3,10-диена **4**) (схема 2). При температуре реакции 25–35°C выход соединения **3** составляет 30% на дихлорбутин, вступивший в реакцию, выход линейного продукта **4** – 15% (выходы рассчитаны по данным спектров ЯМР ^{1}H). Полученные соединения **3** и **4** охарактеризованы в смеси с использованием методов ИК, ЯМР спектроскопии (включая двумерные гетероядерные корреляционные методики HMBC и HSQC) и хроматомасс-спектрометрии.

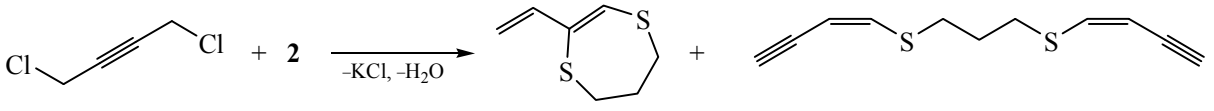
Получение соединений 3 и 4 (*общая методика*). В раствор, содержащий 7.9 г (0.14 моль) KOH и 35 мл гидразингидрата, при 50°C прибавляли 3.0 г (0.028 моль, в расчете на элемен-

Схема 1.



2

Схема 2.



1 **3** **4**

тарное звено) поли(триметилендисульфида). Реакционную смесь перемешивали 3 ч при 85–90°C, охлаждали до 25°C. К полученному раствору добавляли по каплям 3.4 г (0.028 моль) 1,4-дихлорбутина **1**. Смесь перемешивали 4.5 ч при 25–35°C и далее при 25°C экстрагировали CH_2Cl_2 (3×30 мл), экстракт сушили $MgSO_4$. После удаления растворителя получено 2.2 г остатка, содержащего 2 основных продукта **3** и **4**. Попытка вакуумной разгонки (остаточное давление 1 мм рт.ст.) привела к быстрому осмолению смеси.

2-Винил-1,4-дитиепан-2-ен (3). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 2.16 квинтет (2H, CCH_2C, ^3J 6.1 Гц), 3.43 т, 3.45 т (2H, SCH_2, ^3J 6.1 Гц), 4.98 д (1H, *Z*-CH_2=, ^3J 10.6 Гц), 5.32 д (1H, *E*-CH_2=, ^3J 17.0 Гц), 6.07 с (1H, =CHS), 6.29 д.д (1H, CH_2=C$\underline{H}$, ^3J_Z 10.6, ^3J_E 17.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 30.92 (C$\underline{C}H_2$C), 31.13; 31.45 (SCH_2), 112.45 ($\underline{C}H_2$=CH), 123.06 (=CHS), 133.91 (SCH=$\underline{C}$), 137.66 ($\underline{C}$H=CH_2). Масс-спектр: *m/z* ($I_{отн}$, %) 158 $[M]^+$ (100), 129 (20), 106 (25), 97 (15). $C_7H_{10}S_2$. Вычислено, %: *M* 158.276.

5,10-Дитиатридец-1,12-диин-3,10-диен (4). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 2.00 квинтет (2H, CCH_2C, ^3J 7.0 Гц), 2.91 т (4H, SCH_2, ^3J 7.0 Гц), 3.38 д (1H, CH≡, ^4J 2.3 Гц), 5.50 д.д (=CHC≡, ^3J 10.1 Гц, ^4J 2.3 Гц), 6.54 д (1H, SCH=, ^3J 10.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 30.71 (C$\underline{C}H_2$C), 31.90 (SCH_2), 79.91 (–C≡), 85.30 (CH≡), 104.55 (=$\underline{C}$–C≡), 141,34 (SCH=). На хроматомасс-спектре не выявлен.

ИК спектр смеси, ν, см$^{-1}$: 3283 (≡CH), 3033 (=CH), 2850, 2922 (–CH_2–), 2090 (C≡C), 1607 (C=C), 1562 (C=C).

ИК спектры полученных веществ снимали на спектрометре Bruker IFS-25 (Германия) в тонком слое. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker DPX-400 (Германия) с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц, растворитель $CDCl_3$, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектр получен на хроматомасс-спектрометре Shimadzu-QP5050A (Япония), колонка SPB-5 (60000×0.25 мм), газ-носитель – гелий.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perin G., Lenardao E.J., Jacob R.G., Panatiere R.B. *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 1277. doi 10.1021/cr8004394
2. Леванова Е.П., Вахрина В.С., Грабельных В.А., Розенцвейг И.Б., Руссавская Н.В., Албанов А.И., Клыба Л.В., Корчевин Н.А. *Изв. АН. Сер. хим*. **2015**, *64*, 2083. [Levanova E.P., Vahrina V.S., Grabel'nykh V.A., Rozentsveig I.B., Russavskaya N.V., Albanov A.I., Klyba L.V., Korchevin N.A. *Russ. Chem. Bull*. **2015**, *64*, 2083.] doi 10.1007/s11172-015-1121-1
3. Levanova E.P., Grabel'nykh 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. doi 10.1080/17415993.2013.849704

Synthesis of Highly Unsaturated Organic Sulfur Compounds from 1,4-Dichlorobut-2-yne and Propaneditiolate

V. S. Nikonova, V. A. Grabel'nykh*, N. V. Russavskaya, A. I. Albanov, I. B. Rozentsveig, and N. A. Korchevin

Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 664033, Russia, Irkutsk, ul. Favorskogo 1
**e-mail: venk@irioch.irk.ru*

Received May 15, 2019; revised September 9, 2019; accepted September 10, 2019

The reaction of 1,4-dichlorobut-2-yne-1 with 1,3-propanedithiolate was carried out for the first time. A mixture of cyclic (2-vinyl-1,4-dithiepan-2-ene) and linear (5,10-dithiatridec-1,12-diyn-3,10-diene) products was synthesized, with 30, and 15% yield respectively.

Keywords: 1,4-dichlorobut-2-yne, unsaturated organosulfur compounds, 1,3-propanedithiolate