

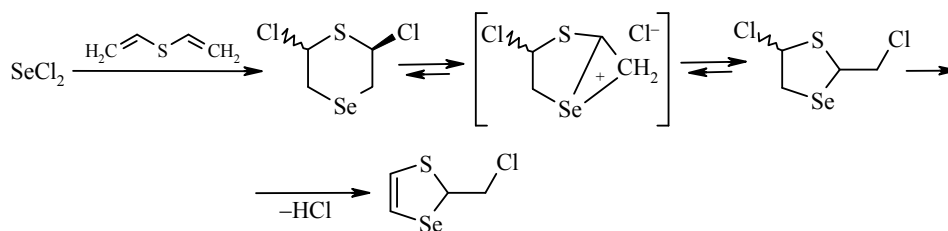
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

СИНТЕЗ 2,6-ДИХЛОР-1,4-ДИТИАНА.
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ХАЛЬКОГЕНА НА УСТОЙЧИВОСТЬ
2,6-ДИХЛОР-1,4-ТИАХАЛЬКОГЕНАНОВ

Ключевые слова: дивинилсульфид, 1,4-дитиан, дихлорид серы, анхимерный эффект.

В литературе описаны два из трёх возможных структурных изомеров дихлорзамещённого 1,4-дитиана: 2,3-дихлор-1,4-дитиан [1] и 2,5-дихлор-1,4-дитиан [1, 2]. Сведения о 2,6-дихлор-1,4-дитиане и других 2,6-замещённых 1,4-дитианах отсутствуют. Из замещённых аналогов известен 3,5-дихлор-2,2,6,6-тетраметил-1,4-дитиан [3].

Ранее нами изучена реакция электрофильного присоединения дихлорида селена к дивинилсульфиду (ДВС) при температуре $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в хлороформе [4, 5] или при комнатной температуре в четырёххлористом углероде [5, 6], приводящая с выходом, близким к количественному, к селенистому аналогу – 2,6-дихлор-1,4-тиаселенану (два диастереомера). Последний в растворе хлороформа при комнатной температуре претерпевает самопроизвольную перегруппировку в пятичленный 5-хлор-2-хлорметил-1,3-тиаселенолан (два диастереомера) с последующим самопроизвольным дегидрохлорированием и образованием эндоциклической двойной связи. Лёгкость перегруппировки 2,6-дихлор-1,4-тиаселенана в 5-хлор-2-хлорметил-1,3-тиаселенолан является в основном следствием вклада анхимерного эффекта атома селена [5, 6].



Взаимодействие дивинилсульфида с дихлоридом селена, полученным *in situ* реакцией селена с сульфурилхлоридом в хлороформе, при комнатной температуре также приводит к 2-хлорметил-1,3-тиаселенолу (выход 30%) [7].

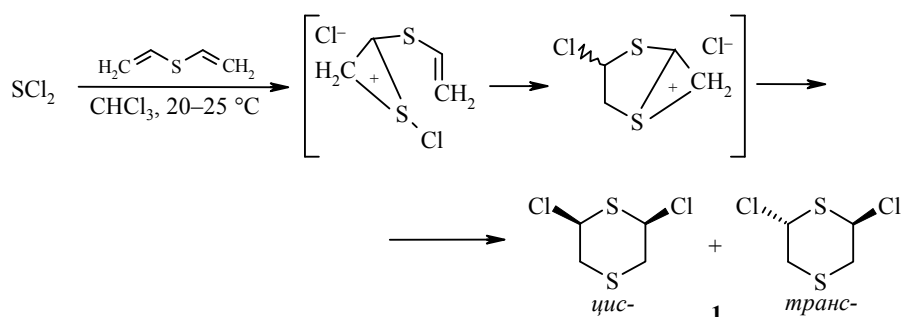
Целью настоящей работы было изучение влияния природы атома халькогена в электрофильном реагенте на направление реакции электрофильного присоединения к ДВС и стабильность образующегося гетероцикла. Мы осуществили неизвестную ранее реакцию дихлорида серы с ДВС при эквимольном соотношении реагентов при комнатной температуре в хлороформе, которая приводит к новому соединению – 2,6-дихлор-1,4-дитиану (**1**) с выходом 87%. Гетероцикл **1** образуется в виде смеси двух диастереомеров в соотношении от 1:1 до 1:2

в зависимости от условий реакции. Однако близкие значения КССВ не позволяют однозначно отнести сигналы к конкретному (*цис*- или *транс*-) изомеру.

Реакция в неполярных растворителях при пониженных температурах идёт либо неселективно (CCl_4 , 0°C), либо с низким выходом (гексан, -25°C , выход 30%).

Структура дитиана **1** доказана с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , а также хромато-масс-спектрометрии. Состав подтверждён данными элементного анализа. В спектрах ЯМР ^1H наблюдается резонанс двух различных CHCl -групп, интегральная интенсивность которых позволяет установить соотношение диастереомеров. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сделано с помощью двумерных методик COSY и ^{13}C - ^1H HSQC.

Реакцию можно представить как региоселективное электрофильное присоединение дихлорида серы по одной двойной связи с последующим внутримолекулярным присоединением промежуточного органилсульфанилхлорида. В обоих случаях реакция протекает по правилу Марковникова.



В отличие от 2,6-дихлор-1,4-тиаселенана, дитиан **1** стабилен даже при кипячении в хлороформе. Эти результаты хорошо согласуются с фактом значительного увеличения анхимерного эффекта халькогена при переходе от атома серы к атому селена. Установлено, что эффект анхимерного содействия атома селена более чем на порядок превосходит эффект атома серы [8].

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker DPX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС. Масс-спектр записан на приборе Shimadzu GCMS-Q5050A, метод ионизации – ЭУ (70 эВ). Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе THERMO Flash EA1112. Температура плавления определена на приборе Polytherm A.

Дивинилсульфид получен реакцией ацетилен с сульфидом натрия в ДМСО в присутствии воды [9, 10].

2,6-Дихлор-1,4-дитиан (1). Раствор 1.412 г (16.4 ммоль) дивинилсульфида в 10 мл CHCl_3 и раствор 1.688 г (16.4 ммоль) свежеперегнанного SCl_2 в 10 мл CHCl_3 одновременно из двух капельных воронок добавляют по каплям в колбу к 25 мл CHCl_3 при перемешивании. Полученный гомогенный раствор перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре. Растворитель удаляют в вакууме. Получают 2.700 г (87%) тёмного масла. Перекристаллизацией из гексана получают белое кристаллическое вещество, быстро оплывающее на воздухе. Т. пл. $79-81^\circ\text{C}$. Стабильность 2,6-дихлор-1,4-дитиана проверена кипячением в растворе CHCl_3 в течение 8 ч, контроль с помощью спектров ЯМР ^1H . Мажорный диастереомер. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.42 (2H, д, д, $^3J = 2.4$, $^3J = 7.3$, CHCl); 3.38 (2H, д, д, $^3J = 2.4$, $^2J = 13.9$) и 3.04 (1H, д, д, $^3J = 7.3$, $^2J = 13.9$, CH_2S). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 37.5 (CH_2S); 58.5 (CHCl). Минорный диастереомер. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 5.12 (2H, д, д,

$^3J = 3.0$, $^3J = 10.2$, CHCl); 3.12 (2H, д. д., $^3J = 3.0$, $^2J = 13.6$) и 3.03 (2H, д. д., $^3J = 10.2$, $^2J = 13.6$, CH_2S). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 36.8 (CH_2S); 57.5 (CHCl). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 152 [$\text{M}-\text{HCl}$] $^+$ (29), 117 [$\text{C}_4\text{H}_5\text{S}_2$] $^+$ (78), 58 [$\text{C}_2\text{H}_2\text{S}$] $^+$ (36), 45 [CHS] $^+$ (100). Найдено, %: С 25.06; Н 3.22; Cl 37.34; S 34.29. $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 25.40; Н 3.20; Cl 37.49; S 33.91.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (проект 8.16) и проекта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 10-03-00543).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. T. Kalf, C. Romers, *Acta Crystallogr.*, **18**, 164 (1965).
2. H. T. Kalf, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **85**, 637 (1964).
3. M. Mühlstädt, P. Schneider, D. Martinetz, *J. Prakt. Chem.*, **315**, 929 (1973).
4. С. В. Амосова, М. В. Пензик, А. И. Албанов, В. А. Потапов, *Журн. орган. химии*, **45**, 1278 (2009).
5. S. V. Amosova, M. V. Penzik, A. I. Albanov, V. A. Potapov, *J. Organomet. Chem.*, **694**, 3369 (2009).
6. V. A. Potapov, V. A. Shagun, M. V. Penzik, S. V. Amosova, *J. Organomet. Chem.*, **695**, 1603 (2010).
7. С. В. Амосова, М. В. Пензик, В. А. Потапов, А. И. Албанов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1298 (2008).
8. A. A. Accurso, S.-H. Cho, A. Amin, V. A. Potapov, S. V. Amosova, M. G. Finn, *J. Org. Chem.* **76**, 4392 (2011).
9. В. А. Трофимов, S. V. Amosova, *Sulfur Rep.*, **3**, 323 (1984).
10. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, *Дивинилсульфид и его производные*, Наука, Новосибирск, 1983, с. 10.

С. В. Амосова*, М. В. Пензик, В. А. Потапов, А. И. Албанов

*Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия
e-mail: amosova@iirioch.irk.ru*

Поступило 30.03.2012