

*На правах рукописи*

**НИКОНОВА**

**Валентина Сергеевна**

**АЛКЕНИЛ-И АЛКИНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ СУЛЬФИДЫ НА  
ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ  
ЭЛЕКТРОФИЛОВ И S-НУКЛЕОФИЛОВ**

Специальность 02.00.03 – органическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Иркутск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского  
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель

доктор химических наук, доцент

**Розенцвейг Игорь Борисович**

Официальные оппоненты:

**Третьяков Евгений Викторович**

доктор химических наук, ФГБУН  
Новосибирский институт органической  
химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,  
заместитель директора по науке;  
лаборатория изучения нуклеофильных и  
ион-радикальных реакций, заведующий

**Ясько Светлана Витальевна**

кандидат химических наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный  
университет путей сообщения», кафедра  
техносферной безопасности, доцент

Ведущая организация

ФГАОУ ВО "Южно-Уральский  
государственный университет  
(национальный исследовательский  
университет), г. Челябинск

Защита состоится 30 октября 2018 года в 9 часов на заседании диссертационного совета Д 003.052.01 на базе Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН) и на сайте <http://www.irkinstchem.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1, ученому секретарю диссертационного совета; e-mail: [dissovet@irioch.irk.ru](mailto:dissovet@irioch.irk.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_» сентября 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.х.н.

Арбузова Светлана Николаевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Важными представителями сераорганических соединений являются аллилсульфиды и винилсульфиды. Эти соединения встречаются в живой природе и широко используются в органическом синтезе. Их структурные особенности (наличие атомов серы, кратных связей, активных метиленовых групп) определяют широкие возможности создания новых пестицидов, лекарственных препаратов, реагентов-комплексообразователей и других практически полезных веществ. Наличие в структуре ненасыщенных сульфидов атома хлора позволяет расширить возможности для последующих превращений. Помимо атома серы, способного подвергаться окислению, и кратных связей, открывающих возможности для реакций присоединения, в структуре хлоралкенилсульфидов содержатся атомы хлора, способные к реакциям элиминирования и замещения (Рис. 1.). Такие особенности реакционной способности хлоралкенилсульфидов открывают подходы к

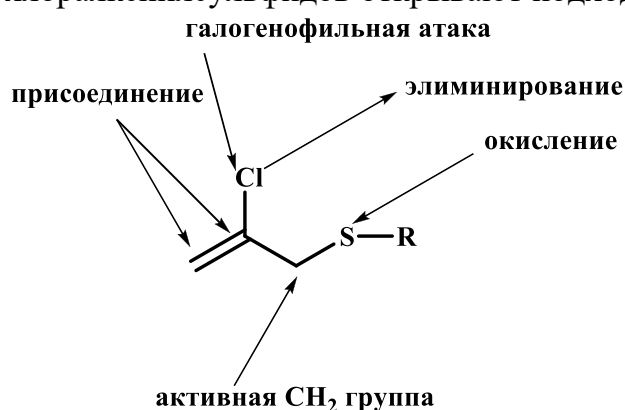


Рис. 1. Возможные превращения хлоралкенилсульфидов на примере 2-хлорпропенилсульфида

получению труднодоступных органических производных серы, имеющих ациклическое или циклическое строение, содержащих разнообразные функциональные группы (олефиновые, алленовые и ацетиленовые) и представляющих интерес в качестве реагентов, что обуславливает их фундаментальную и практическую важность. В связи с этим разработка новых подходов к получению хлоралкенилсульфидов и изучение реакционной способности этих соединений являются актуальными задачами.

Наиболее оптимальные подходы к получению галогенсодержащих алкенилсульфидов могут быть основаны на взаимодействии доступных сульфанирующих реагентов (элементарная сера, доступные S-нуклеофилы) с ненасыщенными галогенсодержащими электрофилами. Среди таких базовых реагентов большой интерес представляют дихлорпропены, а также винилиденхлорид и 1,4-дихлорбутин-2. Дихлорпропены являются отходами ряда многотоннажных хлорорганических производств. Таким образом, они являются не просто доступными реагентами, а веществами, подлежащими рациональной переработке.

Элементарная сера, являясь отходом нефте- и газопереработки, по сути представляет собой техногенное сырье, превращение которого в высокотехнологичную продукцию также является актуальной задачей. Однако прямые реакции большинства органических соединений с элементарной серой осуществляются в достаточно жестких условиях. Поэтому применяются подходы, основанные на предварительном восстановлении серы в сульфид- или полисульфид-анионы. Подобная «восстановительная активация» эффективно осуществляется, например, в основно-восстановительных системах на базе гидразина. Полученные в этих реакциях анионы  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2^{2-}$  и  $\text{RS}^-$  *in situ* вовлекаются во взаимодействие с органическими электрофилами или полиэлектрофилами. Однако такая методология мало изучена по отношению к ненасыщенным дигалогенсодержащим электрофилам, в том числе доступным дихлорпропенам, винилиденхлориду, 1,4-дихлорбутину.

Настоящие исследования проводились в соответствии с планом НИР ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН» по теме: «Направленный синтез, изучение строения и реакционной способности сульфидов, сульфонамидов, азолов, трифламида и гетероатомных производных кремнийорганических соединений» (№ госрегистрации 01201281994).

**Цель работы** – разработка методов получения сераорганических производных на базе реакций ненасыщенных дигалогенсодержащих электрофилов с тиомочевинной, а также с S-нуклеофилами, генерируемыми *in situ* действием основно-восстановительной системы «гидразингидрат-основание» на элементную серу и диорганилдисульфиды. Для достижения поставленной цели были запланированы следующие задачи:

- изучить особенности сульфанирования ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов элементной серой в основно-восстановительной системе «гидразингидрат-основание» на примере превращений 1,3-дихлорпропена и винилиденхлорида;
- исследовать реакции ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов с S-нуклеофилами, используя в качестве объектов исследования 2,3-дихлорпропен, 1,3-дихлорпропен, 1,4-дихлорбут-2-ин в качестве электрофильных реагентов, а также дифенилдисульфид и дибензилдисульфид как источники нуклеофильных органилтиолят-анионов в условиях воздействия системы «гидразингидрат-основание»;
- изучить домино-превращения 2,3-дихлорпропена и 1,3-дихлорпропена, проходящие при взаимодействии с алкандитиолятами, полученными *in situ* из полиорганилполисульфидов действием гидразингидрата в присутствии щелочи;
- разработать подходы к получению ненасыщенных сульфидов на основе органилизотиурониевых солей;
- изучить возможность получения ацетиленовых и полиненасыщенных сераорганических соединений на основе 2-хлорпропенилсульфидов.

**Научная новизна и практическая значимость работы.** Разработаны эффективные подходы к получению массива алкенил- и алкинилзамещенных, а также полиненасыщенных и гетероциклических сераорганических производных на основе реакций 2,3-дихлорпропена, 1,3-дихлорпропена, винилиденхлорида, 1,4-дихлорбут-2-ина с S-нуклеофилами и S,S'-динуклеофилами, генерированными действием (в) основно-восстановительной системы «гидразингидрат-основание» на (из) элементную серу и (или) диорганилдисульфиды.

Разработаны методы получения перспективных серосодержащих реагентов - бис(хлорпропенил)сульфидов и бис(хлорпропенил)дисульфидов, из 1,3-дихлорпропена или 2,3-дихлорпропена и элементной серы в основно-восстановительной системе «гидразингидрат-основание». Обнаружено, что природа сопутствующего основания в основно-восстановительной системе имеет принципиальное значение при получении бис(хлорпропенил)дисульфидов, которые могут быть получены в присутствии моноэтаноламина и не образуются в присутствии КОН.

Показано, что винилиденхлорид при взаимодействии с сульфидом калия, генерированным *in situ* из элементной серы действием гидразингидрата в присутствии КОН, в мягких условиях превращается в 1,4-дитиин.

Изучены особенности халькогенирования 2,3-дихлорпропена и 1,3-дихлорпропена дифенилдихалькогенидами и дибензилдихалькогенидами в основно-восстановительной системе гидразингидрат–КОН. Продемонстрирована возможность получения широкого ряда сульфидов и селенидов, в том числе аллильных, алленильных, ацетиленовых производных, а также бисорганилхалькогенидных производных. Показано, что в случае 1,3-дихлорпропена ключевой стадией процесса является аллильная перегруппировка,

которая для изученных условий наиболее интенсивно протекает в случае заместителя PhS, менее интенсивно для BnS и PhSe, при этом наибольшей реакционной способностью обладает анион PhSe<sup>-</sup>.

На основе реакций 1,4-дихлорбут-2-ина с диорганилдисульфидами в среде гидразингидрат–KOH синтезированы полиненасыщенные сераорганические соединения: 1,4-дисульфанилбут-2-ины и сульфанилзамещенные бутенины с интернальным и терминальным расположением ацетиленовой группы.

Разработаны подходы к получению ненасыщенных сераорганических соединений циклического и линейного строения, содержащих хлорпропенильные и алленильные группы на основе систематически исследованных домино-реакций 2,3-дихлор-1-пропена и 1,3-дихлорпропена с алкандитиолятами.

Осуществлен синтез новых органилсульфанилзамещенных производных пиримидинового ряда при использовании в качестве базовых соединений галогенсодержащих электрофилов, тиомочевин и 1,3-дикарбонильных соединений.

Изучено поведение ряда 2-хлорпроп-1-ен-3-ил сульфидов в реакции дегидрохлорирования, при этом продемонстрирована возможность миграции двойной связи в хлорпропенильном фрагменте из терминального в интернальное положение, найдены условия для синтеза 1-(органилсульфанил)пропинов, которые существуют в термодинамическом равновесии с алленовыми изомерами.

Продемонстрирована возможность получения галогензамещенных полиненасыщенных сульфидов, содержащих в структуре трихлорциклопропильный фрагмент, на основе дихлоркарбенилирования ряда хлорпропенилсульфидов. Показано, что внедрение дихлоркарбена с удлинением углеродной цепи происходит селективно со стороны хлорпропенильной группы. А образование циклопропенильного фрагмента реализуется селективно за счет терминальной галогенвинильной группы предполагаемого промежуточного сульфанилзамещенного диена.

Запатентованы добавки в стандартный электролит никелирования, позволяющие получать блестящие низкопористые никелевые покрытия с высоким выходом по току.

**Достоверность и надежность результатов** основана на использовании современной методологии органического синтеза, а также современных методов доказательства строения органических соединений – спектроскопии ЯМР, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, элементного анализа.

**Личный вклад автора** заключается в непосредственном участии в выполнении всех этапов диссертационной работы, в том числе при постановке проблемы, поиске путей ее решения, при выполнении эксперимента, интерпретации полученных экспериментальных данных, оформлении их в виде публикаций.

**Апробация работы и публикации.** Основные результаты работы были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: III Международная конференция «Новые направления в химии гетероциклических соединений» (Пятигорск, 2013), XVI Молодёжная школа-конференция по органической химии (Пятигорск, 2013), XI Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2013» (Ярославль, 2013), международный юбилейный конгресс «Фаворский-2017». По итогам работы опубликованы тезисы пяти докладов, 14 статей в журналах: J. Sulf. Chem., J. Mol. Struct., ЖОрХ, ЖОХ, Известия АН Серия хим. Получен 1 патент.

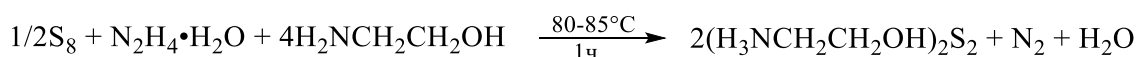
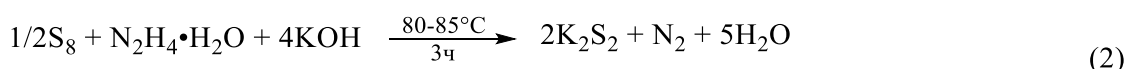
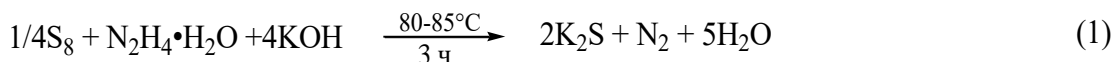
**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 130 страницах. Первая глава (литературный обзор) посвящена обобщению сведений о методах получения

ацетиленовых сульфидов. Во второй главе обсуждаются результаты собственных исследований. В третьей главе представлены методы проведения экспериментов и физико-химические данные, подтверждающие строение синтезированных соединений. Диссертация завершается выводами и списком цитированной литературы из 211 наименований.

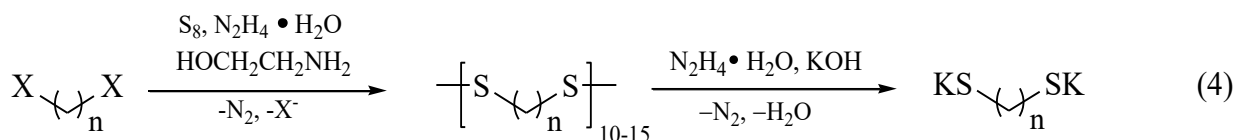
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Генерирование S-нуклеофилов в основно-восстановительных системах «гидразингидрат-основание»

Ранее было показано, что элементарная сера может быть легко восстановлена в реакционноспособные сульфид- или дисульфид-анионы с использованием основно-восстановительных сред на базе гидразина (гидразингидрат-КОН или гидразингидрат-моноэтаноламин) в соответствии со схемами 1, 2. В восстановительное расщепление с использованием гидразингидрата в присутствии основания могут вовлекаться также диорганилдисульфиды (Схемы 3, 4).



R = Pr, Ph, Bn



X = Cl, Br; n = 2-5

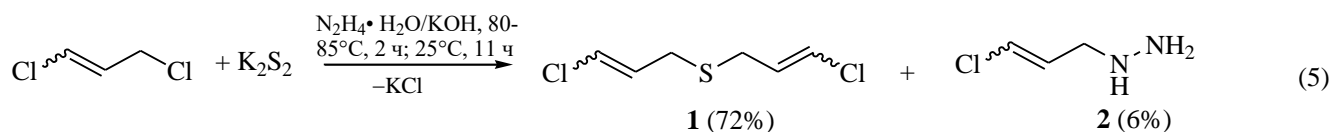
Полученные сульфид, дисульфид или соответствующий тиолят могут использоваться для дальнейших синтетических целей без выделения в индивидуальном виде. Именно такая методология (Схемы 1-4) была использована нами в дальнейшей работе для генерирования S-нуклеофилов.

### 2. Сульфанирование ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов элементарной серой в основно-восстановительной системе гидразингидрат-основание

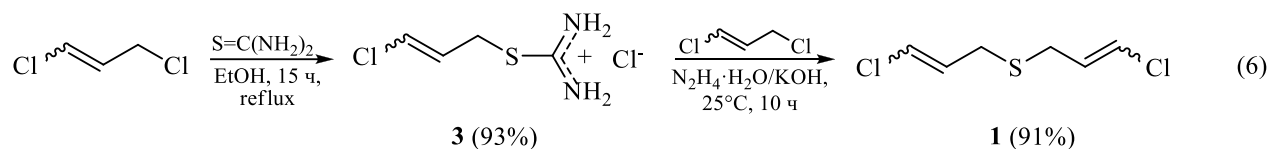
#### 2.1. Взаимодействие 1,3-дихлорпропена с дисульфид-анионами, генерированными из элементарной серы действием гидразингидрата в присутствии основания

В соответствии с целями настоящей работы была изучена реакция 1,3-дихлорпропена (смесь E- и Z-изомеров в соотношении 1.1 : 1) с дисульфид-анионами, *in situ* генерированными из элементарной серы в соответствии со схемой 2. Установлено, что при использовании КОН в качестве сопутствующего основания, в качестве продуктов были идентифицированы бис(1-хлорпроп-1-ен-3-ил)сульфид **1** в виде смеси трех

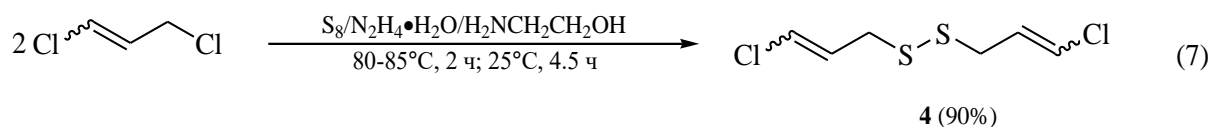
изомеров *E-Z*, *E-E*, *Z-Z* в соотношении 1.0 : 0.5 : 0.4 соответственно и 1-хлорпроп-1-ен-3-илгидразин **2** в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров в соотношении 1.1 : 1 (Схема 5).



В присутствии KOH ожидаемый бис(1-хлорпроп-1-ен-3-ил)дисульфид **4** получен не был. Образование именно моносульфида **1**, а не дисульфида **4** подтверждено данными элементного анализа и хроматомасс-спектрометрии для всех трех изомеров соединения **1** ( $M^+ = 182$   $m/z$ ). Кроме того, смесь изомеров соединения **1** была получена встречным синтезом при использовании в качестве реагента 1-хлорпроп-1-ен-3-ил изотиуроний хлорида **3**, который, в свою очередь, легко образуется из 1,3-дихлорпропена и тиомочевины (Схема б).



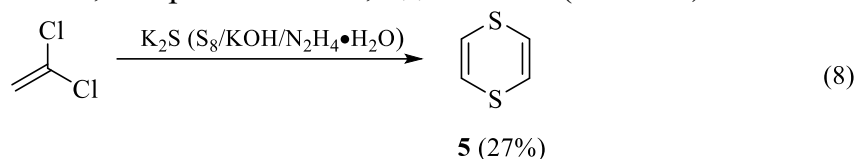
Соответствующий дисульфид **4** с высоким выходом был получен из 1,3-дихлорпропена при использовании для генерирования анионов  $\text{S}_2^{2-}$  основно-восстановительной системы гидразингидрат-моноэтаноламин (Схема 7). Дисульфид **4** образуется в виде изомеров *E-Z*, *E-E* и *Z-Z* в соотношении 1.2:0.5 :0.9 соответственно.



Таким образом, природа основания, сопутствующего гидразингидрату, имеет принципиальное значение при получении диорганилдисульфидов.

## 2.2. Взаимодействие 1,1-дихлорэтена с сульфидом калия, генерированным из элементарной серы в системе гидразингидрат–щелочь

Синтез ненасыщенных халькогенидов из 1,1-дихлорэтена является весьма перспективным на пути получения новых реагентов для халькогенорганического синтеза, мономеров, лигандов для комплексообразования и биологически активных веществ. Нами обнаружено, что винилиденхлорид в мягких условиях ( $25^\circ\text{C}$ , 3 ч) реагирует с сульфидом калия, генерированным из элементарной серы действием гидразингидрата в присутствии KOH, с образованием 1,4-дитиина **5** (Схема 8).



В литературе приводятся данные о реакции винилиденхлорида с сульфидом натрия (гидратом) в ацетонитриле в присутствии эфира 15-краун-5, которая приводит к

смеси 1,4-дитиана **5** (выход ~ 15%) и макроциклических тиакраун эфиров. Описано также получение 1,4-дитиана **5** с выходом 68% при использовании труднодоступных диэтилсульфида и Na<sub>2</sub>S (синтезирован реакцией серы с натрием в жидком аммиаке) и с выходом 82% из 1,4-дитиан-2,5-диола с хлористым тионом в абсолютном ДМФА. Предложенный нами метод получения 1,4-дитиана **5**, хотя и требует дальнейшей оптимизации, является менее трудоемким и основан на более доступных реагентах.

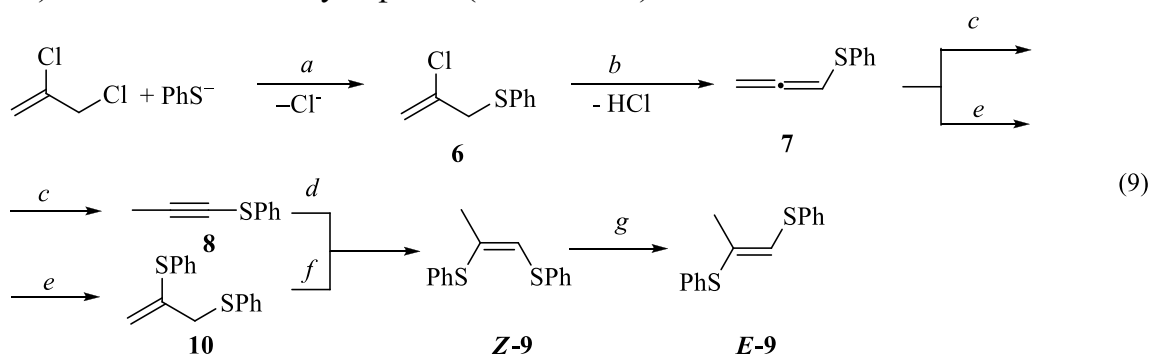
### 3. Синтез алкенил- и алкинилсульфидов из ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов и органилдихалькогенидов в основно-восстановительной системе гидразингидрат-щелочь

#### 3.1. Особенности взаимодействия 2,3-дихлор-1-пропена с дифенилдисульфидом и дибензилдисульфидом в системе гидразингидрат-щелочь

В продолжение исследований реакций дихлорпропенов с S-нуклеофилами в настоящей работе изучено взаимодействие 2,3-дихлорпропена с тиофенолят- и бензилтиолят-анионами, генерированными из дифенилдисульфида и дибензилдисульфида соответственно в основно-восстановительной системе гидразингидрат – KOH (Схема 3).

При таком способе генерирования тиофенолята калия (Схема 3) превращения 2,3-дихлорпропена, по-видимому, включают следующие стадии (Схема 9, Таблица 1): нуклеофильное замещение атома хлора при *sp*<sup>3</sup>-гибризованном атоме углерода с образованием 2-хлор-3-фенилсульфанилпропена **6** (стадия *a*); дегидрохлорирование полученного продукта с образованием алленильного производного **7** (стадия *b*); аллен-ацетиленовую перегруппировку с образованием интернального ацетиленового производного **8** (стадия *c*); присоединение анионов PhS<sup>-</sup> к тройной связи с образованием 1,2-бис(фенилсульфанил)проп-1-ена, имеющего *Z*-конфигурацию **Z-9** (стадия *d*); параллельное присоединение PhS<sup>-</sup> к алленовому соединению **7**, приводящее к 2,3-бис(фенилсульфанил)проп-1-ену **10** (стадия *e*); изомеризация **10** в соединение **Z-9** (стадия *f*); изомеризация **Z-9** в **E-6b** (стадия *g*).

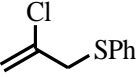
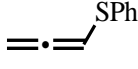

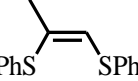
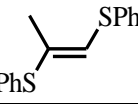
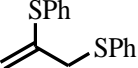
Стадия (*a*) домино-реакции является практически единственной при проведении реакции при температуре -25÷-35°C. При температуре 30÷35°C реализуются только первые три стадии (*a*, *b*, *c*). Стадии (*d*, *e*, *g*, *f*) осуществляются только при более высокой температуре (60°C). Соединение **10** удалось зафиксировать (выход 2% по ЯМР <sup>1</sup>H) только за 2 ч при 60°C. При этом в реакционной смеси остаются алленовое производное **7** (выход ~ 1%) и ацетиленовый сульфид **8** (выход 38%).



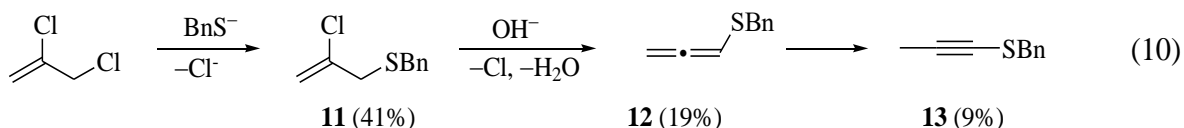


Возможность изомеризации **Z-9** в **E-9** подтверждена независимым экспериментом при нагревании изомера **Z-9** в системе гидразингидрат – KOH при 60°C в течение 19 ч. В таких условиях изомеризация **Z-9** → **E-9** проходит на 4.5%.

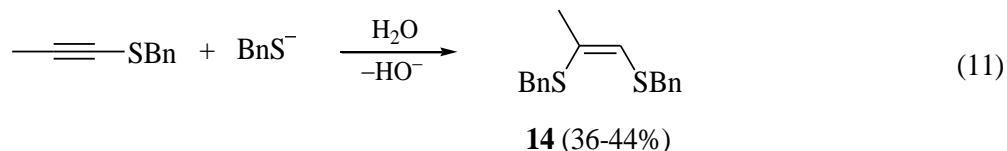
Таблица 1. Условия для максимальных выходов продуктов домино-реакции PhS<sup>-</sup> с 2,3-дихлорпропеном.

№ соединения	Формула	Оптимальные условия			
		Мольное соотношение KOH: Ph <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :дихлорпропен	Время, ч	Температура, °C	Выход, %
6		5:1:2	7.5	-25÷-35	70
7		5:1:2	4	30÷35	23
8		5:1:1	2	60	38
<b>Z-9</b>		10:1:1	18	60	47
<b>E-9</b>		10:1:1	18	60	6
10		5:1:1	2	60	2

Дибензилдисульфид подобно другим дихалькогенидам в системе гидразингидрат–KOH восстанавливается до бензилтиолят-анионов (Схема 3). Показано, что степень превращения реагентов в последовательности реакций, представленных на схемах 9 и 10, существенно снижается при переходе от R=Ph к R=Bn. Реакция с участием дибензилдисульфида и 2,3-дихлор-1-пропена в системе гидразингидрат–KOH при температуре 30-35°C (2 ч) приводит к образованию трех продуктов: 2-хлор-3-бензилсульфанил-1-пропена **11**, 1-бензилсульфанилпропадиена **12** и 1-бензилсульфанил-1-пропина **13** (Схема 10).



При 60°C и соотношении Bn<sub>2</sub>S<sub>2</sub> : KOH = 1 : 5 через 19 ч в продуктах реакции присутствуют два соединения: ацетиленовый сульфид **13** (выход 58%) и **Z**-1,2-бис-(бензилсульфанил)-1-пропен **14** (выход 36%) (Схема 11). Очевидно, что в этих условиях домино-реакция (как и в случае Ph<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) продолжается дальше. В тех же условиях при увеличении продолжительности реакции до 26 ч ацетиленовый сульфид **13** получен с выходом 52%, а соединение **14** – с выходом 44%.



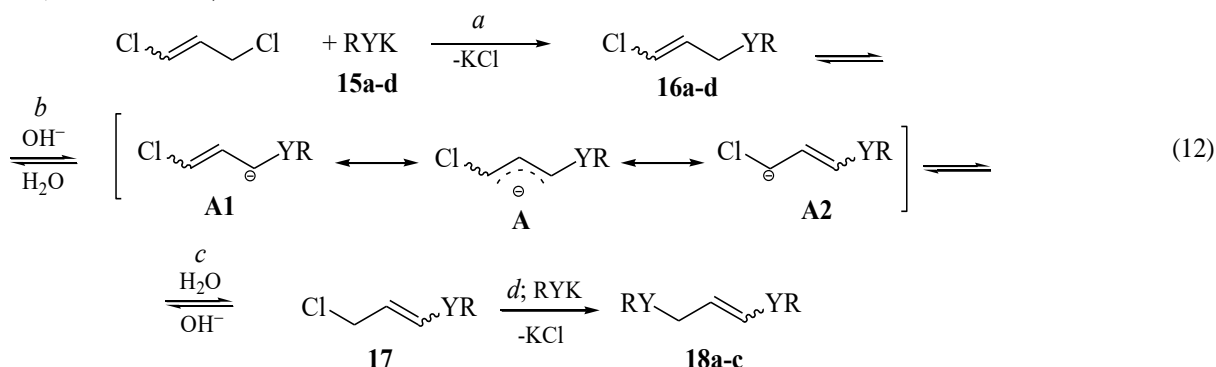
Соединение **14** образуется исключительно в виде *Z*-изомера, что, соответствует *анти*-присоединению нуклеофила к ацетилену. При вакуумной перегонке соединения **14** наблюдается его частичная изомеризация и образуется смесь, содержащая 65-75% *Z*-изомера **14** и 25-35% *E*-изомера **14**.

Таким образом, изученные реакции 2,3-дихлор-1-пропена открывают возможность получения ненасыщенных (включая аллильные и ацетиленовые производные) сульфидов, которые являются ценными реагентами в синтезе новых органических и элементоорганических производных.

### 3.2. Аллильной перегруппировки при халькогенировании 1,3-дихлорпропена

В настоящей работе изучено халькогенирование 1,3-дихлорпропена халькогенолями **15a-d**, генерированными из соответствующих дихалькогенидов  $\text{Ph}_2\text{Y}_2$  ( $\text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и  $\text{Vn}_2\text{S}_2$  в системе гидразингидрат– $\text{KOH}$ .

Реакция 1,3-дихлорпропена с халькогенолями **15a-d** включает нуклеофильное замещение хлора при  $sp^3$ -гибризованном атоме углерода с образованием 1-хлор-3-халькогенилпроп-1-енов **16a-d** (стадия *a*), ионизацию хлорпропенов **16**, приводящую к карбанионам **A** (стадия *b*), аллильную перегруппировку карбанионов **A**, итогом которой являются 1-хлор-3-халькогенилпроп-1-ены **17** (стадия *c*), замещение хлора в аллильном положении соединений **17** с образованием 1,3-дихалькогенилпропенов **18** (стадия *d*) (Схема 12, Таблица 2).



$\text{R}=\text{Ph}, \text{Y}=\text{S}(\text{a}), \text{Se}(\text{b}), \text{Te}(\text{c}); \text{R}=\text{Bn}, \text{Y}=\text{S}(\text{d})$

Таблица 2. Условия и выход продуктов реакции халькогенирования 1,3-дихлорпропена диорганилдисульфидами в системе гидразингидрат– $\text{KOH}$

№	$\text{R}_2\text{Y}_2$	$\text{R}_2\text{Y}_2:\text{KOH}$ : 1,3-дихлор- пропен	t, °C	Время, ч	Продукты, %	
					$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{YR}$ ( <b>16</b> )	$\text{RY}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{YR}$ ( <b>18</b> )
1	$\text{Ph}_2\text{S}_2$	1:5:2	0	10	82	-
		1:5:1	60	19	-	62
2	$\text{Ph}_2\text{Se}_2$	1:5:2	25-35	2	92	-
		1:5:1	60	19	-	76
3	$\text{Ph}_2\text{Te}_2$	1:5:2	25-35	2	68	-
4	$\text{Vn}_2\text{S}_2$	1:5:2	25-35	2	37	-
		1:5:1	60	19	-	68

С целью получения ненасыщенных полихалькогенидных производных с различным сочетанием халькогенов в структуре в реакцию халькогенирования вовлекались также соединения **16a,b** (Схемы 13, 14, 15, 16). Выходы соответствующих 1,3-бис(органилхалькогенил)пропенов **19-22** зависят от соотношения реагентов, количества щелочи, температуры процесса (Таблица 3).

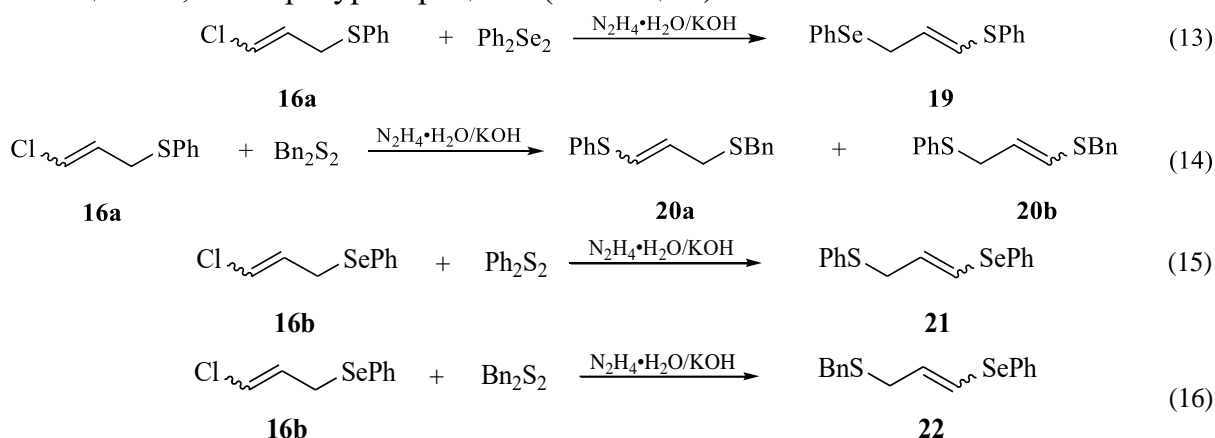
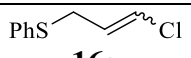
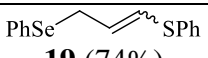
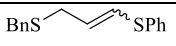
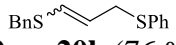
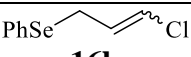
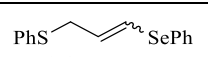
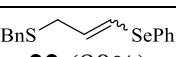


Таблица 3. Условия и выход продуктов реакции халькогенирования соединений 1-хлор-3-халькогенилпроп-1-енов **16a,b** диорганилдисульфидами в системе гидразингидрат–KOH

№	<b>16</b>	R <sub>2</sub> Y <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> :KOH	t, °C	Время, ч	Продукты, (выход %)
1	 <b>16a</b>	Ph <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	1:5	25-35	5	 <b>19</b> (74%)
2	<b>16a</b>	Ph <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	1:5	60	5	<b>19</b> (81%)
3	<b>16a</b>	Ph <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	1:10	10-20	4	<b>19</b> (78%)
4	<b>16a</b>	Bn <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1:5	60	10	 +  <b>20a + 20b</b> (76 %)
5	 <b>16b</b>	Ph <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1:5	60	10	 <b>21</b> (72%)
6	<b>16b</b>	Bn <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1:10	60	10	 <b>22</b> (80%)

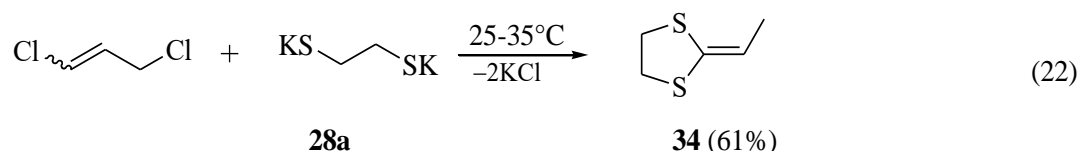
Таким образом, халькогенированием 1,3-дихлорпропена органическими дихалькогенидами в системе гидразингидрат–KOH могут быть получены разнообразные ненасыщенные халькогенорганические соединения. Ключевой стадией таких превращений является аллильная перегруппировка.

### 3.3. Халькогенирование 1,4-дихлорбут-2-ина диорганилдисульфидами в системе гидразингидрат–KOH

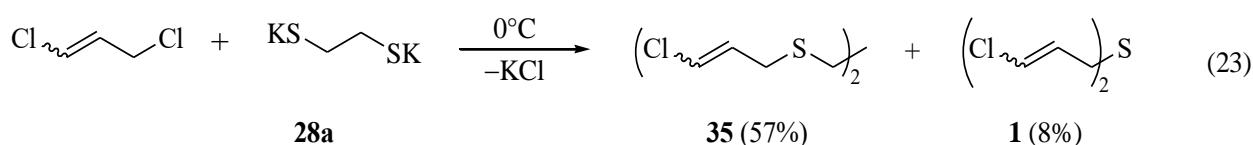
В соответствии с целями работы изучено халькогенирование дихлорбутина диорганилдисульфидами в системе гидразингидрат–KOH. В реакции наблюдается образование следующих продуктов: 1,4-бис(органилсульфанил)бут-2-инов **23**, 1-органилсульфанилбут-1-ен-3-инов **24**, 4-органилсульфанилбут-1-ен-3-инов **25** и 3(5)-метилпиразол **26** (Схемы 17, 18, Таблица 4).







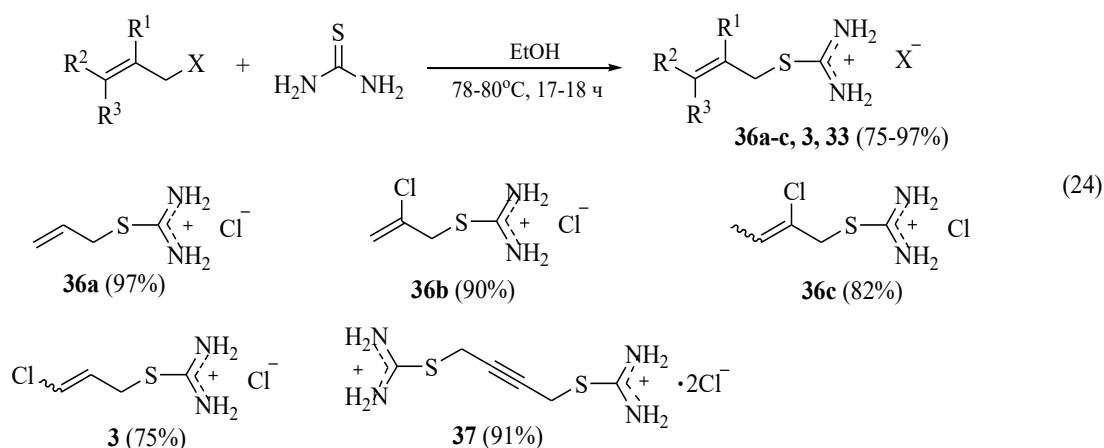
Следует отметить, что описанный в литературе синтез 2-пропилиден-1,3-дитиолана является более трудоемким, базируется на использовании двухстадийной реакции этандитиола и ацетилхлорида, при этом выход целевого продукта на последней стадии ниже (до 55%). Проведение реакции при температуре 60°C приводит к сложной смеси продуктов, а ее осуществление при температуре 0°C завершается образованием двух линейных продуктов: 1,10-дихлор-4,7-дитиадека-1,9-диена **35** и бис(1-хлорпроп-1-ен-3-ил)сульфида **1** в мольном соотношении 6.7 : 1 (Схема 23).



Таким образом, использование 2,3-дихлор-1-пропена и 1,3-дихлорпропена в домино-реакции с алкандитиолятами позволяет получить ненасыщенные сераорганические соединения циклического и линейного строения, в том числе, содержащие хлорпропенильные и алленильные группы, которые являются ценными синтонами для халькогенорганического синтеза.

### 5. Синтез алкенилсульфидов на основе изотиурониевых солей

В соответствии с планами работы, реакцией галогенсодержащих электрофилов с тиомочевинной были получены ранее неизвестные представители изотиурониевых солей **3**, **36a-c** (Схема 24).



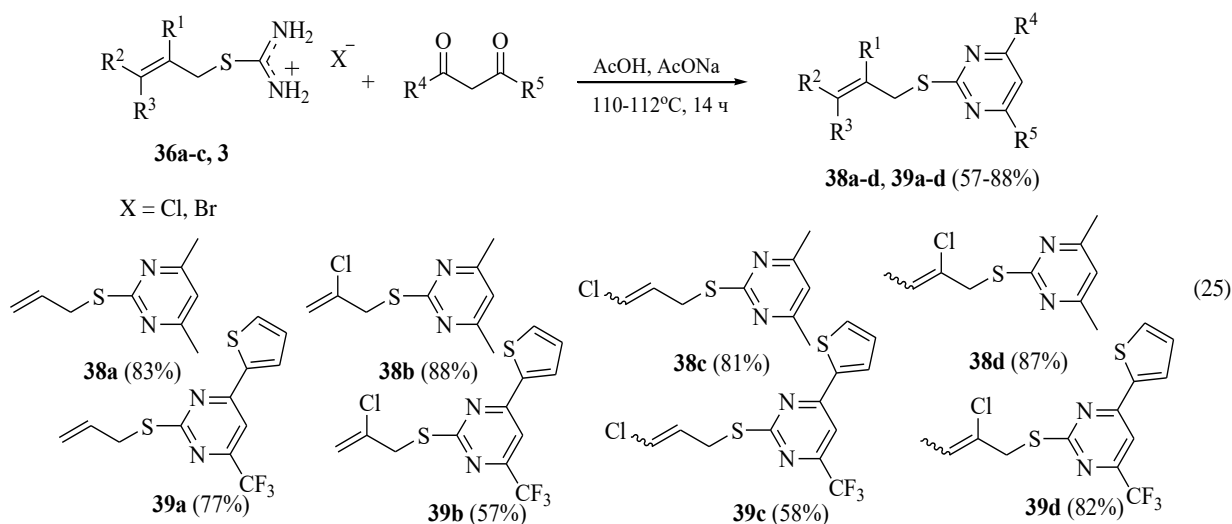
Обнаружено, что изотиурониевые соли **36c**, **3**, **37** синтезированные на основе 2,3-дихлорпропена, 1,3-дихлорпропена и 1,4-дихлорбут-2-ина соответственно, являются полезными добавками<sup>1</sup> в электролиты, улучшающими качество защитно-декоративных никелевых покрытий при гальваническом никелировании.

<sup>1</sup> Совместно с сотрудниками АНГТУ к.т.н. Н. Г. Сосновской, А. О. Поляковой, А. А. Истоминой

Кроме того, изотиуруниевые соли **3**, **36a-c** вовлекались в дальнейшие превращения с целью получения ненасыщенных сераорганических производных.

### 5.1. Синтез 2-(алкенилсульфанил)пиримидинов

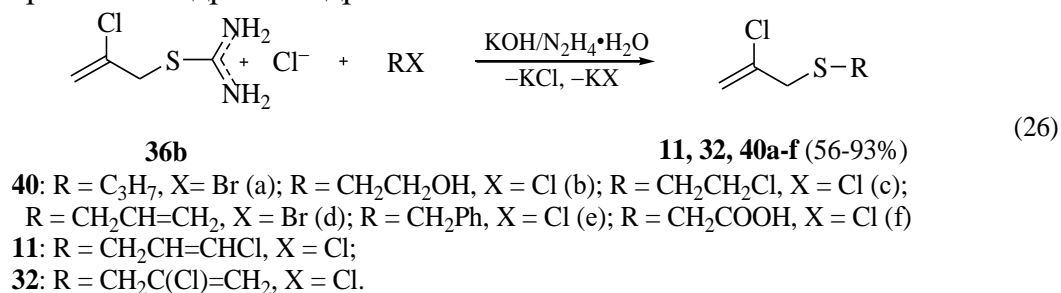
Реакцией изотиуруниевых солей **3**, **36a-c** с представителями дикарбонильных соединений осуществлен синтез ранее неизвестных 2-(алкенилсульфанил)пиримидинов (Схема 25).



Новые производные пиримидинового ряда из-за наличия в структуре алкенилсульфанильных и пиримидиновых заместителей перспективны для исследования биологической активности и имеют потенциал для дальнейшей функционализации.

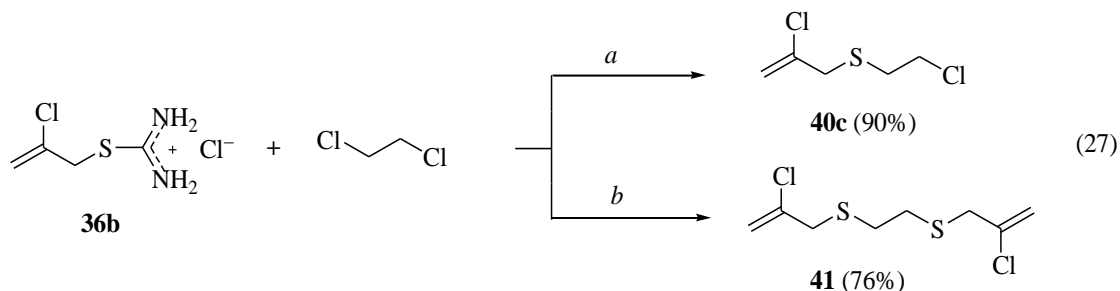
### 5.2. Синтез 2-хлорпропенилсульфидов на основе (2-хлорпроп-2-ен-1-ил)изотиуруний хлорида

Известные классические методики оказались малоэффективными для синтеза сульфидов из (2-хлорпроп-2-ен-1-ил)изотиуруний хлорида **36b**, поскольку его взаимодействие со щелочью приводит к образованию сложной смеси продуктов. Нами разработан метод селективного синтеза целевых сульфидов (Схема 26), в соответствии с которым к смеси изотиуруниевой соли **36b** с органическим галогенидом постепенно добавляется раствор KOH в гидразингидрате.

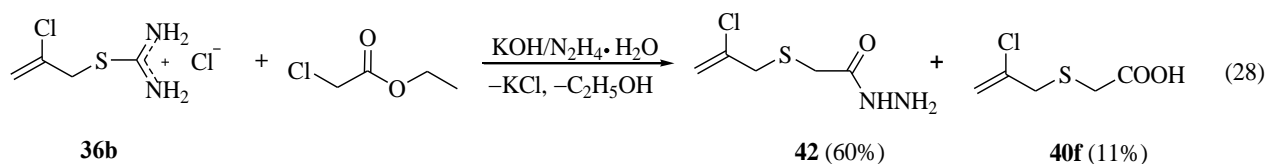


Реакция осуществляется при комнатной температуре. Наличие в реакционной смеси гидразина в качестве сильного восстановителя препятствует протеканию побочных реакций окисления промежуточных тиолятов кислородом воздуха.

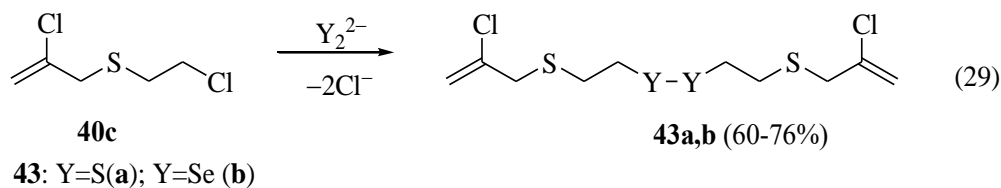
В случае 1,2-дихлорэтана в зависимости от соотношения реагентов могут быть получены несимметричный сульфид **40c**, а также соединение **41** - продукт замещения двух атомов хлора в дихлорэтане на 2-хлорпроп-1-ен-3-ильный фрагмент (Схема 27). Оптимальное соотношение **36b** : 1,2-дихлорэтан составляет 1:3 (*a*); 2:1 (*b*).



Хлоруксусная кислота селективно реагирует с изотиуруниевой солью **36b** с образованием сульфида **40f**. Однако использование в реакции этилхлорацетата привело к образованию смеси сульфида **42**, содержащего гидразидную группу, и сульфида **40f** (Схема 28).



На примере сульфида **40c** показаны перспективы использования полученных соединений в органическом синтезе. При взаимодействии соединения **40c** с дихалькогенид-анионами, генерированными из элементарных халькогенов в системе гидразингидрат – основание, образуются соответствующие дисульфидное **43a** и диселенидное **43b** производные (Схема 29).



Дисульфид **43a** синтезирован из элементарной серы только при использовании основно-восстановительной системы гидразингидрат – моноэтаноламин (Схема 4), в то же время диселенид **43b** получен с использованием системы гидразингидрат – КОН.

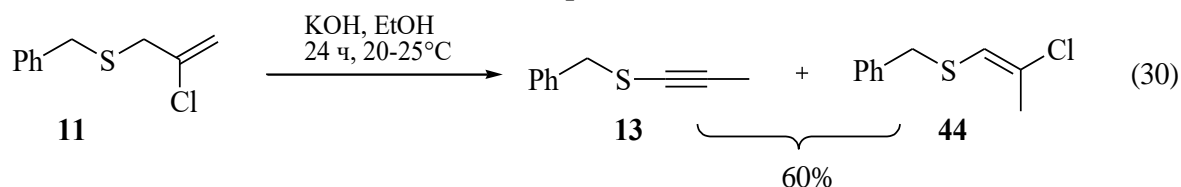
Соединения **43a,b** помимо хлорпропенильных фрагментов содержат легко подвергаемые восстановительному расщеплению связи S-S и Se-Se, что делает их перспективными реагентами для халькогенорганического синтеза.

Таким образом, предложен метод получения сульфидов, содержащих хлорпропенильную группу, имеющую потенциал для дальнейшей функционализации.

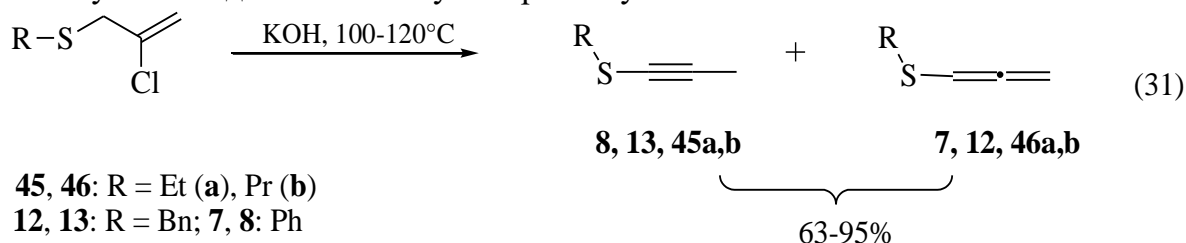


## 6. Дегидрохлорирование 2-хлорпроп-1-ен-3-ил сульфидов

В продолжение систематических исследований реакционной способности синтезированных соединений хлорпропенилсульфиды изучены в условиях дегидрогалогенирования для разработки методов получения ацетиленовых сульфидов. Установлено, что в присутствии вторичных или третичных аминов или водных щелочей при нагревании до 100°C реакция не протекает. При действии щелочей в апротонных полярных растворителях (диоксан, ДМСО, ДМФА) происходит интенсивное осмоление реакционной смеси, при этом целевые ацетиленовые производные получить не удастся. На примере превращений хлорпропенилсульфида **11** показано, что в спиртовой щелочи соответствующий ацетиленовый сульфид **13** может быть получен с умеренным выходом (Схема 30). Вместе с тем, при полной конверсии соединения **11**, которая происходит за 24 ч, происходит изомеризация, приводящая к 2-хлорпроп-1-ен-1-ил сульфиду **44**, который, очевидно, из-за наличия дополнительного сопряжения в структуре термодинамически выгоднее исходного изомера **11**.



В процессе варьирования условий было найдено, что ацетиленовые сульфиды **8**, **13**, **45a,b** с хорошими выходами образуются при нагревании хлорпропенилсульфидов над твердой щелочью (Схема 31). Такой метод является наименее трудоемким, поскольку продукты реакции могут легко отгоняться в вакууме из реакционной смеси, что исключает какую-либо дополнительную обработку.

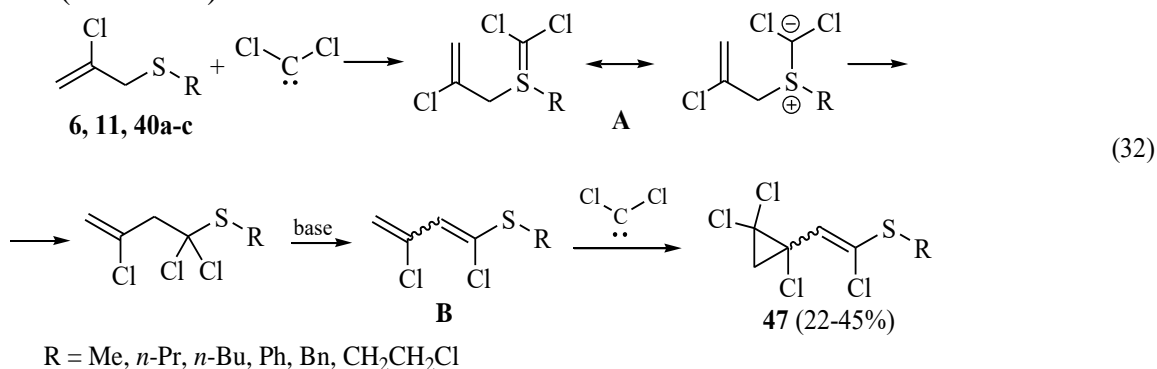


Показано, что образующиеся в таких условиях целевые пропенилсульфиды **8**, **13**, **45a,b** содержат в количестве от 3 до 5% изомерные им алленовые сульфиды **7**, **12**, **46a,b**. Соотношение изомеров **8**, **13**, **45a,b** и **7**, **12**, **46a,b** в смеси продуктов, по-видимому, соответствует термодинамическому равновесию, поскольку при длительном выдерживании над щелочью этих смесей содержание изомеров не меняется.

## 7. Дихлоркарбенилирование (2-хлорпроп-1-ен-3-ил)сульфидов

В соответствии с целями работы мы исследовали дихлоркарбенилирование ряда хлорпропенилсульфидов для разработки подходов к получению соединений, содержащих в структуре одновременно дихлорциклопропанильный, хлорвинильный и сульфанильный фрагменты. Для генерирования дихлоркарбена использовали классический подход - действие KOH на хлороформ в присутствии катализатора межфазного переноса. В таких условиях в качестве продуктов образуются 1,1,2-трихлор-2-[2-хлор-2-(органилсульфанил)этилен]циклопропаны **47a-f**. Предполагаемый путь образования соединений **47a-f** может включать карбенилирование атома серы с образованием иллада **A**, последующие 2,3-сигматропную перегруппировку и

дегидрохлорирование с образованием промежуточного дихлордиенового сульфида **B**, который в условиях реакции подвергается дихлоркарбенилированию по терминальной двойной связи (Схема 32).



Таким образом, продемонстрирована возможность получения галогензамещенных ненасыщенных сульфидов, содержащих в структуре также трихлорциклопропильный фрагмент на основе дихлоркарбенилирования доступных хлорпропенилсульфидов.

## ВЫВОДЫ

1. Систематически исследованы превращения ненасыщенных дигалогенсодержащих электрофилов при взаимодействии с S-нуклеофилами, генерируемыми *in situ* действием основно-восстановительной системы «гидразингидрат-основание» на элементную серу и диорганилдисульфиды, что позволило разработать эффективные методы получения широкого ряда алкенил- и алкинилзамещенных, а также полиненасыщенных и гетероциклических сераорганических производных.
2. Направление реакции 1,3-дихлорпропена с элементарной серой в системах гидразингидрат–основание зависит от природы используемого основания: в системе гидразингидрат–KOH в условиях генерирования K<sub>2</sub>S<sub>2</sub> продуктом реакции является бис(1-хлорпроп-1-ен-3-ил)сульфид, соответствующий дисульфид образуется в системе гидразингидрат–моноэтаноламин.
3. При халькогенировании 1,3- и 2,3-дихлорпроп-1-енов дифенил- и дибензилсульфидом, а также их селенсодержащими аналогами выявлены основные закономерности последовательностей превращений, глубина протекания которых в одинаковых условиях увеличивается при переходе в структуре нуклеофильного реагента от атома серы к атому селена и от фенильного заместителя к бензильному.
4. Основным фактором, определяющим характер продуктов реакции 1,4-дихлорбутена-2 с органическими дисульфидами и диселенидами в системе гидразингидрат–щелочь, является концентрация щелочи, в присутствии которой осуществляется последовательность превращений, связанных с генерированием промежуточных карбанионов, стабилизированных соседним атомом серы или селена. Способность стабилизации карбанионов соответствует следующему ряду: PhS > PhSe > BnS > BnSe > PrS.
5. Предложены методы получения сульфидов, содержащих хлорпропенильную группировку, обладающую существенным синтетическим потенциалом, и реализованы примеры их использования в органическом синтезе:
  - а. методом твердофазного дегидрохлорирования получены 1-(органилсульфанил)пропины, которые существуют в термодинамическом равновесии с алленовыми изомерами;

- б. изучено дихлоркарбенилирование (2-хлорпроп-1-ен-3-ил)сульфидов, которое включает последовательное внедрение дихлоркарбена со стороны хлорпропенильного фрагмента, дегидрохлорирование, дихлорциклопропанирование терминальной двойной связи и завершается образованием *E*- и *Z*-изомеров хлорированных циклопропилзамещенных винилсульфидов.
6. Разработан удобный в препаративном отношении метод синтеза 1,4-дитиина, основанный на взаимодействии винилиденхлорида с элементной серой в системе гидразингидрат–КОН.
7. Осуществлен синтез новых 2-органилсульфанилзамещенных производных пиримидинового ряда на основе галогенсодержащих электрофилов, тиомочевины и 1,3-дикарбонильных соединений
8. В ряду синтезированных соединений найдены добавки в стандартный электролит никелирования, позволяющие получать улучшенные блестящие низкопористые никелевые покрытия с высоким выходом по току.

#### Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Леванова, Е. П. Синтез ненасыщенных селеноорганических соединений на основе реакции органических диселенидов с 2,3-дихлор-1-пропеном в системе гидразингидрат – КОН / Е. П. Леванова, В. А. Грабельных, **В. С. Вахрина**, Н. В. Руссавская, А. И. Албанов, Л. В. Клыба, О. А. Тарасова, И. Б. Розенцвейг, Н. А. Корчевин // ЖОХ. – 2013. – Т. 83, Вып. 9. – С. 1434-1439.
2. Леванова, Е. П. Влияние природы атома халькогена на направление реакции 1,2-пропандихалькогенолятов с 2,3-дихлорпроп-1-еном / Е. П. Леванова, В. А. Грабельных, **В. С. Вахрина**, Н. В. Руссавская, А. И. Албанов, Л. В. Клыба, Н.А. Корчевин, И.Б. Розенцвейг // ЖОрХ. – 2014. – Т. 50, Вып. 1. – С. 14-20.
3. Levanova, E. P. Domino reactions of alkane dithiolates with 2,3-dichloro-1-propene in hydrazine hydrate – KOH medium / E. P. Levanova, V. A. Grabelnykh, **V. S. Vahrina**, A. I. Albanov, L. V. Klyba, N. V. Russavskaya, N. A. Korchevin, I. B. Rozentsveig // J. Sulf. Chem. – 2014. – V. 35, N 2. – P. 179-187.
4. Леванова, Е. П. Особенности реакций 2,3-дихлор-1-пропена с дибензилдихалькогенидами в системе гидразингидрат–щелочь / Е. П. Леванова, В. А. Грабельных, **В. С. Вахрина**, Н. В. Руссавская, А. И. Албанов, И. Б. Розенцвейг, Н. А. Корчевин // ЖОХ. – 2014. – Т. 84, Вып. 3. – С. 380-384.
5. Леванова, Е. П. Синтез новых производных 2-(алкенилсульфанил)пиримидина / Е. П. Леванова, В. А. Грабельных, **В. С. Вахрина**, Н. В. Руссавская, А. И. Албанов, Н. А. Корчевин, И. Б. Розенцвейг // ЖОрХ. – 2014. – Т. 50, Вып. 3. – С. 440-444.
6. Леванова, Е. П. Механизм и стереохимия домино-реакции 2,3-дихлорпроп-1-ена с дифенилдихалькогенидами в системе гидразингидрат – КОН / Е. П. Леванова, **В. С. Вахрина**, В. А. Грабельных, И. Б. Розенцвейг, Н. В. Руссавская, А. И. Албанов, Н. А. Корчевин // Изв. АН. Сер. хим. – 2014. – Вып. 8. – С. 1722-1727.
7. Леванова, Е. П. Особенности синтеза ненасыщенных сульфидов на основе (2-хлорпроп-2-ен-1-ил)изотиуроний хлорида / Е. П. Леванова, **В. С. Вахрина**, В. А. Грабельных, И. Б. Розенцвейг, Н. В. Руссавская, А. И. Албанов, Е. Р. Санжеева, Н. А. Корчевин // ЖОрХ. – 2015. – Т. 51, Вып. 2. – С. 175-180.
8. Леванова, Е. П. Халькогенирование 1,4-дихлорбут-2-ина органическими дихалькогенидами в системе гидразингидрат — КОН / Е. П. Леванова, **В. С. Вахрина**, В. А. Грабельных, И. Б. Розенцвейг, Н. В. Руссавская, А. И. Албанов, Л. В. Клыба, Н. А. Корчевин // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – Вып. 9. – С. 2083-2089.

9. Леванова, Е. П. Влияние халькогенильного заместителя на протекание аллильной перегруппировки при халькогенировании 1,3-дихлорпропена / Е. П. Леванова, **В. С. Никонова**, В. А. Грабельных, Н. В. Руссавская, А. И. Албанов, И. Б. Розенцвейг, Н. А. Корчевин // ЖОрХ. – 2016. – Т. 52, Вып. 5. – С. 631-639.
10. Леванова, Е. П. Халькогенирование 1,3-дихлорпропена элементными халькогенами в системе гидразингидрат – основание / Е. П. Леванова, **В. С. Никонова**, В. А. Грабельных, И. Б. Розенцвейг, Н. В. Руссавская, А. И. Албанов, Н. А. Корчевин // ЖОХ. – 2016. – Т. 86, Вып. 6. – С. 952-957.
11. Леванова, Е. П. Реакции 1,1-дихлорэтена с элементными халькогенами в системе гидразингидрат–щелочь / Е. П. Леванова, В. С. Никонова, В. А. Грабельных, Н. В. Руссавская, А. И. Албанов, И. Б. Розенцвейг, Н. А. Корчевин // ЖОрХ. – 2016. – Т. 52, Вып. 7. – С. 1075-1076.
12. Розенцвейг, И. Б. 2-Хлорпроп-2-ен-1-ил сульфид в реакции дегидрохлорирования / И. Б. Розенцвейг, **В. С. Никонова**, Е. П. Леванова, Н. А. Корчевин // ЖОрХ. – 2016. – Т. 52, Вып. 9. – С. 1276-1278.
13. Леванова, Е. П. Синтез 2-пропилиден-1,3-дитиолана из 1,3-дихлорпропена и 1,2-этандитиолята / Е. П. Леванова, **В. С. Никонова**, А. И. Албанов, И. Б. Розенцвейг, Н. А. Корчевин // ЖОрХ. – 2016. – Т. 52, Вып. 10. – С. 1540-1541.
14. **Nikonova, V. S.** Synthesis and structural analysis of 1,1,2-trichloro-2-[2-chloro-2-(organylsulfanyl)ethenyl]cyclopropanes: NMR, X-ray diffraction and QTAIM approach / V. S. Nikonova, E. P. Levanova, N. A. Korchevin, I. A. Ushakov, A. V. Vashchenko, I. B. Rozentsveig // J. Mol. Struct. – 2018. – V. 1153. – P. 28-33.
15. Пат. 2559614 РФ, 10.08.2015. Ненасыщенные изотиуруниевые соли в качестве компонентов электролитов блестящего никелирования / И. Б. Розенцвейг, Н. Г. Сосновская, А. О. Полякова, А. А. Истомина, Е. П. Леванова, **В. С. Вахрина**, В. А. Грабельных, Н. А. Корчевин. Б.И. № 22-2015.
16. Вахрина, В. С. Domino-реакции алкандиотиолятов с 2,3-дихлор-1-пропеном в среде гидразингидрат–КОН. XVI Всероссийская молодежная школа-конференция по органической химии / **В. С. Вахрина**, Е. П. Леванова, В. А. Грабельных, Н. В. Руссавская, Н. А. Корчевин, И. Б. Розенцвейг. – Пятигорск, Россия. – 2013. – С. 119.
17. Леванова, Е. П. Синтез новых 2-алкенилсульфанил пиримидинов. Третья Международная научная конференция «Новые направления в химии гетероциклических соединений» / Е. П. Леванова, В. А. Грабельных, **В. С. Вахрина**, Н. В. Руссавская, А. И. Албанов, Н. А. Корчевин, И. Б. Розенцвейг. – Пятигорск, Россия. – 2013. – С. 260.
18. Вахрина, В. С. Реакция поли(алкилендисульфидов) с 2,3-дихлор-1-пропеном – новый подход к синтезу ненасыщенных сераорганических соединений. XI Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2013» / **В. С. Вахрина**, Е. П. Леванова, В. А. Грабельных, Н. В. Руссавская, И. Б. Розенцвейг, Н. А. Корчевин. – Ярославль, Россия. – 2013. – С. 44.
19. Никонова, В. С. Синтез 1,1,2-трихлор-2-[2-хлор-2-(органилсульфанил)этинил]циклопропанов. Международный юбилейный конгресс, посвященный 60-летию Иркутского института химии А.Е. Фаворского СО РАН «Фаворский – 2017» / **В. С. Никонова**, Е. П. Леванова, И. Б. Розенцвейг. – Иркутск, Россия. – 2017. – С. 173.
20. Никонова, В. С. Синтез халькогенорганических соединений на основе дихлорэтенон. Международный юбилейный конгресс, посвященный 60-летию Иркутского института химии А.Е. Фаворского СО РАН «Фаворский – 2017» / **В. С. Никонова**, Е. П. Леванова, В. А. Грабельных, И. Б. Розенцвейг, Н. А. Корчевин. – Иркутск, Россия. – 2017. – С. 174.

*Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН, г. Иркутск.*