

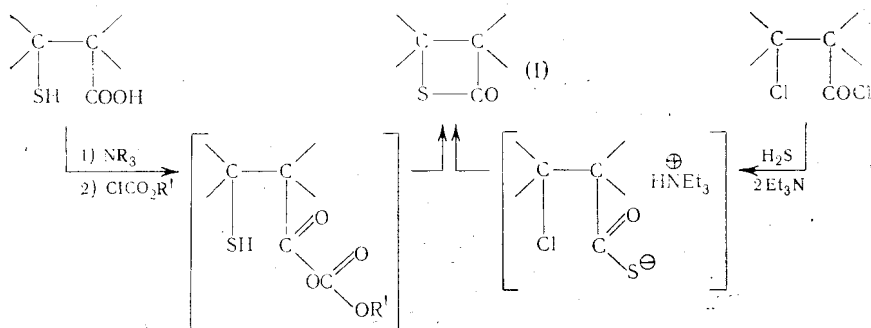
УДК 542.91:547.71:547.78

ХИМИЯ

Академик И. Л. КНУНЯНЦ, О. В. КИЛЬДИШЕВА,
М. Г. ЛИНЬКОВА, Т. П. ВАСИЛЬЕВА

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ β -ТИОЛАКТОНОВ

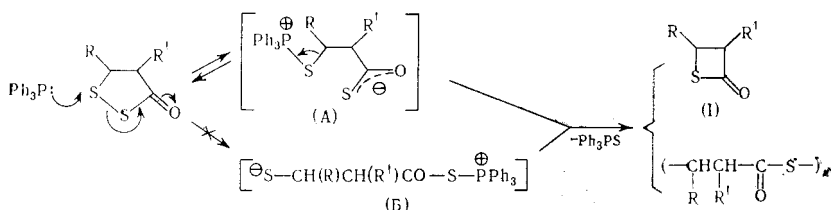
Впервые β -тиолактоны (¹) были получены из β -меркапто-карбоновых кислот внутримолекулярным ацилированием в присутствии ангидратизирующих реагентов (хлоругольного эфира, карбодиимида и др.). Наиболее удобным методом получения β -тиолактонов является взаимодействие хлорангидридов β -галоид-карбоновых кислот с сероводородом в присутствии основания. При этом первоначально образуются β -галоидтиоловые кислоты, которые обычно не выделяются (¹, ²).



В случае хлорангидридов α , β -дигалоидкарбоновых кислот, имеющих протон в α -положении, получить соответствующие β -тиолактоны не удается: в присутствии основания исходные соединения дегидрохлорируются в непредельные соединения, а в отсутствие катализаторов хлорангидриды карбоновых кислот с сероводородом не реагируют (²).

Нами разработан удобный метод синтеза 1,2-дитиолан-3-онов, с любыми заместителями в α - и β -положениях, из β -(ацетилдитио)-карбонилхлоридов в присутствии катализатора ZnCl_2 (³).

Циклические и нециклические дисульфиды реагируют с фосфинами с потерей одного атома серы и образованием соответствующих сульфидов (⁴). Можно было ожидать, что 1,2-дитиолан-3-оны будут реагировать с фосфинами аналогичным образом. Оказалось, что 1,2-дитиолан-3-оны (II) действительно легко вступают в реакцию с трифенилфосфином (при 5–10°) с количественным выделением тиоокси трифенилфосфина и образованием более напряженного β -тиолактонного цикла (I).



В некоторых случаях наряду с β -тиолактонами образуются полимеры. По-видимому, в 1,2-дитиолан-3-онах (II) в результате сопряжения S—S- и C=O-групп поляризация S—S-связи благоприятствует нуклеофильной атаке фосфином S-1 атома, с промежуточным образованием энергетически более выгодного тиолат (А)-, а не меркаптид-аниона (Б).

Таблица 1

	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{S}-\text{CO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{S}-\text{CO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{Cl} \\ \\ \text{S}-\text{CO} \end{array}$
Выход, % (т-ра реакции)	98 (20°)	34 (5–10°)	24 (5–10°)
Т. кип., °С (мм рт. ст.)	63–64 (0,05)	59–61 (19) *	42–44 (3)
n_D^{20}	1,6000	1,4978 *	1,5470
C, %	65,52/65,79	—	29,73/29,42
H, %	4,91/4,88	—	2,46/2,45
S, %	19,20/19,48	—	25,87/26,16
Cl, %	—	—	28,65/29,00
$\nu(\text{CO})$, см ⁻¹	1764	1760	1780

Примечание: Найдено/вычислено;

* Т. кип. 43–46°/10 мм, n_D^{20} 1,4975 (°).

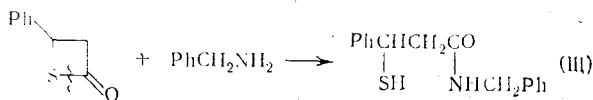
Химические сдвиги (δ) и константы спин-спинового взаимодействия (Гц)

CH_2 , октет (ABX – система)	$\left\{ \begin{array}{l} \delta_A 3,43 (4,0) \\ \delta_B 3,76 (5,3) \\ J_{AB} 14,7 \end{array} \right.$	2,83	$\delta_A 2,89 (4,0);$ $\delta_B 3,18 (6,7);$ $J_{AB} 8,0$
CH, мультиплет	$\delta_X 4,07$	3,94	$\delta_X 4,91$
CH_3 , дублет	—	1,18 (6,66)	—
C_6H_5 , мультиплет	6,53	—	—

Таким способом удалось получить: из 4-хлор-1,2-дитиолан-3-она недоступный ранее известными методами α -хлор- β -тиолактон (см. табл. 1), а из 5-фенил- и 4-метил-1,2-дитиолан-3-онов — почти с количественным выходом ранее неизвестный β -фенил- β -тиолактон и с ограниченным выходом известный ранее (°) α -метил- β -тиолактон.

Общий метод получения β -тиолактонов (I). К раствору 0,02 мол 1,2-дитиолан-3-она (II) в 20 мл сухого эфира при перемешивании прибавляли раствор 5,24 г (0,02 мол) трифенилфосфина в 23 мл эфира при температуре, указанной в табл. 1. Через час выпавший осадок $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{S}$ отфильтровывали [5,8 г с т. пл. 159°; лит. данные (°): т. пл. 157,5°], маточник упаривали и остаток перегоняли. Выходы, константы и спектры (и.-к., п.м.р.) полученных β -тиолактонов (I) см. в табл. 1.

β -Фенил- β -тиолактон с бензиламином (в эфире при 20°) образует бензиламид β -меркапто-гидрокоричной кислоты (III):



с т. пл. 92° (из петroleйного эфира).

Найдено %: C 70,94; H 6,55; S 11,72

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{OSN}$. Вычислено %: C 70,84; H 6,27; S 11,80

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Г. Линькова, Н. Д. Кулешова, И. Л. Кнуляну, Усп. хим., т. 33, 1153 (1964).
- ² М. Г. Линькова, Исследование в области трех- и четырехчленных серусодержащих гетероциклических соединений, Докт. дисс., М., 1971, стр. 18.
- ³ Т. П. Васильева, М. Г. Линькова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 700.
- ⁴ J. Schauble, J. Williams, J. Org. Chem., v. 37, 2514 (1972); D. Harpp, J. Gleason, J. Org. Chem., v. 35, 3259 (1970); J. Am. Chem. Soc., v. 93, 2437 (1971); A. Schönberg, Chem. Ber., B 68, 163 (1935); J. Chem. Soc., 1949, 892; J. Challenger, D. Greenwood, J. Chem. Soc., 1950, 26; C. Moore, B. Trego, Tetrahedron, v. 18, 205 (1962).
- ⁵ И. Л. Кнуляну, М. Г. Линькова, Н. Д. Кулешова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 644.
- ⁶ J. Dodonov, H. Medox, Chem. Ber., B 61, 1767 (1928).