

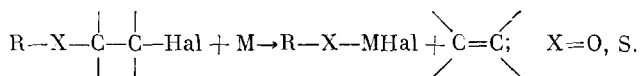
В. М. ФЕДОСЕЕВ, В. С. ЧУРИЛИН, В. И. МАЛЬКО,  
М. Н. СЕМЕНЕНКО, Я. И. ЛЫС, В. А. НИКАНОРОВ

**ПЕРЕГРУППИРОВКА β-ГАЛОГЕНСУЛЬФИДОВ В РЕАКЦИЯХ  
СО СВОБОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

(Представлено академиком О. А. Реутовым 28 V 1974)

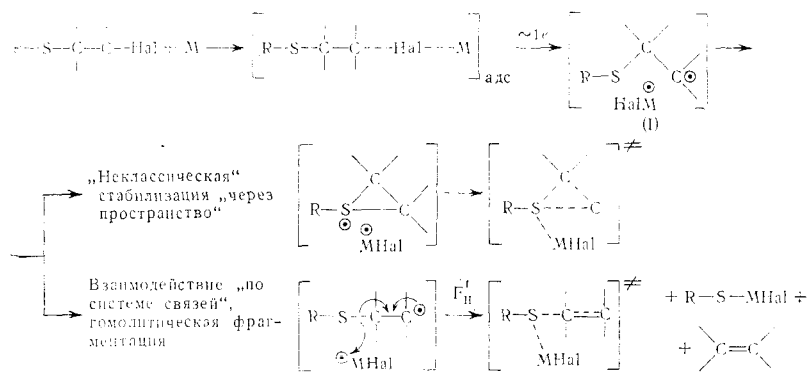
В то время как природа стабильности β-тиоалкильного иона карбеня достаточно понятна<sup>(1, 2)</sup>, характер делокализации с участием атома серы в соответствующих свободных радикалах все еще остается неясным<sup>(3)</sup>.

Мы исходим из предположения, что реакционная способность подобных промежуточных структур может существенно зависеть от способа их генерирования в реакционной системе. Представляется вероятным, что одним из подобных способов может быть реакция β-галогенсульфидов со свободными металлами. Например, известно, что иприт при обработке цинком в спирте образует этилен, аналогично ведут себя и β-галогенэфиры<sup>(4)</sup>:



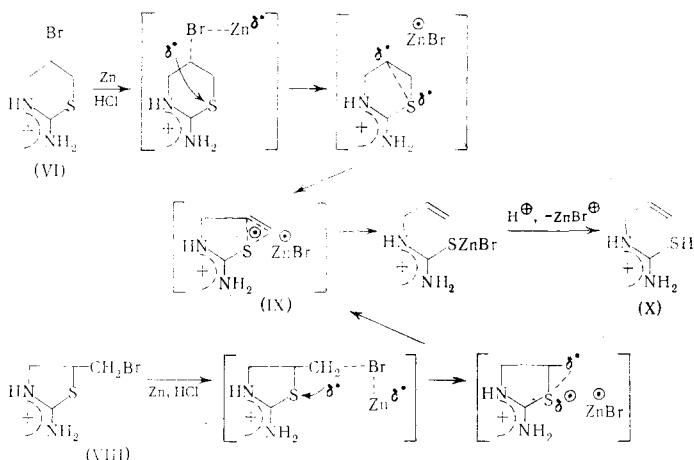
В соответствии с современными представлениями первая стадия реакции галоидных алкилов со свободными металлами определяется адсорбцией галогенида на поверхности металла и последующим актом одноэлектронного переноса на связь С—Hal с возникновением промежуточных радикальных частиц в «клетке» молекул растворителя<sup>(5, 6)</sup>. Можно предположить, что β-тио- и β-оксиалкильные свободные радикалы (I), возникающие в реакциях<sup>(4)</sup>, слишком неустойчивы, чтобы рекомбинировать далее с образованием металлоорганического соединения<sup>(5)</sup>, но вместо этого в присутствии солей металлов в низших степенях окисления проявляют преимущественную тенденцию к распаду с образованием олефина (схема I).

Схема I



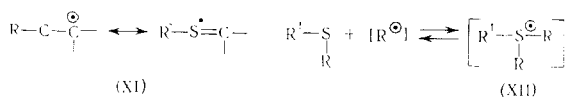
С целью проверки общего характера этого предположения в ряду производных тиомочевин мы исследовали реакции восстановления замещенных S-(2-бромэтил)-изотиомочевин (II–IV) действием цинковой пыли в





Тот факт, что независимо от числа звеньев, образующих гетероцикл, продуктом восстановления является одно и то же соединение — N-аллилтиомочевина (X), может, на наш взгляд, свидетельствовать в пользу того, что в обоих случаях ответственным за протекание процесса является распад единого неустойчивого интермедиата типа эписульфониевого радикала (IX), адсорбированного на поверхности металла. Отметим, что подобная структура в принципе могла бы образовываться и путем одноэлектронного восстановления эписульфониевого катиона (VII) на поверхности металла, аналогично известным примерам восстановления солей сульфония на поверхности ртути<sup>(9)</sup>. Однако на основании специальных опытов, доказавших устойчивость тиазина VI в отсутствие металла, т. е. неспособность его образовывать катион VII в сильнокислой среде<sup>(1)</sup>, подобный «нуклеофильный» механизм исследованных нами реакций может быть однозначно исключен\*.

Хотя в изученных реакционных системах электронодонорные свойства атома серы ослаблены за счет сопряжения с соседним амидиниевым фрагментом молекулы и координации с хлористым цинком, ее электроноакцепторные свойства, т. е. способность участвовать в эффектах внутримолекулярной делокализации соседнего неспаренного электрона, не могут вызывать сомнения.



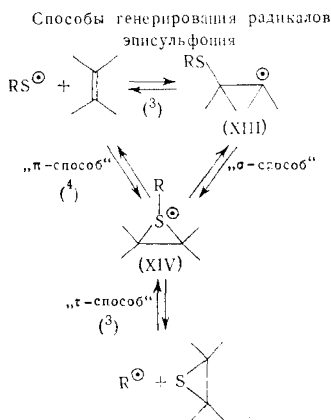
Участие такого рода обусловлено, по-видимому, наличием у атома серы вакантной 3d-орбитали, за счет которой сера способна расширять свою электронную оболочку до девяти электронов путем либо внутримолекулярного 2p-3d-перекрывания XI<sup>(12)</sup>, либо межмолекулярного взаимодействия диалкилсульфидов со свободными радикалами с образованием «триалкилсульфуриорадикалов» (XII)<sup>(13)</sup>.

Однако, кроме обоснованности концепции циклического строения радикалов эписульфония с электронной точки зрения, имеются и определенные экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу их промежуточного образования в химических реакциях (схема 2). Так, Визмен с со-

\* «Электрофильный» механизм исследованных реакций также, на наш взгляд, маловероятен. Хотя в некоторых случаях предполагается и поэтапное «двухэлектронное» восстановление галогенных алкилов цинком<sup>(6, 10)</sup>, однако при проведении реакций в сильнокислой среде мы не обнаружили продуктов протонирования соответствующего карбаниона. Это позволяет исключить из рассмотрения для данного случая механизм, включающий образование β-тиоалкильного карбаниона с последующим его превращением в олефин по Инголду<sup>(14)</sup>.

трудниками (<sup>2</sup>) продемонстрировали наиболее «естественный» способ генерирования подобных частиц путем реакции свободных фецильных радикалов с эписульфидами, также наблюдая преимущественное образование олефинов. Авторы интерпретируют механизм найденной ими реакции обессеривания тиранов с учетом «открытого» строения промежуточной структуры XIII, но мы считаем, что преимущественная стереоспецифичность процесса не противоречит и циклической структуре XIV. Действительно, если бы интермедиат существовал только в полностью «открытой» форме со свободным вращением вокруг центральной С—С-связи, то его распад приводил бы к равновесной смеси геометрических изомеров олефинов независимо от конфигурации исходных эписульфидов.

Схема 2



Анализ реакционной способности β-тиоалкильных радикалов (схема 2) показывает, что как изучаемая нами реакция, так и реакция обессеривания тиранов (<sup>3</sup>) по своему типу могут рассматриваться как процессы, формально обратные реакциям свободнорадикального присоединения тиольных радикалов к кратным связям (<sup>14</sup>). В случае восстановления β-галогенсульфидов металлами обратный процесс гомолитического присоединения, по-видимому, блокирован высоким сродством радикала тиомочевинны к солям металлов в низших степенях окисления, обуславливающим связывание его в малодиссоциированный меркаптид.

Как следует из наших данных, образование неперделных соединений в реакциях с металлами наиболее характерно именно для β-галогенсульфидов. На примере гидробрида S-(β-бромпропил)-пзотиомочевинны в реакции с цинком нами показано, что восстановление γ-бромсульфидов не приводит к образованию циклопропана и тиомочевинны, а сопровождается «нормальным» восстановительным замещением связи С—Hal с образованием гидробрида S-пропилпзотиомочевинны.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
15 V 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. М. Федосеев, В. С. Чурилин, В. П. Тащи, ДАН, т. 197, 1351 (1971). <sup>2</sup> К. D. Gundermann, Angew. Chem., v. 75, 1194 (1963). <sup>3</sup> J. K. Weseman, R. Williamson et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1973, 901. <sup>4</sup> А. Е. Кперов, ЖРФХО, т. 61, 2345 (1929); F. G. Mann, F. H. C. Stewart, J. Chem. Soc., 1954, 2826; C. G. Scmitt, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc., v. 54, 751 (1932). <sup>5</sup> H. W. H. J. Bodewitz, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, Tetrahedron, v. 29, 719 (1973). <sup>6</sup> H. Yamanaka, R. Oschima, K. Teramura, J. Org. Chem., v. 37, 1734 (1972). <sup>7</sup> H. O. House, R. S. Ro, J. Am. Chem. Soc., v. 80, 182 (1958). <sup>8</sup> J. Gadamer, Arch. Pharm., v. 234, 40 (1896). <sup>9</sup> Ч. Л. Пеппин, В сборн. Новые проблемы физической органической химии, М., 1969, стр. 176, 184. <sup>10</sup> Л. В. Эрмансон, К. А. Булевиц и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2664. <sup>11</sup> E. D. Hughes, C. K. Ingold, Trans. Farad. Soc., v. 37, 657 (1951). <sup>12</sup> C. E. Scott, C. C. Price, J. Am. Chem. Soc., v. 81, 2670 (1959). <sup>13</sup> U. Schmidt, A. Hochrainer, A. Nikiiforov, Tetrahedron Letters, v. 42, 3677 (1970). <sup>14</sup> Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, Усп. хим., т. 32, 920 (1963).