

Ю. Вишневская, Э. Абеле*, Э. Лукевиц

**НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА
БЕНЗОЛ- И ФЕНИЛМЕТАНСУЛЬФОНИЛМЕТИЛ[1,3]ДИТИОЛАНОВ
И -[1,3]ДИТИАНОВ**

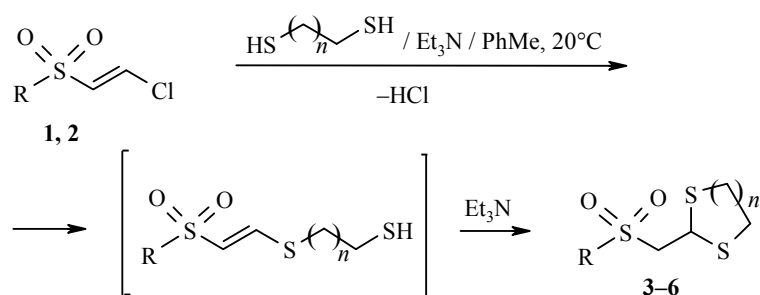
Реакции (*E*)-хлорвинилсульфонов с 1,2-этандитиолом или 1,3-пропандитиолом в присутствии триэтиламина в толуоле при 80 °С приводят к селективному образованию производных 1,3-дитиоланов и 1,3-дитианов с выходами до 49%.

Ключевые слова: 1,3-дитианы, 1,3-дитиоланы, (*E*)-2-хлорвинилсульфоны, присоединение.

1,3-Дитиоланы [1; 2, с. 329] и 1,3-дитианы [1; 2, с. 724; 3] привлекают внимание как важный класс гетероциклических соединений, широко используемых в органическом синтезе. 1,3-Дитиолановый и 1,3-дитиановый циклы применяются также в качестве защитных групп карбонильных соединений [2, 4]. Кроме того, в литературе имеются сведения об инсектицидной активности производных 1,3-дитиолана [5] и 1,3-дитиана [6]. Производные 1,3-дитиана испытаны также в качестве агентов, действующих на центральную нервную систему [7].

В литературе имеется информация только о двух статьях, посвящённых синтезу арилсульфонилметил[1,3]дитиоланов и арилсульфонилметил[1,3]дитианов и их производных. Основным методом синтеза 2-бензолсульфонилметил[1,3]дитиолана основан на взаимодействии (*Z*)-1,2-бис-(фенилсульфонил)этилена с 1,2-этандитиолом в присутствии NaH в тетрагидрофуране [8]. Соединения этого типа получали также реакцией соответствующих арилсульфонилацетиленов с 1,2-этандитиолом или 1,2-бензолдитиолом в системе NaH–ТГФ [8, 9]. Однако синтез арилсульфонилацетиленов во многих случаях весьма сложен, а в синтезе арилсульфонилметил[1,3]дитиоланов необходимо применение огнеопасного гидрида натрия. Поэтому нашей целью было разработать простой и удобный метод синтеза бензол- и фенилметансульфонилметил[1,3]дитиоланов и -[1,3]дитианов.

Нами разработан новый метод синтеза 1,3-дитиоланов и 1,3-дитианов **3–6** в системе 1,2-этандитиол(или 1,3-пропандитиол)–Et₃N–толуол при 80 °С. Продукты реакций выделены колоночной хроматографией с выходами 17–49% (экспериментальная часть).



1,3,4 R = Ph; 2,5,6 R = PhCH₂; 3,5 n = 1, 4,6 n = 2

Механизм реакции включает взаимодействие соединений **1** или **2** с дитиолами с образованием интермедиатов, которые в присутствии основания присоединяются к активированной связи C=C с образованием соединений **3–6**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на приборе Varian Mercury-200 (200 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.). Масс-спектры получены на приборе GC-MS HP 6890 (70 эВ). Контроль за ходом реакций осуществлялся на пластинках Silufol-254. В работе использованы 1,2-этандитиол или 1,3-пропандитиол (Acros) без дополнительной очистки.

(*E*)-2-Хлорвинилсульфоны **1, 2** получены по методике [10].

Синтез 1,3-дитиоланов 3, 5 и 1,3-дитианов 4, 6 нуклеофильным присоединением 1,2-этандитиола или 1,3-пропандитиола к 2-хлорвинилсульфонам 1, 2 (общая методика). К раствору 1 ммоль (*E*)-2-хлорвинилсульфона **1** или **2** и 0.25 г (2 ммоль) триэтиламина в 2 мл сухого толуола добавляют 1 ммоль 1,2-этандитиола или 1,3-пропандитиола. Смесь перемешивают при 80 °С в течение 72 ч, отфильтровывают через тонкий слой силикагеля и упаривают толуол на ротационном испарителе. Продукты **3–6** выделяют методом колоночной хроматографии (элюент толуол–EtOAc, 2:1) в виде жёлтых жидкостей и идентифицируют методами ЯМР ¹H и масс-спектрологии. Чистота полученных соединений, по данным газовой хроматографии, составляет более 95%.

2-Бензолсульфонилметил[1,3]дитиолан (3). Выход 31%. *R_f* 0.50. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.72–2.79 (4H, м, CH₂CH₂); 3.59 (2H, д, *J* = 8.0, CH₂); 4.78 (1H, т, *J* = 8.0, SCH); 7.54–7.72 (3H, м, H-3,4,5); 7.91–7.95 (2H, м, H-2,6). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 141 [M–CH₂(дитиолан)]⁺ (5), 118 [M–SO₂Ph]⁺ (100), 105 (12), 91 (45), 77 (78), 59 (32), 51 (48), 45 (44). Найдено, %: C 45.61; H 4.63. C₁₀H₁₂O₂S₃. Вычислено, %: C 46.12; H 4.64.

2-Бензолсульфонилметил[1,3]дитиан (4). Выход 49%. *R_f* 0.37. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.80–2.12 (2H, м, CH₂CH₂CH₂); 2.52–2.95 (4H, м, SCH₂); 3.51 (2H, д, *J* = 6.0, CH₂); 4.48 (1H, т, *J* = 8.0, SCH); 7.18–7.28 (1H, м, H-4); 7.52–7.67 (2H, м, H-3,5); 7.93–7.97 (2H, м, H-2,6). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 274 [M]⁺ (3), 132 (100), 105 (13), 91 (31), 77 (80), 59 (29), 45 (44). Найдено, %: C 48.40; H 4.88. C₁₁H₁₄O₂S₃. Вычислено, %: C 48.14; H 5.14.

2-Фенилметансульфонилметил[1,3]дитиолан (5). Выход 25%. *R_f* 0.53. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.96–3.07 (4H, м, CH₂CH₂); 3.42 (2H, д, *J* = 8.0,

CH₂); 4.17 (2H, с, PhCH₂); 4.56 (1H, т, $J = 8.0$, CH); 7.25–7.40 (5H, м, C₆H₅). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 274 [M]⁺ (<1), 118 [M – SO₂CH₂Ph]⁺ (100), 91 (97), 65 (13). Найдено, %: С 48.16; Н 5.11. С₁₁Н₁₄О₂С₃. Вычислено, %: С 48.14; Н 5.14.

2-Фенилметансульфонилметил[1,3]дитиан (6). Выход 17%. R_f 0.5. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.80–2.04 (2H, м, CH₂CH₂CH₂); 2.75–3.04 (4H, м, SCH₂); 3.25 (2H, д, $J = 6.0$, O₂SCH₂CH); 4.43 (2H, с, PhCH₂); 4.54 (1H, т, $J = 6.0$, CH); 7.35–7.45 (5H, м, C₆H₅). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 288 [M]⁺ (<1), 132 (100), 91 (90), 73 (13), 65 (22), 45 (22). Найдено, %: С 48.31; Н 5.00. С₁₂Н₁₆О₂С₃. Вычислено, %: С 49.97; Н 5.59.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. Л. Рахманкулов, В. В. Зорин, Ф. Н. Латыпова, С. С. Злотский, Р. А. Карханов, *Успехи химии*, **52**, 619 (1983).
2. T. W. Green, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley-Intersci., New York, 1999.
3. M. Yus, C. Najera, F. Foubelo, *Tetrahedron*, **59**, 6147 (2003).
4. K. Tanemura, H. Dohya, M. Imamura, T. Suzuki, T. Horiguchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 453 (1996).
5. H. Uneme, H. Mitsudera, J. Yamada, T. Komikado, Y. Kono, Y. Manabe, M. Numata, *Biosci. Biotechn. Biochem.*, **56**, 1293 (1992).
6. H. Mitsudera, K. Konishi, *J. Pest. Sci.*, **16**, 387 (1991).
7. I. Kapfer, J. E. Hawkinson, J. E. Casida, M. P. Goeldner, *J. Med. Chem.*, **37**, 133 (1994).
8. S. Cossu, O. De Lucchi, F. Fabris, R. Ballini, G. Bosica, *Synthesis*, 1481 (1996).
9. R. Medel, J. Plumet, *Synthesis*, 1339 (2006).
10. E. Ābele, J. Višņevska, *Latv. ķīm. žurn.*, 263 (2008).

Латвийский институт органического синтеза,
Рига LV-1006, Латвия
e-mail: abele@osi.lv

Поступило 08.12.2009
После доработки 19.04.2010