

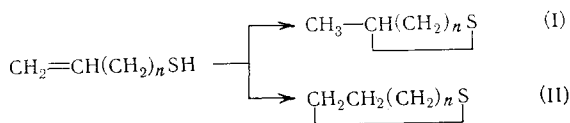
УДК 547.367+547.732+547.818

ХИМИЯ

Р. Г. ПЕТРОВА, В. В. СЛЕПУШКИН, член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

**ГОМОЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ТИОЛОВ,
СОДЕРЖАЩИХ α , α -ДИХЛОРВИНИЛЬНУЮ ГРУППУ**

Межмолекулярное присоединение тиолов к непредельным соединениям широко изучено. Что касается внутримолекулярного свободнорадикального присоединения тиольной группы по двойной связи той же молекулы, то оно изучено мало. Возможность радикальной циклизации непредельных тиолов с конечной винильной группой с образованием циклических сульфидов указана в работах (¹, ²) и более подробно изучена (³) на тиолах строения $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ (где $n = 2, 3, 4$). Было показано, что циклизация бутен-1-тиола-4 ($n = 2$) идет с образованием лишь тиациклопентана (II, $n = 2$), а циклизация пентен-1-тиола-5 и гексен-1-тиола-6 приводит к смеси циклических сульфидов I и II ($n = 3, 4$).



Внутримолекулярное гомолитическое присоединение тиольной группы по хлорсодержащим двойным связям не описано, а межмолекулярное присоединение тиолов описано на примере 1,1,3-трихлорпропена (⁴).

В настоящей работе исследована гомолитическая циклизация непредельных тиолов строения $\text{CCl}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$. Эта реакция представляет интерес как с точки зрения изучения ориентации присоединения, легкости циклизации и решения других общих вопросов, так и с препаративной стороны для синтеза гетероциклических соединений. Исходные непредельные тиолы — сравнительно доступные вещества. В качестве примеров нами взяты 1,1-дихлорпентен-1-тиол-5 и 1,1-дихлоргексен-1-тиол-6, которые были получены соответственно из хлористого 1,1-дихлорпентен-1-илизотиурония-5 и 1,1-дихлоргексен-1-тиолацетата-6. Циклизация указанных тиолов проводилась в различных условиях при действии перекисей, у.-ф. освещения, в присутствии карбониллов железа, а также в отсутствие каких-либо добавок.

Оказалось, что циклизация 1,1-дихлорпентен-1-тиола-5 и 1,1-дихлоргексен-1-тиола-6 при у.-ф. освещении (в среде хлорбензола, гексана или без растворителя) протекает легко в мягких условиях (при 60—70°) и приводит к α -дихлорметилтиациклопентану и α -дихлорметилтиациклогексану соответственно с хорошими выходами. Эта циклизация инициируется также перекисями, но при этом необходима более высокая температура. Так, при проведении циклизации 1,1-дихлорпентен-1-тиола-5 при 60° в присутствии дициклогексилпероксидикарбоната выход α -дихлорметилтиациклопентана составил лишь 17% от теоретического, а при 130° в присутствии перекиси трет.-бутила выход составлял 87% от теоретического (табл. 1, опыт № 1). В опыте, проведенном при 130° без перекиси, выход оставался низким — 18% от теоретического (табл. 1, № 2). Образование шестичленного циклического сульфида идет несколько труднее, чем пятичленного

циклического сульфида (ср. табл. 1, №№ 1 и 4). Иницирование реакции небольшими добавками перекисей указывает на свободнорадикальный цепной характер циклизации. Другим подтверждением радикального характера реакции является ингибирование ее карбонилами железа. О роли карбониллов железа как ингибиторов радикальных реакций тиолов см. (5). Сравнение данных опытов №№ 2, 3, 5 и 6 табл. 1 показывает, что пентакарбонил железа полностью подавляет циклизацию тиолов. Нами было также обнаружено, что карбонилы железа значительно замедляют циклизацию, иницируемую у.-ф. освещением.

Т а б л и ц а 1

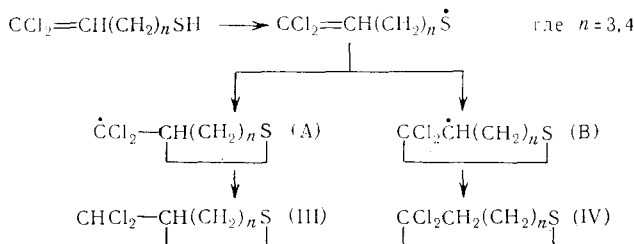
Гомолитическая циклизация непредельных тиолов (V)
 $\text{CCl}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SH} \rightarrow \text{CHCl}_2 - \text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{S}$, где $n = 3, 4$,

(V) (III)
 при 130° в токе аргона; растворитель ClC_6H_5

№ опыта	Добавка, мол. %	Выход III, $n = 3$, % от теоретическ.	№ опыта	Добавка, мол. %	Выход III $n = 4$, % от теоретическ.
1	$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2$, 25	87	4	$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2$, 25	55
2	Нет	18	5	Нет	16
3	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, 5	0	6	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, 5	0

П р и м е ч а н и е. Опыты №№ 1–3 проведены с тиолом V, $n = 3$ (94% V + 6% III) в течение 6 час., а опыты №№ 4–6 с тиолом V, $n = 4$ (100% чистоты) в течение 12 час.

Рассматриваемая циклизация тиолов с дихлорвинильной группой по аналогии с данными (1–3), могла идти по двум направлениям по следующей схеме:



При взаимодействии промежуточно образующихся радикалов типа (A) или (B) с исходными тиолами могло иметь место образование циклических сульфидов типа III или IV. Однако изучение и.-к. спектров и спектров п.м.р. чистых продуктов и реакционных смесей показывает, что циклизация идет в сторону образования циклических сульфидов типа III, т. е. в случае 1,1-дихлорпентен-1-тиола-5 образуется α -дихлорметилтиациклопентан, а в случае 1,1-дихлоргексен-1-тиола-6 образуется α -дихлорметилтиациклогексан. При рассмотрении и.-к. спектров α -дихлорметилтиациклопентана были обнаружены характеристические полосы, которые используются для идентификации α -алкилзамещенных пятичленных циклических сульфидов (6) (1265 см^{-1} C—C; 1445 см^{-1} CH_2 ; 730 см^{-1} C—S). В и.-к. спектрах α -дихлорметилтиациклогексана присутствуют частоты, характерные для α -алкилзамещенных шестичленных циклических сульфидов (7) (825 и 845 см^{-1} C—C; 905 , 960 , 1015 см^{-1} CH_2 ; 670 см^{-1} C—S). Кроме того, в и.-к. спектрах обоих полученных циклических соединений есть частота, характерная для СН-колебаний в CHCl_2 -группе (8) (1218 см^{-1}) и частоты, характерные для CCl-колебаний (9) (690 и 755 см^{-1}). Спектры п.м.р. также соответствуют предложенным структурам. Однозначное течение рассматриваемых реакций объясняется, по-видимому, образованием стабиль-

ных циклических радикалов с нечетным электроном на углероде, связанном с двумя атомами хлора, по сравнению с радикалами, когда нечетный электрон находится на вторичном углероде. Возможно, оказывают влияние и пространственные факторы: экранирование центра радикальной атаки громоздкими атомами хлора, выгодность образования пяти- и шестичленных циклов.

Таким образом, радикальная циклизация тиолов с α,α -дихлорвинильной группой может быть использована, как препаративный метод синтеза α -дихлоралкилтиациклоалканов.

Анализ исходных тиолов и полученных продуктов реакций проведен методом г.ж.х. Стеклянная колонка 0,8 м, 8% силикона SE на хромосорбе W, фракция 60—80 меш, температура 90—100°, газ-носитель азот, детектирование пламенно-ионизационное.

1,1 - Циклопентен - (1) - тиол - 5. Из 25 г хлористого 1,1-дихлорпентен-1-илизотиурония-5⁽¹⁰⁾ и водного раствора бикарбоната натрия (42 г в 300 мл воды) при 100° получено 13,1 г (77% от теоретического) 1,1-дихлорпентен-1-тиола-5. Т. кип. 82°/7 мм; n_D^{20} 1,5207. Константы тиола совпали с указанными нами ранее⁽¹¹⁾.

1,1 - Дихлоргексен - 1 - тиол - 6. К 30,2 г 1,1-дихлоргексадиена-1,5 постепенно добавлены 15,2 г тиолуксусной кислоты при освещении лампой накаливания (60°) и перемешивании под аргоном. Получено 41,4 г (91% от теоретического) 1,1-дихлоргексен-1-тиолацетата-6. Т. кип. 116 (5 мм); n_D^{20} 1,5138; d_4^{20} 1,2146.

Найдено %: С 42,46; Н 5,29; Cl 31,56; S 14,00
C₈H₁₂Cl₂OS. Вычислено %: С 42,29; Н 5,28; Cl 31,27; S 14,09

MR найдено 56,25; вычислено 56,42.

Раствор 19,3 г полученного тиолацетата и спиртовой щелочи (8,9 г КОН в 175 мл СН₃ОН) оставлен стоять при комнатной температуре в течение 24 час. После подкисления уксусной кислотой спирт отогнан и остаток экстрагирован эфиром. Эфирный слой высушен над MgSO₄, растворитель отогнан и остаток перегнан в вакууме. Получено 11,3 г (72% от теоретического) 1,1-дихлоргексен-1-тиола-6. Т. кип. 76° (3 мм); n_D^{20} 1,5135; d_4^{20} 1,1880.

Найдено %: С 39,13; Н 5,49; Cl 37,90; S 17,09
C₆H₁₀Cl₂S. Вычислено %: С 38,91; Н 5,40; Cl 38,37; S 17,29

MR найдено 46,84; вычислено 46,97.

Гомолитическая циклизация 1,1-дихлорпентен-1-тиола-5. При у.-ф. освещении ртутной лампой ПРК-4 9,7 г 1,1-дихлорпентен-1-тиола-5 в токе аргона при 60° (до полного исчезновения исходного тиола по г.ж.х.) получено 8,3 г (86% от теоретического) α -дихлорметилтиациклопентана. Т. кип. 97° (7 мм); n_D^{20} 1,5446; d_4^{20} 1,3243.

Найдено %: С 35,03; Н 4,58; Cl 40,91; S 18,51
C₅H₈Cl₂S. Вычислено %: С 35,09; Н 4,71; Cl 41,44; S 18,74

MR найдено 40,80; вычислено 40,82.

Окислением α -дихлорметилтиациклопентана перекисью водорода в уксусной кислоте получен с количественным выходом сульфон. Т. пл. 95° (из спирта)

Найдено %: С 29,65; Н 4,00; Cl 34,76; S 15,97
C₅H₈Cl₂O₂S. Вычислено %: С 29,57; Н 3,94; Cl 34,98; S 15,76

Гомолитическая циклизация 1,1-дихлоргексен-1-тиола-6. Из 7,9 г 1,1-дихлоргексен-1-тиола-6, как описано выше при 70°,

получено 4,8 г (73% от теоретического) α -дихлорметилтиациклогексана. Т. кип. 103° (6 мм); n_D^{20} 1,5410; d_4^{20} 1,2873.

Найдено %: С 38,96; Н 5,26; Cl 38,83; S 17,43
C₆H₁₀Cl₂S. Вычислено %: С 38,91; Н 5,40; Cl 38,37; S 17,29

MR найдено 45,15; вычислено 45,44.

Сульфон α -дихлорметилтиациклогексана т. пл. 108° (из спирта).

Найдено %: С 32,94; Н 4,53; Cl 32,69; S 14,74
C₆H₁₀Cl₂O₂S. Вычислено %: С 33,17; Н 4,60; Cl 32,71; S 14,74

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Dyer, D. W. Osborne, J. Polymer Sci., **74**, 349 (1960). ² C. Walling, M. S. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2262 (1964). ³ J. M. Surzur, M. P. Crozet, C. Duruy, C. R., **264**, 610 (1967). ⁴ Р. Х. Фрейдлина, М. Я. Хорлина, В. Н. Кост, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1788. ⁵ И. И. Кандрор, Р. Г. Петрова и др., ДАН, **191**, 835 (1970). ⁶ Ю. К. Юрьев, Э. Г. Рязанцев, Ю. П. Егоров, Вестн. Московск. ун-в., **6**, 215 (1958). ⁷ Ю. К. Юрьев, Ю. А. Пептин, О. М. Ревенко, Нефтехимия, **1**, 163 (1961). ⁸ H. Gerding, H. G. Haring, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **74**, 841 (1955). ⁹ Р. Г. Гасанов, Оптика и спектроскопия, **23**, 543 (1967). ¹⁰ Р. Х. Фрейдлина, Б. В. Копылова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1961**, 172. ¹¹ Р. Г. Петрова, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1958**, 290.