

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. А. Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

На правах рукописи

НИКОНОВА Валентина Сергеевна

**Алкенил- и алкинилзамещенные сульфиды на основе
ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов и
S-нуклеофилов**

Специальность 02.00.03 – органическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
И. Б. Розенцвейг

Иркутск – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СУЛЬФИДОВ (<i>литературный обзор</i>).....	9
1.1. Методы получения ацетиленовых сульфидов, основанные на процессах элиминирования	9
1.2. Синтез ацетиленовых сульфидов на основе ацетиленидов щелочных металлов.....	17
1.3. Синтез ацетиленовых сульфидов с использованием катализаторов на основе солей и комплексов переходных металлов.....	25
1.4. Синтез ацетиленовых сульфидов на основе производных гипервалентного иода.....	27
1.5. Процессы расщепления тиадиазольного кольца, приводящие к ацетиленовым сульфидам	29
1.6. Прочие методы синтеза ацетиленовых сульфидов	30
1.7. Ацетиленовые сульфиды как ключевые интермедиаты реакций.....	34
1.8. Заключение к литературному обзору	37
ГЛАВА 2. АЛКЕНИЛ- И АЛКИНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ СУЛЬФИДЫ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОФИЛОВ И S- НУКЛЕОФИЛОВ (<i>обсуждение результатов</i>).....	38
2.1. Сульфанирование ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов элементарной серой в основно-восстановительной системе гидразингидрат- основание	39
2.1.1. Взаимодействие 1,3-дихлорпропена с дисульфид-анионами,	39
2.1.2. Взаимодействие 1,1-дихлорэтена с сульфидом калия	41
2.2. Синтез алкенил- и алкинилсульфидов из ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов и органилдихалькогенидов в основно-восстановительной системе гидразингидрат-щелочь.....	42
2.2.1. Особенности взаимодействия 2,3-дихлор-1-пропена с дифенилдисульфидом и дибензилдисульфидом.....	42
2.2.2. Аллильная перегруппировка при халькогенировании 1,3-дихлорпропена	48
2.2.3. Халькогенирование 1,4-дихлорбутина-2 диорганилдисульфидами	54
2.3. Синтез ненасыщенных сераорганических соединений на основе домино- реакций алкандитиолятов с 2,3-дихлор-1-пропеном и 1,3-дихлорпропеном.....	60
2.4. Синтез алкенилсульфидов на основе изотиуриониевых солей	65

2.4.1. Синтез 2-(алкенилсульфанил)пиримидинов	65
2.4.2. Синтез 2-хлорпропенилсульфидов на основе (2-хлорпроп-2-ен-1-ил)изотиуроний хлорида	67
2.4.3. Примеры практического использования алкенилзамещенных изотиуриновых солей в качестве компонентов электролитов блестящего никелирования.....	71
2.5. 2-Хлорпроп-1-ен-3-ил сульфиды в реакции дегидрохлорирования.....	72
2.6. Дихлоркарбенилирование (2-хлорпроп-1-ен-3-ил)сульфидов.....	75
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	78
3.1. Сульфанирование ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов элементарной серой в основно-восстановительной системе гидразингидрат-основание	78
3.1.1. Взаимодействие 1,3-дихлорпропена с дисульфид-анионами,	78
3.1.2. Взаимодействие 1,1-дихлорэтена с сульфидом калия	80
3.2. Синтез алкенил- и алкинилсульфидов из ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов и органилдихалькогенидов в основно-восстановительной системе гидразингидрат-щелочь	80
3.2.1. Взаимодействие 2,3-дихлор-1-пропена с дифенилдисульфидом и дибензилдисульфидом.....	80
3.2.2. Халькогенирование 1,3-дихлорпропена	84
3.2.3. Халькогенирование 1,4-дихлорбутина-2 диорганилдисульфидами	90
3.3. Синтез ненасыщенных сераорганических соединений на основе домино-реакций алкандитиолятов с 2,3-дихлор-1-пропеном и 1,3-дихлорпропеном.....	93
3.4. Синтез алкенилсульфидов на основе изотиуриновых солей	97
3.4.1. Синтез 2-(алкенилсульфанил)пиримидинов.....	97
3.4.2. Синтез 2-хлорпропенилсульфидов на основе (2-хлорпроп-2-ен-1-ил)изотиурионий хлорида	101
3.5. 2-Хлорпроп-1-ен-3-ил сульфиды в реакции дегидрохлорирования.....	106
3.6. Дихлоркарбенилирование (2-хлорпроп-1-ен-3-ил)сульфидов.....	107
ВЫВОДЫ	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	112

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Важными представителями сераорганических соединений являются аллилсульфиды и винилсульфиды, которые встречаются в живой природе, широко используются в органическом синтезе [1-10]. Их структурные особенности (наличие атомов серы, кратных связей, активных метиленовых групп) предопределяют создание новых пестицидов, лекарственных препаратов, реагентов-комплексообразователей и других практически полезных веществ.

Наличие в структуре ненасыщенных сульфидов атома хлора позволяет расширить возможности последующих превращений. Помимо атома серы, способного подвергаться окислению, и кратных связей, открывающих широкие возможности для процессов присоединения, в структуре хлоралкенилсульфидов содержатся также атомы хлора, способные к реакциям элиминирования и замещения (Рис. 1.).

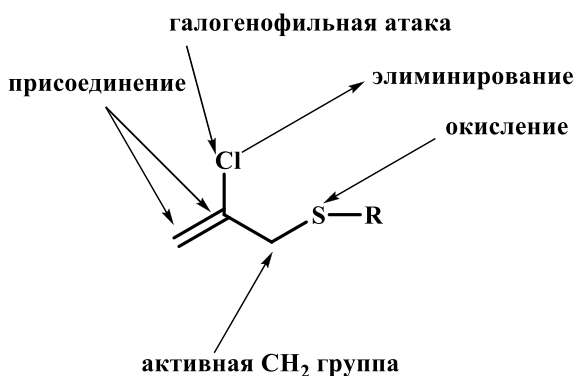


Рис. 1. Возможные превращения хлоралкенилсульфидов на примере 2-хлорпропенилсульфида

Такие особенности реакционной способности хлоралкенилсульфидов перспективны при получении труднодоступных органических производных серы, имеющих ациклическое или циклическое строение, содержащих разнообразные функциональные группы, олефиновые, алленильные и ацетиленовые фрагменты, представляющие интерес в качестве реагентов, практически важных веществ или их прекурсоров.

Кроме того, исследования в области химии хлоралкенилсульфидов неразрывно связаны с получением новой информации о базовых процессах органической и элементоорганической химии. 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, легко генерируемые S-нуклеофилы) с ненасыщенными галогенсодержащими

электрофилами. Среди таких базовых реагентов большой интерес представляют изомерные дихлорпропены.

Дихлорпропены являются отходами ряда многотоннажных хлорорганических производств [11, 12]. Таким образом, они являются не просто доступными реагентами, а веществами, подлежащими рациональной переработке. Особенности строения дихлорпропенов – атом хлора в аллильном положении и атом хлора, связанный с sp^2 -гибридизованным атомом углерода, позволяют считать их перспективными реагентами для синтеза разнообразных ненасыщенных сераорганических соединений. Кроме дихлорпропенов другими доступными реагентами, привлекательными с точки зрения получения ценных ненасыщенных сульфидов, можно считать винилиденхлорид и 1,4-дихлорбутин-2.

Элементная сера, являясь отходом нефте-, газопереработки и металлургической промышленности, по сути представляет собой техногенное сырье и, вместе с тем, это дешевый доступный и удобный в работе реагент [1], переработка которого в высокотехнологичную продукцию является актуальной задачей. Однако прямые реакции большинства органических соединений с элементной серой осуществляются в достаточно жестких условиях [2]. Поэтому применяют подходы, которые основаны на предварительном восстановлении серы в сульфид- или полисульфид-анионы. Подобная «восстановительная активация» эффективно осуществляется, например, в основно-восстановительных системах на базе гидразина [13], которые могут использоваться и для восстановительного расщепления дисульфидов. Полученные в этих реакциях анионы S^{2-} , S_2^{2-} и RS^- *in situ* вовлекаются во взаимодействие с органическими электрофилами или полиэлектрофилами, что позволяет синтезировать разнообразные серосодержащие производные, в том числе ценные реагенты, биологически активные вещества, лиганды [14]. 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 эффективных методов получения сераорганических производных на базе реакций ненасыщенных дигалогенсодержащих электрофилов с S-нуклеофилами, генерируемыми *in situ* действием основно-восстановительной системы «гидразингидрат-основание» на элементную серу и диорганилдисульфиды, а также с

тиомочевинной. Для достижения поставленной цели были запланированы и решены следующие задачи:

- изучить особенности сульфанирования ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов элементарной серой в основно-восстановительной системе «гидразингидрат-основание» на примере превращений 1,3-дихлорпропена и винилиденхлорида;
- исследовать реакции ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов с S-нуклеофилами, используя 2,3-дихлорпропен, 1,3-дихлорпропен, 1,4-дихлорбутин-2 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, протекающие 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-дихлорбутина-2 с S-нуклеофилами и S,S-динуклеофилами, генерированными действием основно-восстановительной системы «гидразингидрат-основание» на элементарную серу и диорганилдисульфиды.

Разработаны методы получения перспективных серосодержащих реагентов - бис(хлорпропенил)сульфидов и бис(хлорпропенил)дисульфидов, из 1,3-дихлорпропена или 2,3-дихлорпропена и элементарной 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 образуются в присутствии моноэтаноламина и не образуются в присутствии КОН.

Показано, что винилиденхлорид при взаимодействии с сульфидом калия, генерированным *in situ* из элементарной серы действием гидразингидрата в присутствии КОН, в мягких условиях превращается в 1,4-дитиин. В присутствии моноэтаноламина данная реакция не происходит.

Изучены особенности халькогенирования 2,3-дихлорпропена и 1,3-дихлорпропена дифенилдихалькогенидами и дибензилдихалькогенидами в основно-восстановительной системе

гидразингидрат–КОН. Продemonстрирована возможность получения широкого ряда сульфидов и селенидов, в том числе аллильных, алленовых, 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.

На основе реакций 1,4-дихлорбутина-2 с диорганилдисульфидами в среде гидразингидрат–КОН 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 алленовые группировки 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, тиомочевины и 1,3-дикарбонильных соединений.

Изучено поведение ряда 2-хлор-1-пропен-3-ил сульфидов в условиях 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.

Продemonстрированы особенности дихлоркарбенилирования ряда хлорпропенилсульфидов. Показано, что процесс включает удлинение углеродной цепи селективно со стороны хлорпропенильной группы за счет внедрения дихлоркарбена с последующим образованием (органилсульфанилхлорвинил)трихлорциклопропанов.

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 опубликовано 14 статей в журналах: J. Sulfur Chemistry, J. Mol. Struct., ЖОрХ, ЖОХ, Известия АН. Серия хим, а также тезисы 3-х докладов. По результатам работы 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.

ГЛАВА 1. СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СУЛЬФИДОВ (*литературный обзор*)

Алкинилзамещенные сульфиды являются соединениями, объединяющими химию ацетилена с химией сераорганических производных, и в связи с этим представляют огромный интерес в качестве ценных реагентов. Например, ацетиленовые сульфиды используются в синтезе гетероциклических производных [15, 16], функционализированных полиненасыщенных систем [17], высокоэлектрофильных ацетиленовых сульфонов [18], широко применяются в химии элементоорганических соединений [19-23], являются объектами теоретических исследований [16, 24]. Таким образом, разработка методов получения и изучение реакционной способности ацетиленовых сульфидов остаются актуальными задачами. В рамках этих задач целесообразным является обобщение известных литературных данных, касающихся химии ацетиленовых сульфидов. В то же время массив публикаций по этой теме настолько большой, что не может быть рассмотрен в пределах ограниченной по объему кандидатской диссертации. В связи с этим, первая глава настоящей диссертационной работы включает анализ публикаций, имеющих отношение только к синтезу алкинилсульфидов.

Необходимость написания обзора на эту тему обусловлена тем, что, с одной стороны, имеющиеся обзорные работы в данной области либо существенно устарели с момента написания [25], либо синтез ацетиленовых сульфидов в них представлен фрагментарно [26, 27] или не является основным предметом этих работ [28-30]. С другой стороны, обобщение и анализ публикаций по указанной теме позволяет выбрать наиболее актуальные направления развития собственных исследований на фоне имеющихся мировых тенденций, дает возможность сопоставить полученные результаты с известными литературными данными.

В настоящем обзоре не рассматривается синтез хлорэтинилсульфидов, поскольку их химия подробно рассмотрена в недавней монографии [31].

1.1. Методы получения ацетиленовых сульфидов, основанные на процессах элиминирования

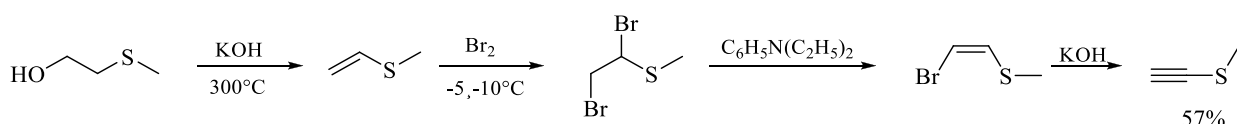
Классическим методом получения ненасыщенных производных является дегидрогалогенирование галогензамещенных алифатических соединений. Такой подход давно и с успехом применяется и при получении ацетиленовых сульфидов. В реакцию могут вовлекаться дигалогеналкилсульфиды как с вицинальным, так и с геминальным расположением галогенов. Чаще всего используются дибромалкилсульфиды, которые образуют ацетиленовые производные через промежуточные галогеналкенилсульфиды. Дигалогеналкилсульфиды, как правило, получают галогенированием соответствующих алкенилсульфидов или

мультикомпонентным тиолированием-хлорированием альдегидов действием тиолов (сероводорода) и соляной кислоты.

В присутствии аминов или спиртовой щелочи при умеренных температурах реакция останавливается на стадии промежуточных галогеналкенилсульфидов. В более жестких условиях, при использовании амидов щелочных металлов, металлоорганических реагентов, твердой или спиртовой щелочи при нагревании процесс завершается образованием ацетиленовых производных.

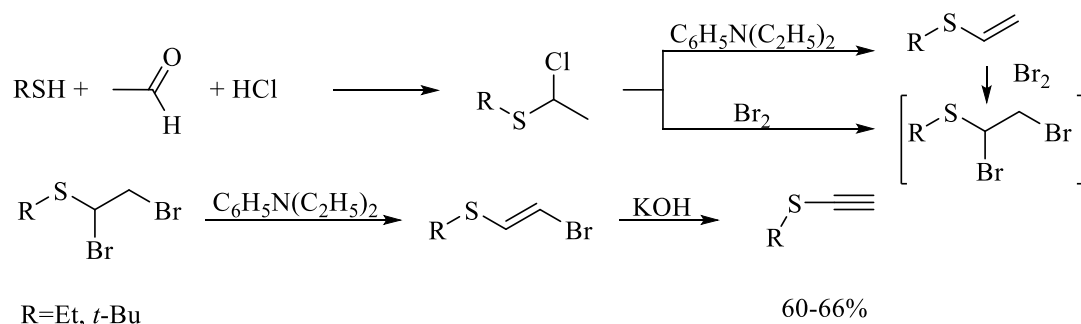
Например, метилэтинилсульфид был получен в результате последовательных превращений, включающих дегидратацию (2-гидроксиэтил)метилсульфида, бромирование промежуточного метилвинилсульфида, дегидробромирование дибромэтилметилсульфида под действием диэтиланилина и окончательное дегидробромирование (β -бромвинил)метилсульфида действием твердого KOH при температуре 40°C [32] (Схема 1.1).

Схема 1.1.



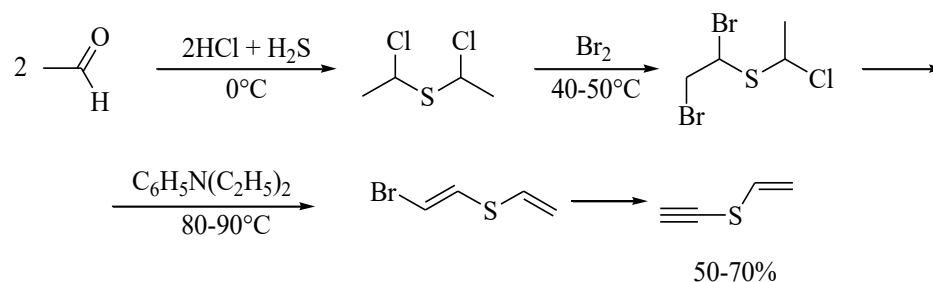
Другим примером являются этилтио- и *трет*-бутилтиоацетилены, полученные в результате многостадийных превращений, одной из ключевых стадий которых является дегидробромирование промежуточных 1,2-дибромэтил- или *трет*-бутилсульфидов [33] (Схема 1.2).

Схема 1.2.



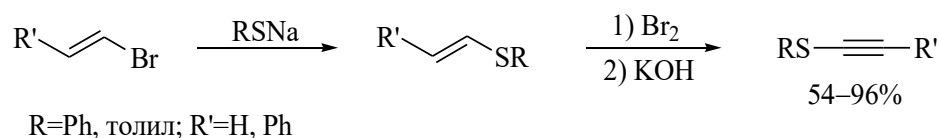
Винилсульфанилацетилен был получен в результате последовательных реакций галогенирования-дегидрогалогенирования α,α -бис(хлорэтил)сульфида [34, 35], который в свою очередь синтезировали действием соляной кислоты и сероводорода на ацетальдегид (Схема 1.3).

Схема 1.3.



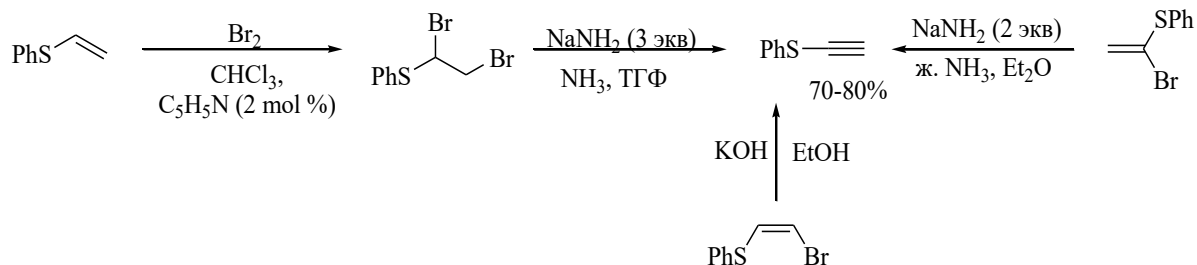
В ряде случаев промежуточные (галогеналкенил)сульфиды можно вовлекать в дальнейшее дегидрогалогенирование без выделения в индивидуальном виде (Схема 1.4). Таким путем были получены ацетиленовые сульфиды, содержащие ароматические заместители. Кроме дегидробромирования другими ключевыми стадиями этих превращений являлись синтез соответствующих винилсульфидов действием тиофенолятов натрия на бромалкены и бромирование промежуточных винилсульфидов [36].

Схема 1.4.



Тот же фенилтиоацетилен был синтезирован дегидробромированием Z-2-бромэтинилфенилсульфида [37], изомерного ему 1-бромэтинилфенилсульфида [26] или 1,2-дибромэтилфенилсульфида без выделения промежуточного бромвинилсульфида [38]. В качестве дегидрогалогенирующей системы в этих случаях использовались спиртовая щелочь, амид натрия в жидком аммиаке и эфире или ТГФ соответственно (Схема 1.5).

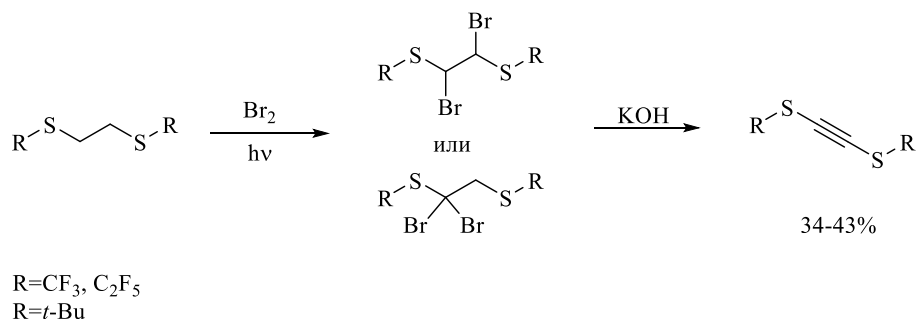
Схема 1.5.



Промежуточные дибромалкилсульфиды могут быть получены и в результате радикального бромирования исходных алкилсульфидов (Схема 1.6). Например, бис(трифторметилсульфанил)ацетилен [39], а также его аналоги, содержащие пентафторэтильную группу [39] и *трет*-бутильную группу [40] были синтезированы в

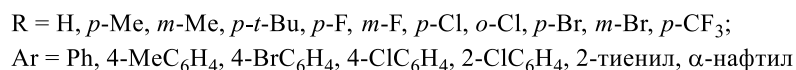
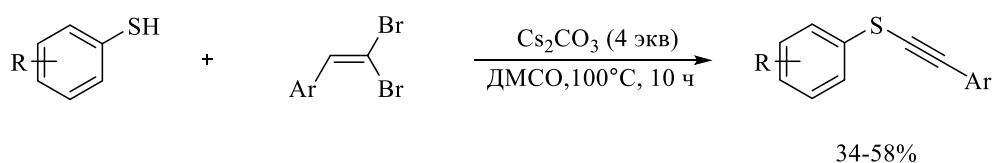
результате бромирования соответствующих 1,2-бис(органисульфанил)этанов с последующим дегидробромированием смеси промежуточных соединений.

Схема 1.6.



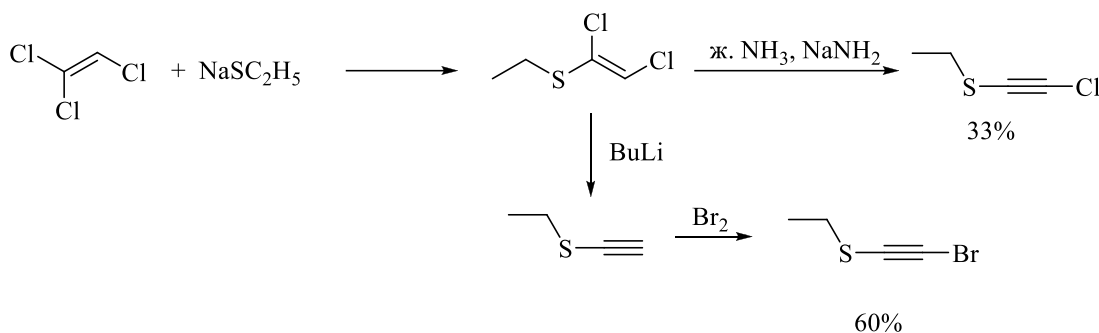
Разработан метод синтеза ароматических ацетиленовых сульфидов реакцией арентиолов с 1,1-дибром-1-алкенами в присутствии избытка карбоната цезия в качестве основания при нагревании в ДМСО [41] (Схема 1.7). Можно полагать, что процесс протекает либо через нуклеофильное винильное замещение одного из атомов брома на арилтиольный фрагмент с последующим *in situ* дегидробромированием промежуточного бромалкенилсульфида, либо через образование бромацетиленового интермедиата, который реагирует с тиолом по типу присоединение-элиминирование.

Схема 1.7.



Ацетиленовые сульфиды могут быть получены не только из бромзамещенных алкил- или алкенилсульфидов, но также и на основе хлорзамещенных в результате процессов дегидрохлорирования. Так, взаимодействием трихлорэтилена с этантиолятом натрия с последующим дегидрохлорированием промежуточного 1,2-дихлорэтилфенилсульфида был синтезирован 1-хлор-2-(этилсульфанил)ацетилен [42] (Схема 1.8). Для дегидрохлорирования в этом случае использовался амид натрия в жидком аммиаке.

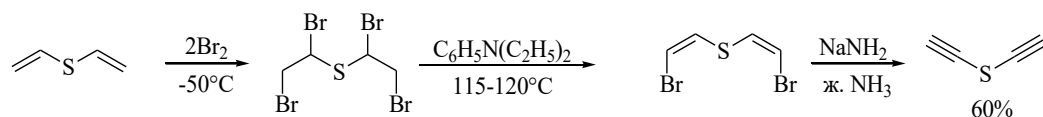
Схема 1.8.



При действии бутиллития вместо амида натрия реакция протекала иначе – образовался этилсульфанилацетилен, бромирование которого привело к получению 1-бром-2-этилсульфанилацетилена [43] (Схема 1.8).

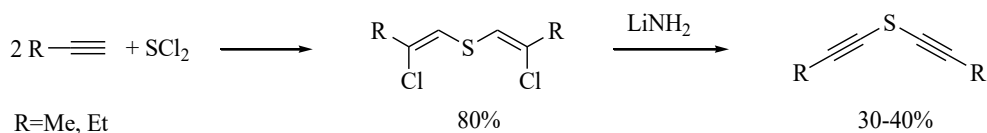
Отмеченные подходы с успехом использованы также и для получения бисацетиленовых сульфидов. Так, в результате последовательных реакций бромирования-дегидробромирования дивинилсульфида осуществлен синтез бис(бромвинил)сульфида, который был использован в дальнейшем получении диэтинилсульфида [44] (Схема 1.9).

Схема 1.9.



Представители бис(алкинил)сульфидов были получены также в результате действия амида лития на соответствующие бис(хлоралкенил)сульфиды [45], которые в свою очередь могут быть получены в результате присоединения двуххлористой серы к алкинам.

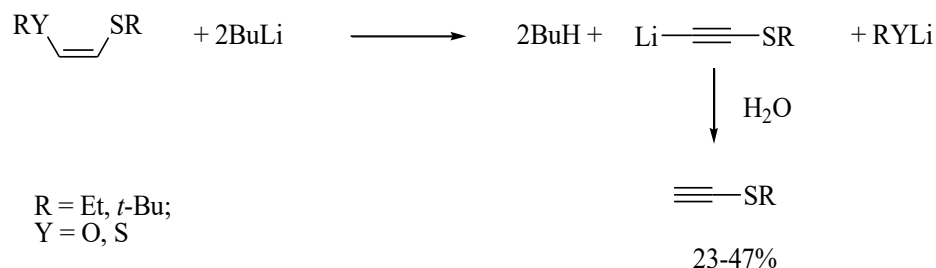
Схема 1.10.



Наряду с дегидрогалогенированием синтез ацетиленовых сульфидов может быть осуществлен в результате элиминирования спиртов или тиолов. Примерами таких синтетических подходов являются синтезы ароматических и алифатических ацетиленовых сульфидов, которые образуются из *цис*- или *транс*-этилен-1,2-бистиоэфиров в результате элиминирования тиола под действием бутиллития [46, 47] или амида натрия [48] (Схема 1.11). Отмечается, что при элиминировании алкантиолов процесс обратим, поэтому для смещения

равновесия в сторону образования ацетиленовых сульфидов необходимо удалять соответствующий алкантиолят лития из сферы реакции до проведения гидролиза [48].

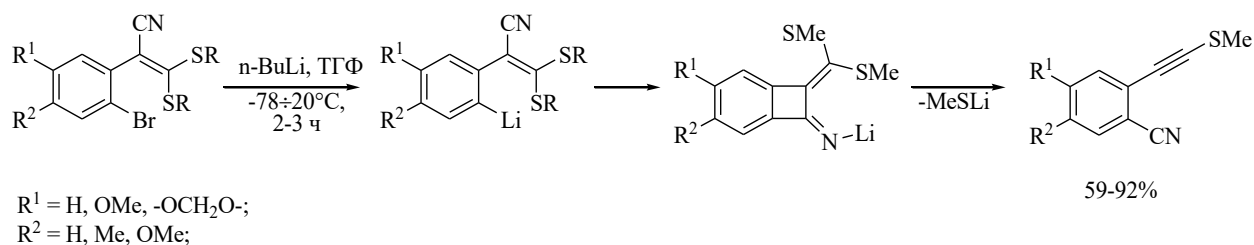
Схема 1.11.



При вовлечении в реакцию с бутиллитием 1-алкокси-2-органисульфанилалкенов селективно элиминируется спирт. В этом случае соответствующий промежуточный алколюлят лития можно не выделять из реакционной смеси [47].

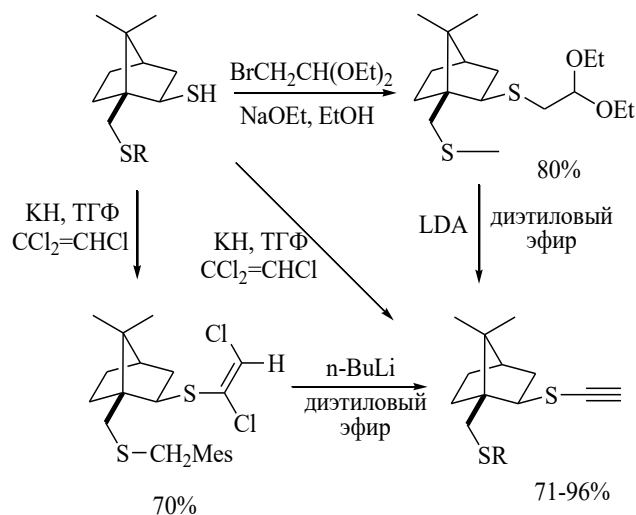
При действии бутиллития на 3,3-бис(алкилтио)-*орто*-бромакрилонитрилы происходит образование *орто*-цианоарилацетиленовых сульфидов [49] (Схема 1.12). Реакция, как полагают авторы, протекает через промежуточные литированные бензоциклобутанимины и также включает стадию элиминирования тиола.

Схема 1.12.



Разработаны удобные методы получения энантимерно чистых 10-(*R*-тио)-2-экзо-борнантиолов из соответствующих, изображенных на схеме, (1*S*)-камфор-10-тиолов [50]. Методы основаны на алкилировании тиолов трихлорэтиленом или диэтилацеталем бромуксусного альдегида с последующим дегидрохлорированием или элиминированием двух молекул этанола соответственно (Схема 1.13).

Схема 1.13.



Описан трехстадийный одnoreакторный метод получения ацетиленовых сульфидов, основанный на превращениях сульфанилзамещенных ароматических кетонов. В соответствии с этим методом 2-(алкилсульфанил)-1-арилэтанон или 2,2'-сульфандиилбис(1-арилэтанон) последовательно вводят в реакцию с LHMDs (гексаметилдисилазан-лития) и диэтилхлорфосфатом. Образующийся в результате этого промежуточный фосфат енола вовлекают в последующее элиминирование, индуцируемое действием гексаметилдисилазан-лития [51] (Схемы 1.14, 1.15).

Схема 1.14.

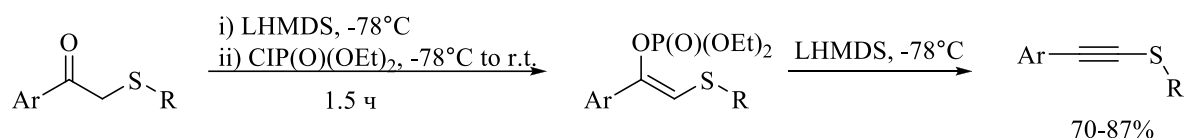
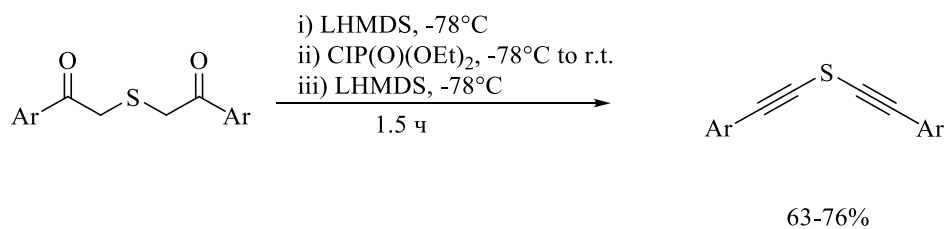


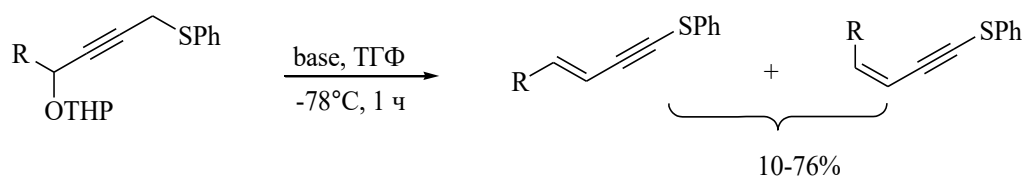
Схема 1.15.



Метод позволяет синтезировать арилэтинилсульфиды и бис(арилэтинил)сульфиды с выходами от умеренных до хороших [51].

Известен метод трансформации пропаргилсульфидов, содержащих тетрагидропиранилокисильный фрагмент, в сульфанилзамещенные алкенины, которые образуются в виде смесей *E*- и *Z*- изомеров (соотношение изомеров *Z/E* = 1:0.32 при использовании в качестве основания MeLi и *Z/E* = 0.06:1.0 в случае KHMDS) [52] (Схема 1.16). Реакция протекает под действием сильных оснований – метиллития или KHMDS (гексаметилдисилиламид калия), вызывающих миграцию тройной связи в сторону атома серы, снятие тетрагидропирановой защиты и элиминирование воды.

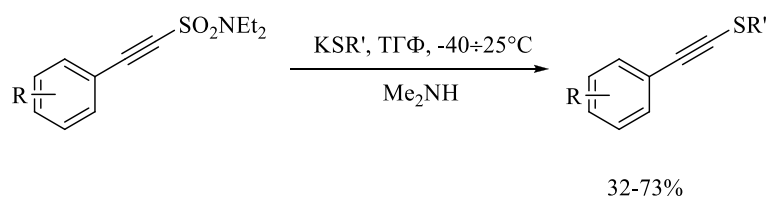
Схема 1.16.



R = Me, Ph, PhCH₂CH₂, C₆H₁₁, 1-нафтил, 9-антрил
base = MeLi, KHMDS

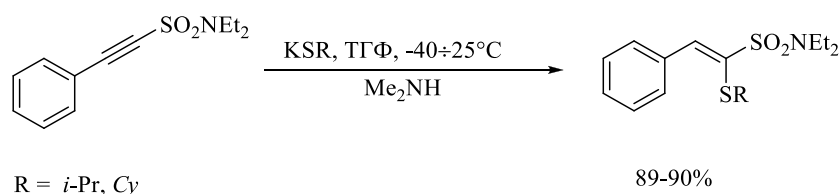
Наконец, разработан метод получения с удовлетворительными выходами ацетиленовых сульфидов, основанный на взаимодействии тиолятов калия с алкинил-N,N-диэтилсульфонамидами [53] (Схема 1.17). По-видимому, реакция протекает через стадию присоединения тиолята-аниона с последующим элиминированием аминосульфонильной группы. В ряде случаев авторам удалось выделить промежуточные аддукты, которые с наибольшими выходами образуются в случае реакции с вторичными тиолами (Схема 1.18).

Схема 1.17.



R = H, *p*-Me, *o*-Br, *p*-Br, *o*-MeO, *m*-MeO, *p*-MeO, *p*-CF₃
R' = Et, *t*-Bu, (CH₂)₅Me, (CH₂)₂NEt₂, Bn

Схема 1.18.



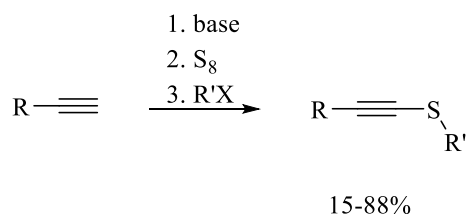
Таким образом, среди процессов элиминирования в синтезе ацетиленовых сульфидов наибольшее распространение получили методы дегидрогалогенирования и элиминирование органилоксидных или органилсульфидных групп. Все эти превращения реализуются в присутствии сильных оснований, среди которых используются твердая или спиртовая щелочи, амиды щелочных металлов в жидком аммиаке, металлоорганические соединения.

1.2. Синтез ацетиленовых сульфидов на основе ацетиленидов щелочных металлов

Как известно [2], методы металлоорганической химии позволяют осуществить синтез разнообразных органических сульфидов. Соответственно, для получения ацетиленовых сульфидов в качестве высоко нуклеофильных металлоорганических реагентов могут применяться активные ацетилениды щелочных металлов или магния. При этом в качестве второго ключевого реагента используются элементарная сера, сульфенилгалогениды, дисульфиды, тиоцианаты, тиосульфаты и сульфенамиды.

Так, реакция элементарной серы с ацетиленидами натрия или лития приводит к соответствующим ацетиленовым тиолятам в качестве интермедиатов, которые легко алкилируются алкилгалогенидами, давая ацетиленовые сульфиды [54-56] (Схема 1.19).

Схема 1.19.



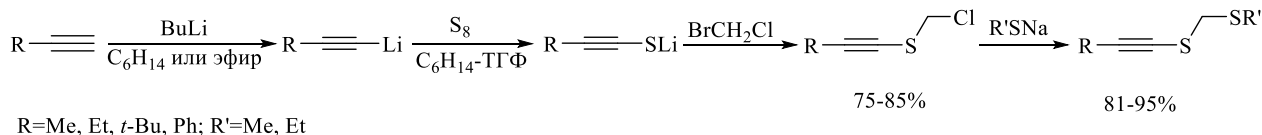
R=Ph; R'=Me; X=I; base = NaNH₂(NH₃) [54]

R=Et; R'=Et; X=Br; base=NaNH₂(NH₃) [55].

R=*n*-Bu, *n*-C₆H₁₃, Ph; R'=Me, Et, *n*-Pr, *i*-Pr, *n*-Bu, Bn, CH₂COOEt; X=Br, Cl, I; base = *n*-BuLi [56].

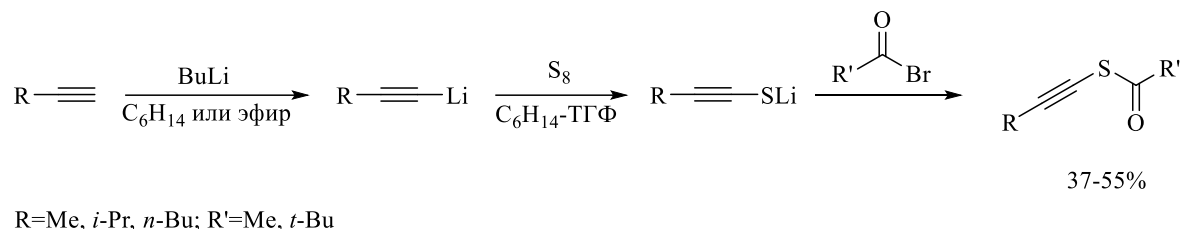
Действием элементарной серы на ацетиленид лития с последующим алкилированием промежуточного тиолята бромхлорметаном были получены хлорметилсульфанилалкины, которые сами являются алкилирующими агентами при дальнейшей реакции с тиолами [57] (Схема 1.20).

Схема 1.20.



Ацилтиоалкины были получены последовательным действием на ацетилениды лития элементарной серой и ацилбромидов [58].

Схема 1.21.



Осуществлено алкилсульфанилирование представителей енинов и диенов. Реакция протекает в жидком аммиаке при последовательном действии амида натрия, элементарной серы и алкилирующего агента, в качестве которого используют алкилбромиды или алкилиодиды [59, 60] (Схемы 1.22, 1.23).

Схема 1.22.

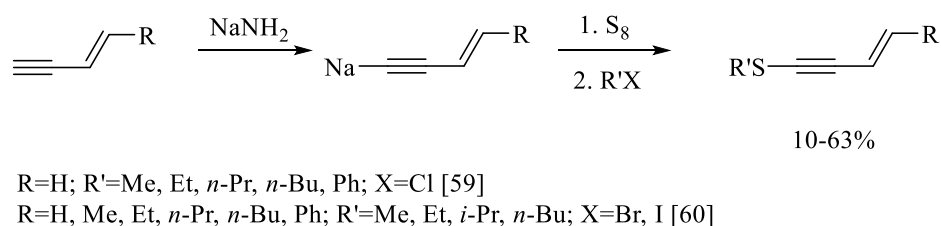
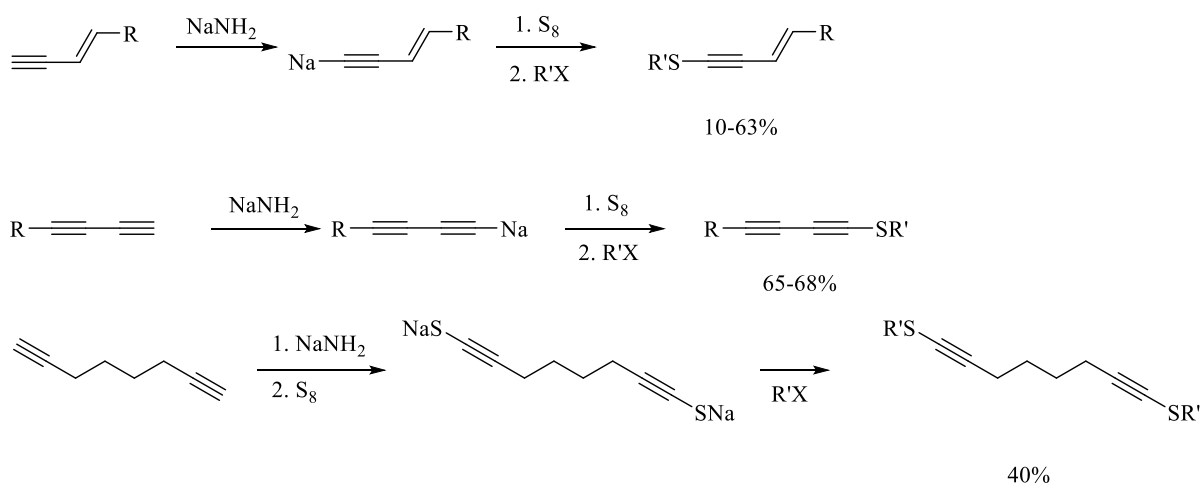


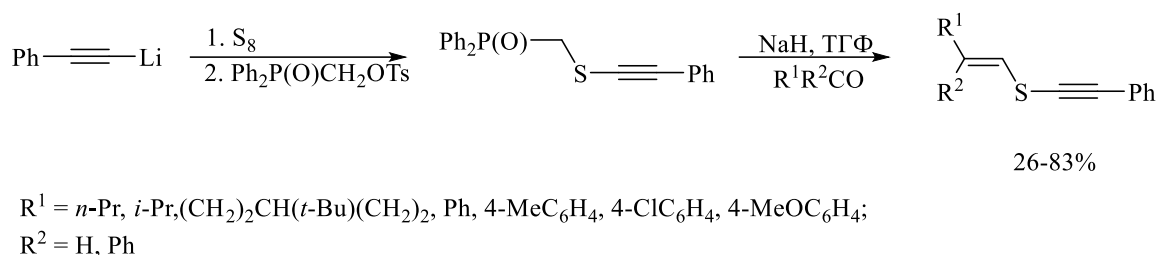
Схема 1.23.



R=H, Me, Et, *n*-Pr, *n*-Bu, Ph; R'=Me, Et, *i*-Pr, *n*-Bu; X=Br, I [60]

Разработан подход к получению (фенилэтинил)винилхалькогенидов, которые образуются преимущественно в виде *E*-изомеров в реакции Хорнера-Виттига с участием (дифенилфосфорил)метилфенилэтинилхалькогенидов, которые, в свою очередь, синтезированы последовательным действием элементарного халькогена и (дифенилфосфорил)метилтозилата на фенилацетиленид лития [61] (Схема 1.24).

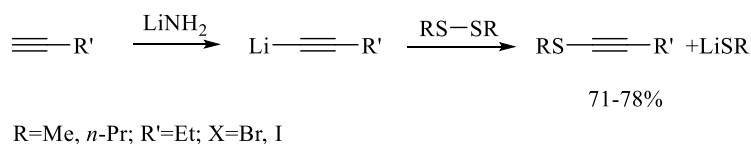
Схема 1.24.



Анализ вышеизложенных литературных данных позволяет сделать вывод, что использование элементарной серы при получении ацетиленовых сульфидов предполагает необходимость проведения дополнительной стадии - алкилирования или ацилирования промежуточного тиолята. Для упрощения эксперимента вместо элементарной серы для введения органилсульфанильного заместителя в реакциях с ацетиленидами металлов можно использовать дисульфидные соединения.

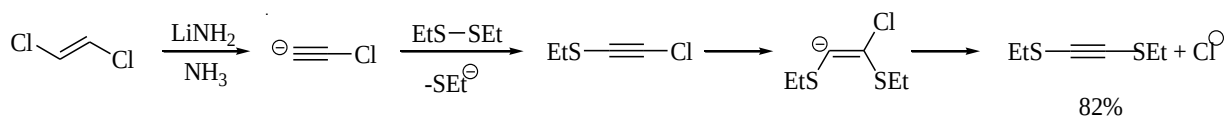
Так, ацетиленовые сульфиды образуются из терминальных ацетиленов и диорганилдисульфидов под действием амидов щелочных металлов в жидком аммиаке [62] (Схема 1.25).

Схема 1.25.



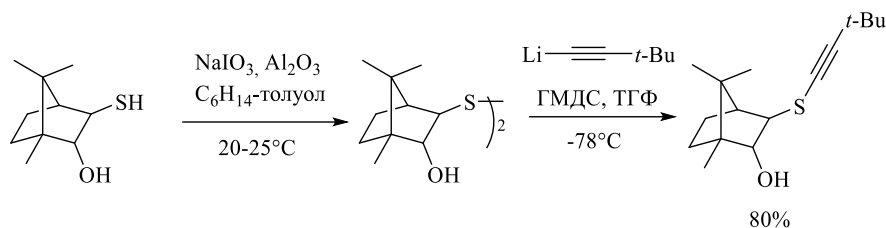
На примере реакции диэтилдисульфида с изомерами 1,2-дихлорэтилена в тех же условиях (действие амида лития) показано, что происходит образование 1,2-бис(этилсульфанил)ацетилена [62] (Схема 1.26).

Схема 1.26.



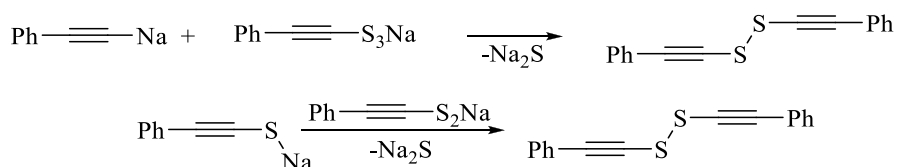
К соответствующему ацетиленовому сульфиду приводит реакция *трет*-бутилацетиленида лития с дисульфидом, содержащим фрагмент изоборнеола [63] (Схема 1.27).

Схема 1.27.



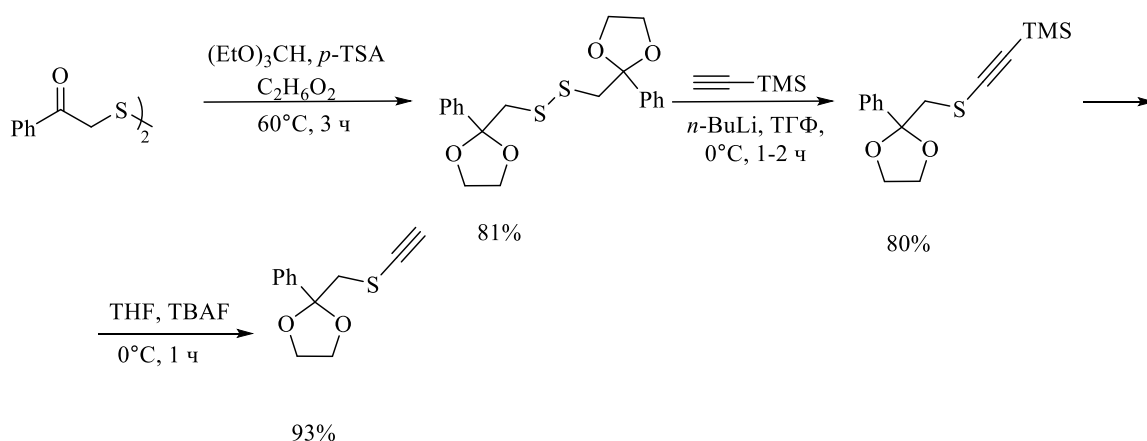
Описан синтез серосодержащих ацетиленовых производных, в которых фенилацетиленовые фрагменты связаны дисульфидными мостиками [54] (Схема 1.28). Они были получены реакцией фенилацетиленида натрия с натриевой солью (фенилэтинил)трисульфана или взаимодействием алкинилтиолятов с солями (алкинил)дисульфанов.

Схема 1.28.



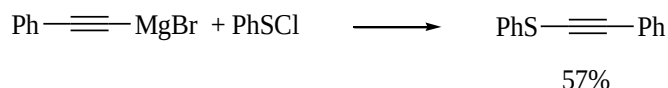
Ацетиленовый сульфид, содержащий одновременно триметилсилильную защиту ацетиленового фрагмента и диоксолановую защиту карбонильной группы был получен реакцией соответствующего (2-фенилдиоксолан-2-ил)метилдисульфида с триметилсилилацетиленидом лития в ТГФ при 0°C (Схема 1.29). На последующей стадии триметилсилильная защита снималась действием ТВАФ (тетрабутиламмонийфторид) [15].

Схема 1.29.



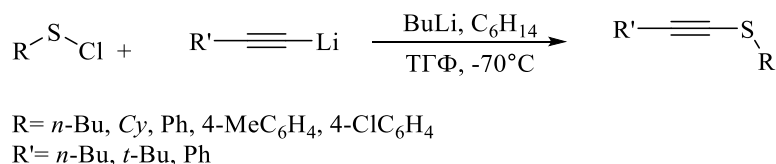
Для получения ацетиленовых сульфидов в реакции с ацетиленидами металлов могут вовлекаться также и сульфенилгалогениды. Например, 1-фенилсульфанил-2-фенилацетилен был получен обработкой фенилацетилена реактивом Гриньяра и фенилсульфенилхлоридом [36] (Схема 1.30).

Схема 1.30.



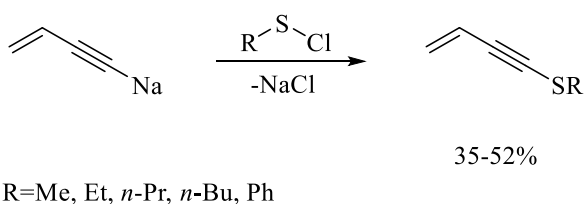
Ряд ацетиленовых сульфидов был получен по реакции ацетиленидов лития с алкилсульфенилхлоридами [19] (Схема 1.31).

Схема 1.31.



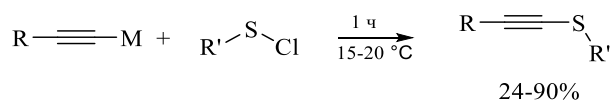
Подобным же образом – реакцией винилацетиленида натрия с сульфенилхлоридами, был синтезирован ряд винилэтинилалкилсульфидов [59] (Схема 1.32).

Схема 1.32.



Запатентован синтез перфторалкилсульфанилацетиленов, основанный на реакциях перфторалкилсульфенилхлоридов (или -бромидов) с ацетиленидами щелочных металлов или магния [39] (Схема 1.33).

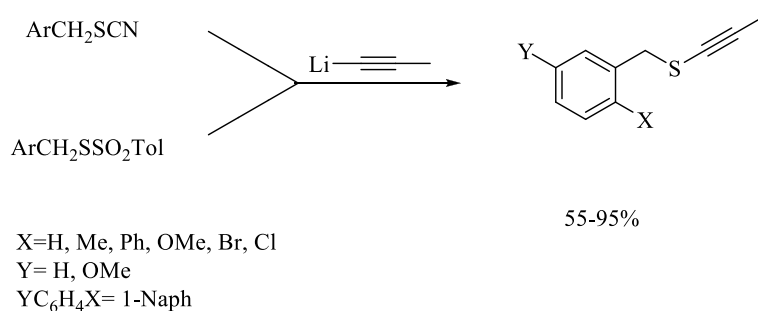
Схема 1.33.



Реагенты		Полифторалкил- тиоацетилены
CF ₃ SCl	C ₆ H ₅ C≡CMgBr	C ₆ H ₅ C≡CSCF ₃
CF ₃ SCl	C ₆ H ₅ C≡CLi	C ₆ H ₅ C≡CSCF ₃
CF ₃ SCl	BrMgC≡CMgBr	CF ₃ SC≡CSCF ₃ CF ₃ SC≡CH
ClCF ₂ SCl	C ₆ H ₅ C≡CMgBr	C ₆ H ₅ C≡CSCF ₂ Cl
CF ₃ SBr	CH ₃ C≡CMgI	CH ₃ C≡CSCF ₃
n-C ₃ F ₇ -Cl	n-C ₄ H ₉ C≡CMgBr	C ₄ H ₉ C≡CSCC ₃ F ₇
(CF ₃) ₂ CFSCl	 ≡—K	 ≡—SCF(CF ₃) ₂
CF ₃ (CF ₂) ₃ SCl	C ₆ H ₅ CH ₂ C≡CNa	C ₆ H ₅ CH ₂ C≡CS(CF ₂) ₃ CF ₃
CF ₃ (CF ₂) ₈ SCl	CH ₃ C ₆ H ₄ C≡CRb	CH ₃ C ₆ H ₄ C≡CS(CF ₂) ₈ CF ₃
CF ₃ (CF ₂) ₁₁ SCl	BrMgC≡CMgBr	CF ₃ (CF ₂) ₁₁ SC≡CS(CF ₂) ₁₁ CF ₃
HCFCICF ₂ SCl	C ₂ H ₅ C≡CMgI	C ₂ H ₅ C≡CSCF ₂ CHFCl
HCF ₂ CF ₂ SCl	HC≡CMgCl	HC≡CSCF ₂ CHF ₂
HCF ₂ CHFSCl	 ≡—Cs	 ≡—SCHFCHF ₂
ClCF ₂ CF ₂ SCl	CF ₃ C≡CMgBr	CF ₃ C≡CSCF ₂ CF ₂ Cl
ClCF ₂ CH ₂ SCl	C ₂ H ₅ C≡CMgBr	C ₂ H ₅ C≡CSCH ₂ CF ₂ Cl

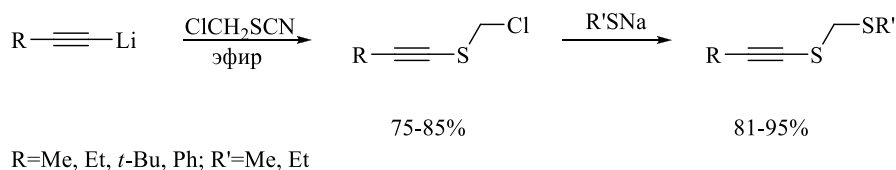
Ряд бензилалкинилсульфидов синтезирован действием ацетиленидов лития на тиотозилаты или тиоцианаты [64] (Схема 1.34).

Схема 1.34.



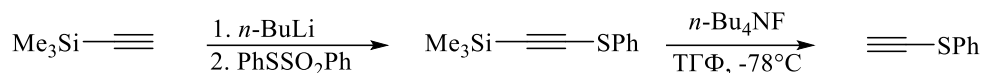
Один из методов получения (хлорметилсульфанил)алкинов основан на реакции хлорметилтиоцианата с ацетиленидами лития [57] (Схема 1.35).

Схема 1.35.



Фенилэтинилсульфид был получен с высокими выходами в результате взаимодействия фенилтиофенилсульфоната с триметилсилилацетиленом лития и последующим снятием силильной защиты [65] (Схема 1.36).

Схема 1.36.



Синтетический подход с использованием тиосульфатов, которые вовлекались в реакцию с ацетилендами лития, использован при получении 1-хлор-2-(этилсульфанил)ацетилена [42], а также ацетиленовых сульфидов, содержащих триметилсилилэтильный заместитель [66] (Схемы 1.37, 1.38).

Схема 1.37.

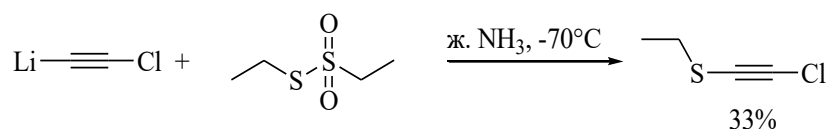
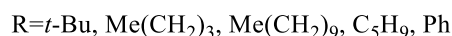
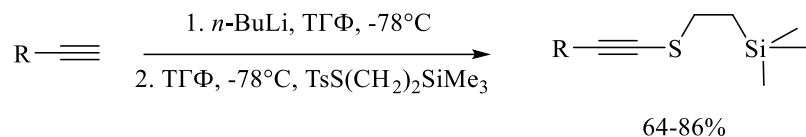


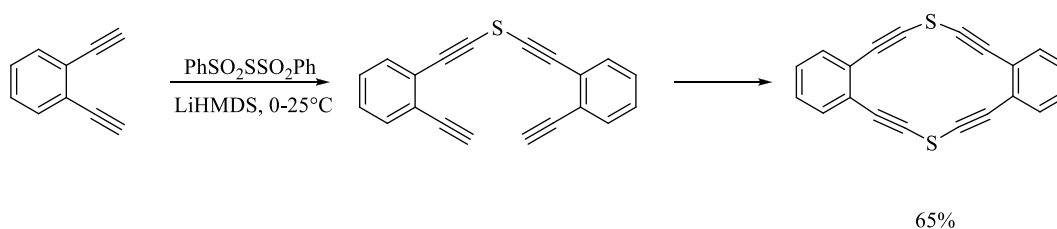
Схема 1.38.



Отмечается [66], что использование 2-(триметилсилил)этилсульфенилхлорида для тех же синтетических целей не позволяет осуществить синтез изображенных целевых ацетиленовых сульфидов с приемлемым выходом.

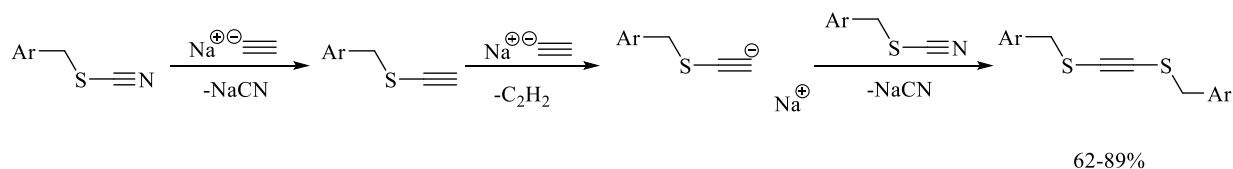
Макроциклический ацетиленовый сульфид — соответствующий октадегидродибензодитиациклотетрадецин, синтезирован из 1,2-диэтинилбензола при действии гексаметилдисилазан-лития в присутствии бис(фенилсульфонил)сульфида в качестве источника сульфанильной группы [67] (Схема 1.39).

Схема 1.39.



Еще один подход к получению ацетиленовых сульфидов, основанный на взаимодействии ацетиленидов с тиоцианидами, использован в синтезе симметричных бис(бензилсульфанил)ацетиленов [68] (Схема 1.40).

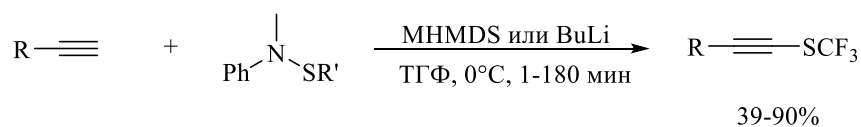
Схема 1.40.



Ar=Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 2-BrC₆H₄, α-нафтил, β-нафтил

Наконец, для введения перфторалкилсульфанильной группы в структуру ацетиленов с успехом применяют N-метил-N-фенилперфторалкансульфенамиды в присутствии бутиллития или амидов щелочных металлов [69, 70] (Схема 1.41). Очевидно, что одной из ключевых стадий процесса в этом случае является образование промежуточного соответствующего ацетиленида.

Схема 1.41.



R=C₅H₁₁, C₈H₁₇, C₅H₉, C₆H₉, C₆H₁₁, C₆H₁₁CH₂, IC₃H₆, Ph, 4-MeC₆H₄, BnCH₂,
4-MeOC₆H₄, 4-CO₂(Me)C₆H₄, BnNMe, *i*-PrSi; R'=CF₃, C₂F₅; M=Li [69]
R=C₅H₁₁, C₇H₁₅, Ph, BnCH₂, BnN(Me); R'=CF₃; M=Na [70]

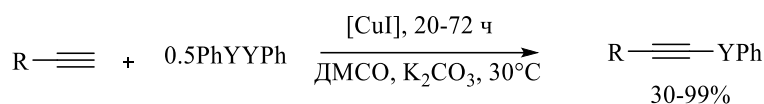
Таким образом, использование ацетиленидов щелочных металлов или магния открывает эффективные подходы к получению широкого ряда ацетиленовых сульфидов. Недостатками таких методов, как и других синтетических подходов, основанных на использовании классического металлоорганического синтеза, в значительной степени являются трудоемкость, многостадийность, необходимость применения абсолютированных растворителей, инертной атмосферы, низких температур. В некоторых случаях метод ограничен доступностью соответствующих терминальных ацетиленов.

1.3. Синтез ацетиленовых сульфидов с использованием катализаторов на основе солей и комплексов переходных металлов

Известно небольшое количество примеров получения ацетиленовых сульфидов на основе каталитических процессов с участием терминальных ацетиленов, либо галогенацетиленов, а также диорганилдисульфидов или тиолов. Катализаторами в этих реакциях служат соли меди (I), серебра (I), палладия (II), комплексы никеля(II).

Так, описаны методы получения фенилсульфанилацетиленов, а также их селен- и теллурсодержащих аналогов реакцией терминальных ацетиленов с дифенилдихалькогенидами в присутствии иодида меди (I) и карбоната калия в ДМСО [71] (Схема 1.42).

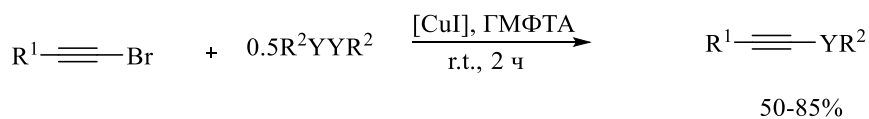
Схема 1.42.



R = CH₂OH, CH₂CH₂OH, C(CH₃)₂OH, Ph, *n*-C₄H₉, TMS,
CO₂C₂H₅, CH₂OTMP, CH₂OTBDMS;
Y = S, Se, Te

Вместо терминальных ацетиленов могут использоваться бромацетилены, которые реагируют значительно быстрее. В этом случае реакцию проводят в ГМФТА в присутствии солей одновалентной меди, неорганическое основание не требуется [72] (Схема 1.43).

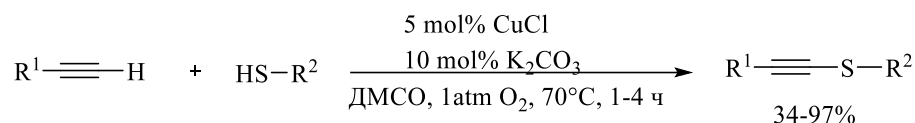
Схема 1.43.



R¹ = Ph, C₅H₁₁, C₆H₁₃;
R² = Ph, 4-ClC₆H₄, *n*-Bu, *t*-Bu;
Y = S, Se

Разработано селективное кросс-сочетание терминальных алкинов с тиолами, протекающее в мягких условиях, позволяющее синтезировать широкий ряд ацетиленовых сульфидов (Схема 1.44). Реакция протекает в ДМСО в присутствии хлорида меди (I) и карбоната калия. В качестве окислителя применяется кислород [73].

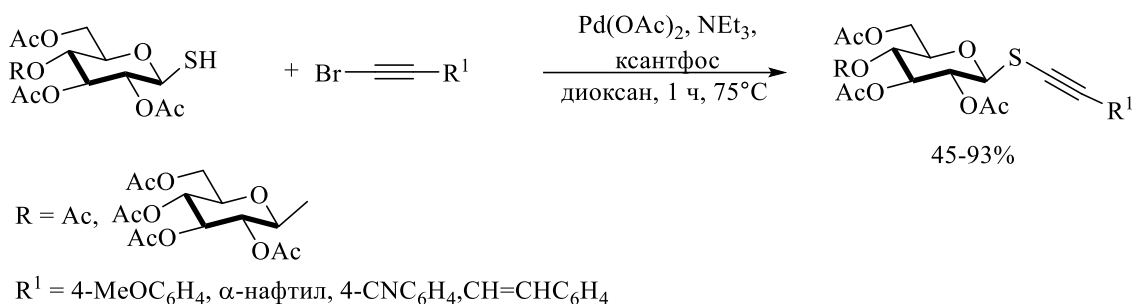
Схема 1.44.



$R^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, \text{C}_5\text{H}_{11},$
 $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}, \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_9, \text{C}_{10}\text{H}_{21}, 3\text{-тиенил}, 2\text{-пиридил};$
 $R^2 = \text{Ph}, 4\text{-MeOPh}, 4\text{-MePh}, 4\text{-BrPh}, 4\text{-ClPh}, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_7\text{H}_{15}$

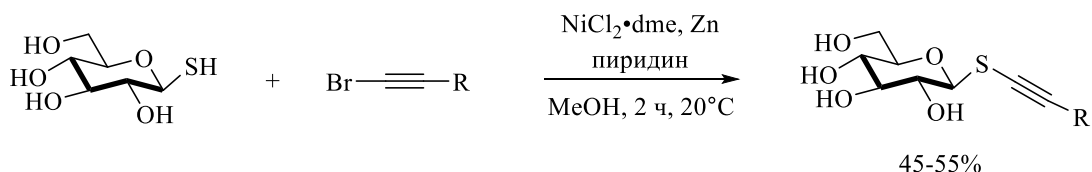
Продemonстрировано палладий-катализируемое кросс-сочетание перацетилированных тиогликозидов с бромацетиленами, приводящее к соответствующим производным углеводов, модифицированным алкинилсульфанильными фрагментами. Среди синтезированных соединений обнаружены ингибиторы фермента β -глюкозидазы [74] (Схема 1.45).

Схема 1.45.



Тиогликозиды, содержащие свободные гидроксильные группы, могут быть вовлечены в аналогичное взаимодействие с бромацетиленами в присутствии никелевого катализатора. Гидроксильные группы в таких условиях в реакцию не вступают. Процесс завершается образованием алкинилсульфанилзамещенных производных углеводов [75] (Схема 1.46).

Схема 1.46.

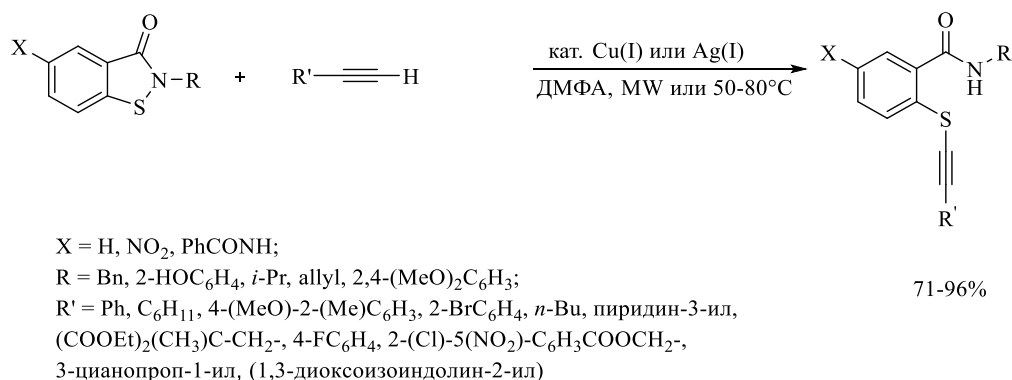


$R = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, \alpha\text{-нафтил}$

Представлено мягкое окислительное арилсульфанилирование терминальных ацетиленов под действием бензизотиазолидинонов, катализируемое солями меди (I) или серебра, протекающее в ДМФА при небольшом нагревании или при микроволновой активации (Схема

1.47). Ключевой этап процесса - катализируемая металлом активация связи С-Н, приводящая к образованию высокозамещенных ацетиленовых сульфидов в нейтральных условиях [76].

Схема 1.47.



Последний пример свидетельствует, что вместо дисульфидов или тиолов для введения серосодержащей группы в структуру ацетилена можно использовать сульфенамидные системы.

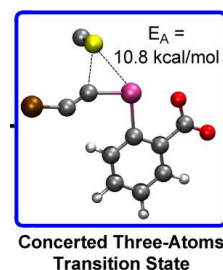
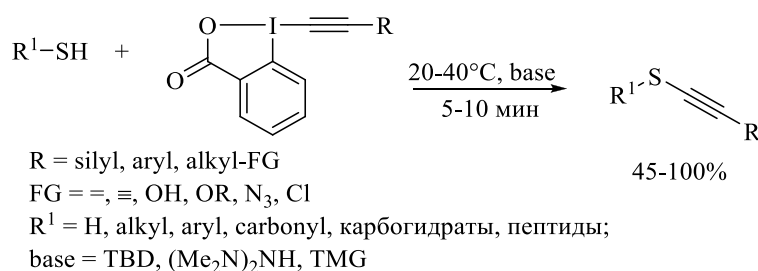
Представленные методы каталитического синтеза ацетиленовых сульфидов являются не менее эффективными, чем применение металлоорганических производных ацетилена, однако значительно менее трудоемки. Поэтому такие подходы весьма перспективны для дальнейшей оптимизации, поиска оптимальных каталитических систем и комплементарных им серосодержащих реагентов.

1.4. Синтез ацетиленовых сульфидов на основе производных гипервалентного иода

Известны методы алкинилирования тиолов, приводящие к ацетиленовым сульфидам, основанные на использовании производных гипервалентного иода, в которых атом иода связан с ацетиленовым фрагментом или с атомом серы.

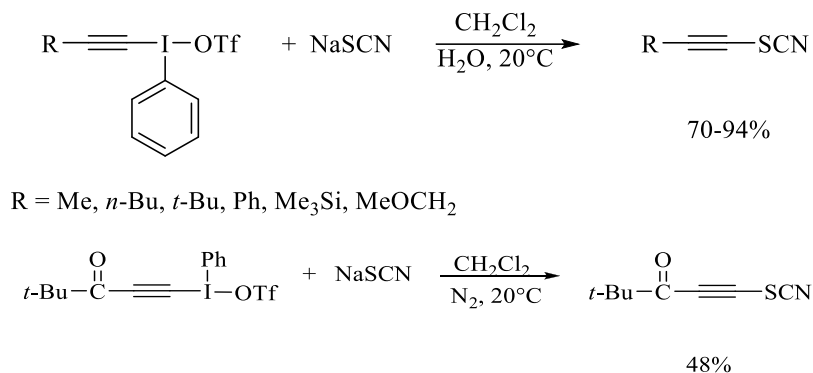
Например, алкинилбензиодоксоны в мягких условиях ($<40^\circ\text{C}$, 10 мин.) взаимодействуют с разнообразными тиолами, в том числе с тиогликозидами и тиокислотами, образуя ацетиленовые сульфиды с хорошими выходами [77] (Схема 1.48). Отмечается, что реакция протекает через трехчленное переходное состояние.

Схема 1.48.



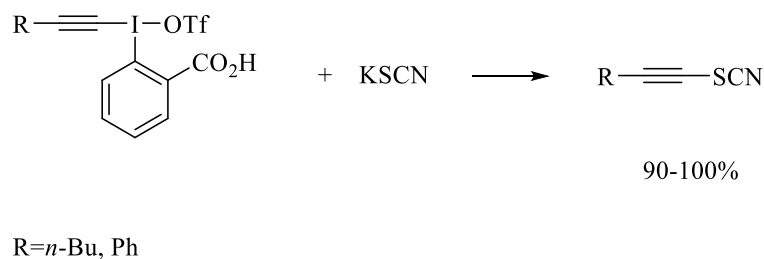
Описано простое получение 1-алкинилтиоцианатов с высоким выходом реакцией алкинилиодоний трифторметансульфоната с тиоцианатом натрия [78] (Схема 1.49).

Схема 1.49.



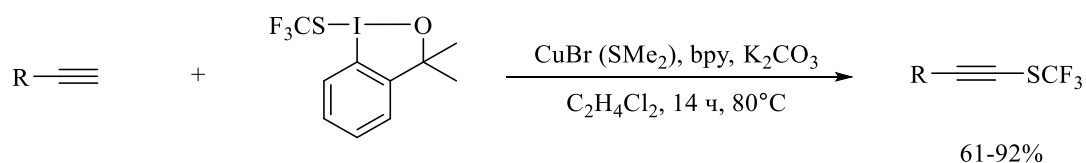
Представители алкинилсульфанилцианатов были получены также с количественным выходом взаимодействием алкинилиодоний трифлатов с тиоцианатом калия [79] (Схема 1.50).

Схема 1.50.



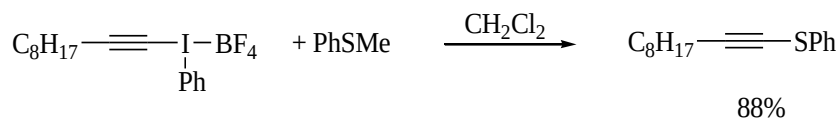
Ацетиленовые трифторметилсульфиды могут быть получены действием на терминальные ацетилены реагента, содержащего гипервалентный иод, связанный с трифторметилсульфанильным заместителем [80] (Схема 1.51). Процесс характеризуется использованием каталитических систем на основе комплексов одновалентной меди с диметилсульфидом и комбинацией органических и неорганических оснований (бипиридил и карбонат калия).

Схема 1.51.



Описан пример получения 1-децин-1-илсульфанилбензола в результате алкинирования тиоанизола 1-алкинилфенил- λ^3 -йоданом (Схема 1.52). Реакция протекает с расщеплением связи между атомом серы и атомом углерода метильной группы тиоанизола, что, очевидно, является термодинамически более предпочтительным по сравнению с разрывом связи между атомом серы и атомом углерода бензольного кольца [81].

Схема 1.52.

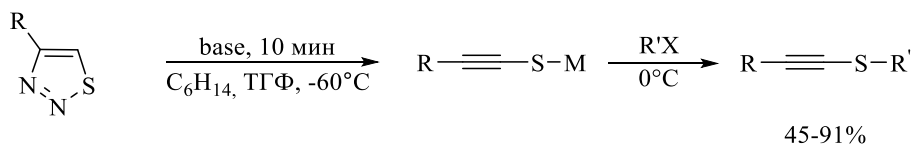


Таким образом, преимуществом применения соединения гипервалентного иода в синтезе ацетиленовых сульфидов являются высокие выходы целевых соединений, мягкие условия, широкий ряд заместителей, которые могут быть введены в структуру целевых ацетиленовых сульфидов.

1.5. Процессы расщепления тиадиазольного кольца, приводящие к ацетиленовым сульфидам

Раскрытие тиадиазольного кольца под действием сильных оснований в присутствии какого-либо алкилирующего агента приводит к элиминированию молекулы азота с образованием соответствующего ацетиленового сульфида. В качестве основания могут использоваться металлоорганические соединения, амиды щелочных металлов, *t*-бутилат калия или димсил-анион [82], которые приводят к депротонированию молекулы 4-органил-1,2,3-тиадиазола с последующим элиминированием азота и образованием промежуточных ацетиленовых тиолятов (Схема 1.53). В качестве алкилирующих агентов применяются алкил- или ацилгалогениды [82].

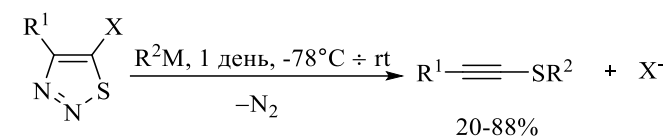
Схема 1.53.



R = H, Me, Ph, 4-ClC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 2,4-Cl₂C₆H₃, 2-тиенил, 3-пиридил, изотиазолил, CO₂H, CO₂Me, CO₂Et;
R' = Me, Et, *n*-Bu, Bn, CO-Me, CO-NMe₃, CO-SMe, CO-Ph, CO-4-ClC₆H₄, CH₂CO₂H, CO₂Me, CO₂Et, CO₂Pr, CO₂-*i*-Bu, CH₂CO₂Et;
X = Cl, Br, I, OSO₃Me;
base = *n*-BuLi, PhLi, NaCH₂SOMe

При использовании в качестве оснований литийорганических реагентов или реактивов Гриньяра в реакцию могут вовлекаться 5-хлор-, фенокси- или фенилсульфанилзамещенные 1,2,3-тиадиазолы [83] (Схема 1.54).

Схема 1.54.



X = Cl, OPh, SPh

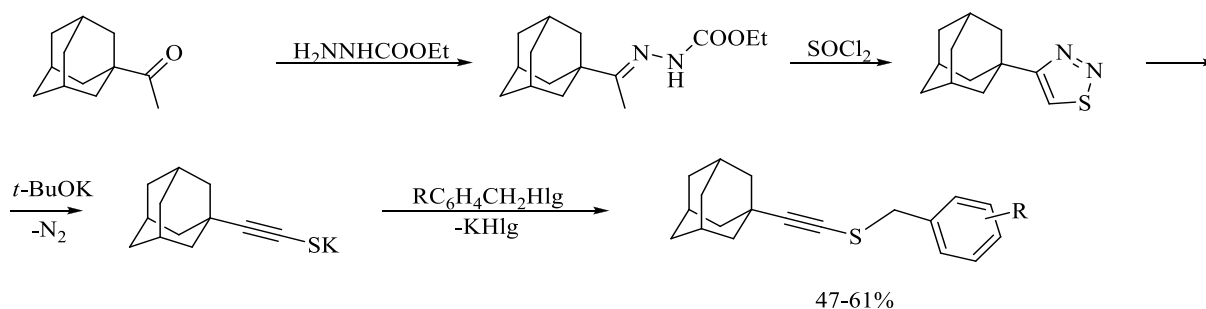
M = Li, MgBr

R¹ = Ph, *t*-Bu; R² = *n*-Bu, Ph, Et, Me, *t*-Bu, Ph—Растворитель: ТГФ, C₆H₁₂-C₄H₁₀O, C₅H₁₂, C₆H₁₄, Me₂CO

Авторы полагают, что механизм реакции включает согласованное *транс*-элиминирование уходящей группы X.

Адамантилзамещенные ацетиленовые сульфиды образуются при действии на адамантил-1,2,3-тиадиазол *трет*-бутилатом калия с последующим алкилированием промежуточного тиолята бензилгалогенидами [84] (Схема 1.55).

Схема 1.55.

R = 3-NO₂, 4-NO₂, 4-Br; Hal = Cl, Br

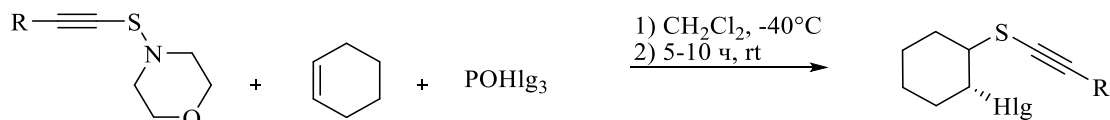
Очевидно, что подход, основанный на расщеплении тиадиазольного кольца, ограничен малой доступностью соответствующих исходных замещенных производных тиадиазола. Другими недостатками могут считаться высокая трудоемкость метода, обусловленная использованием металлоорганических реагентов, и связанные с этим низкие выходы в ряде случаев.

1.6. Прочие методы синтеза ацетиленовых сульфидов

Известен ряд методов получения представителей ацетиленовых сульфидов, не получивший широкого распространения.

Описан метод получения нескольких (β -галогеналкил)алкинилсульфидов с выходом 70-95%, основанный на реакции алкинилсульфенамидов с олефинами в присутствии трихлор- или трибромфосфиноксида (Схемы 1.56, 1.57, 1.58). Реакции с циклогексеном и норбореном характеризуются *транс*-селективностью. Присоединение к стиролу дает галогенсодержащие сульфиды в соответствии с правилом Марковникова, в то время как прочие исследованные в процессе алкены региоселективно образуют соответствующие антимарковниковские аддукты [85].

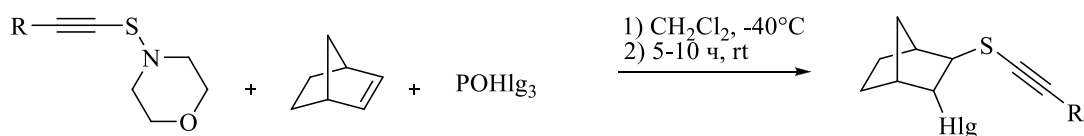
Схема 1.56.



R = *n*-Bu, Ph; Hlg = Cl, Br

70-85%

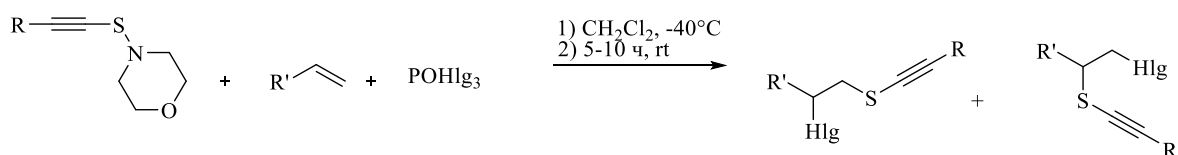
Схема 1.57.



R = *n*-Bu, Ph; Hal = Cl, Br

80-95%

Схема 1.58.



R = *n*-Bu, Ph; R' = *n*-Bu, C₆H₁₃, Ph; Hlg = Cl, Br

77-95%

Ацетиленовые сульфиды, содержащие фармакофорные и синтетически привлекательные трифторметилсульфанильные группы, могут быть получены в результате трифторметилсульфанилирования терминальных ацетиленов действием AgSCF₃ в присутствии хлорсукцинимиды [86] (Схема 1.59).

Схема 1.59.

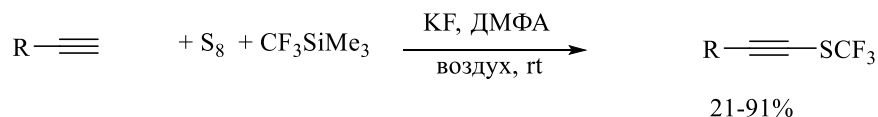


61-91%

R = C₁₀H₂₁, Ph, 4-MeC₆H₄, CH₂CH₂C₆H₄, 4-N(Me)₂C₆H₄, 3,3-(MeO)₂C₆H₃, 4-*t*-BuC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 3-тиенил, α -нафтил, 4-пирен

Образование трифторметилсульфанилацетиленов происходит при взаимодействии терминальных алкинов с (трифторметил)триметилсиланом (реагентом Рупперта-Пракаша) в присутствии элементарной серы и KF [87]. Достоинствами метода являются мягкие условия и использование кислорода воздуха в качестве окислителя (Схема 1.60).

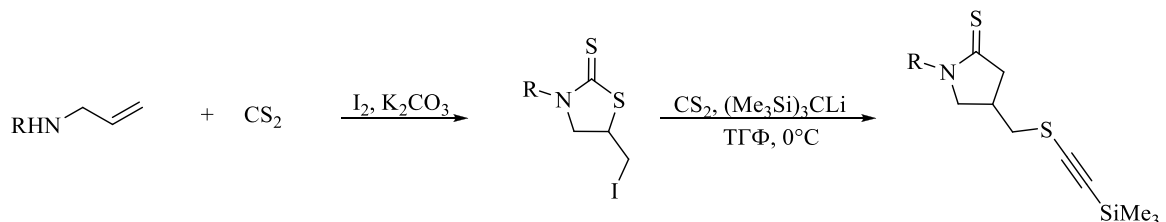
Схема 1.60.



R = Ph, 4-*t*-BuC₆H₄, 4-*n*-C₅H₉C₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 3-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-CF₃C₆H₄, 4-EtCO₂C₆H₄, 3-CNC₆H₄, 4-PhCOC₆H₄, 4-N(Me)₂C₆H₄, 3,4-Cl₂C₆H₃, 3,3-(MeO)₂C₆H₃, 2,3,4-Me₃C₆H₂, BnCH₂, PhOCH₂, 2-тиенил, бифенил, α-нафтил, 4-пирен

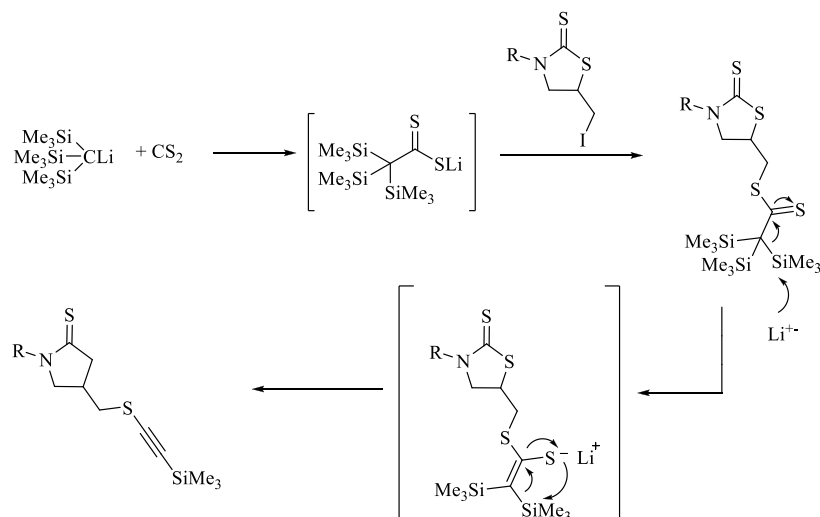
Синтез тиазолидинтионов, модифицированных триметилсилилэтинилсульфанильным заместителем, осуществлен в результате двухстадийного процесса, на первой стадии которого проводится взаимодействие аллиламинов с сероуглеродом в присутствии иода и карбоната калия с образованием соответствующих иодметилтиазолидинтионов, которые далее на второй стадии вовлекаются в реакцию с сероуглеродом в присутствии трис(триметилсилил)метиллития [88] (Схемы 1.61, 1.62).

Схема 1.61.



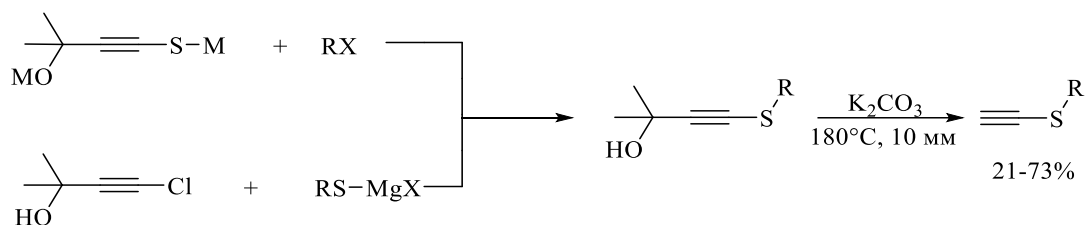
R = H, CH₂Cy, Bn, 4-MeC₆H₄CH₂, 4-*i*-PrC₆H₄CH₂, (*E*)-CH₂CH=CHPh, 4-ClC₆H₄CH₂, 1-нафтилметил, 2-фурилметил, 5-метил-2-фурилметил, 2-тиенилметил 75-90%

Схема 1.62.



Синтез этинилсульфидов может быть осуществлен по обратной реакции Фаворского из соответствующих сульфанилзамещенных ацетиленовых спиртов под действием щелочи [89], в соответствии со схемой 1.63.

Схема 1.63.



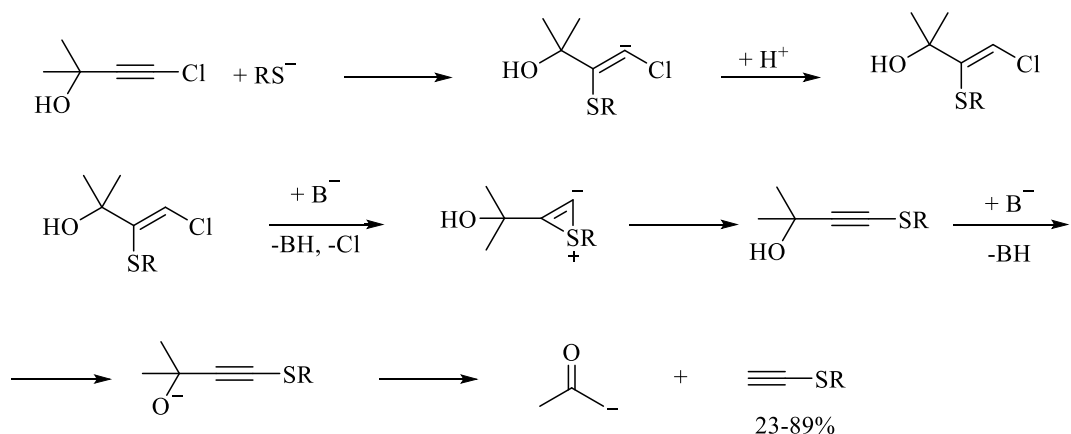
R = *t*-Bu, α -тиенил, Ph, 4-MeC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 2-MeC₆H₄

X = Br, I

M = MgBr, Na

Однако, авторы [90] отмечают, что этот подход эффективен лишь при получении арилтиоацетиленов, поэтому разработали альтернативный метод синтеза этинилсульфидов, основанный на реакции диметил(хлорэтинил)карбинола с тиолями щелочных металлов (Схема 1.64). Ключевой стадией процесса является образование промежуточных хлорэтенилкарбинолов, содержащих сульфанильный заместитель в хлорэтиленовом фрагменте. Такие соединения легко превращаются в этинилсульфиды с выходами до 89% при нагревании с КОН.

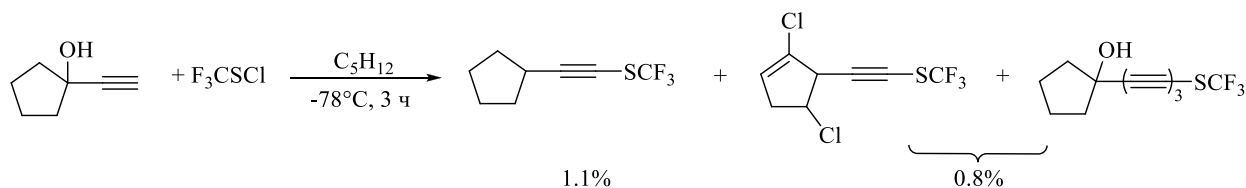
Схема 1.64.



R = *n*-Pr, *i*-Bu, *n*-C₅H₁₁, *i*-C₅H₁₁, *n*-C₆H₁₃, *n*-C₈H₁₇, *n*-C₉H₁₉, *t*-C₁₂H₂₅, C₆H₁₁, Ph, Bn, 4-MeC₆H₄, 2-MeC₆H₄, 2-MeOC₆H₄, 2-тиенил, CH₂-2-фуририл

Наконец, сообщается, что трифторметилсульфанилацетиленовые производные по данным масс-спектрометрии присутствуют среди продуктов свободнорадикальной реакции 1-этинил-1-циклопентанола с трифторметилсульфенилхлоридом [91] (Схема 1.65).

Схема 1.65.

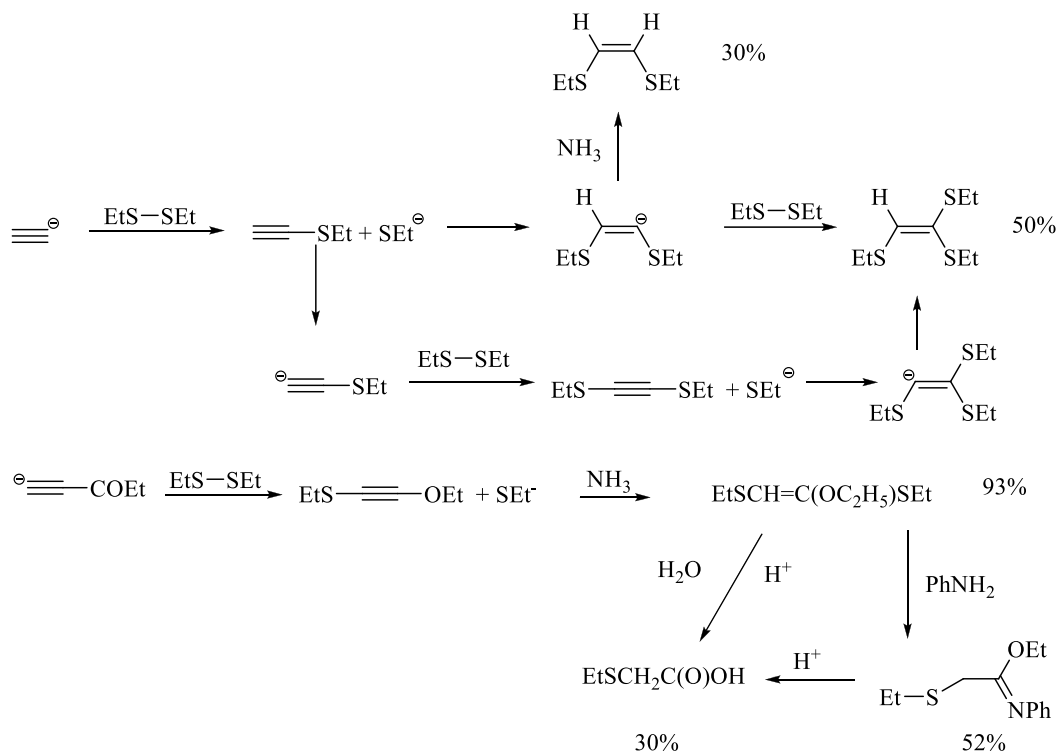


1.7. Ацетиленовые сульфиды как ключевые интермедиаты реакций

Описан ряд превращений, в результате которых образующиеся первоначально ацетиленовые сульфиды вступают в дальнейшие реакции, как правило, за счет ацетиленовой группы.

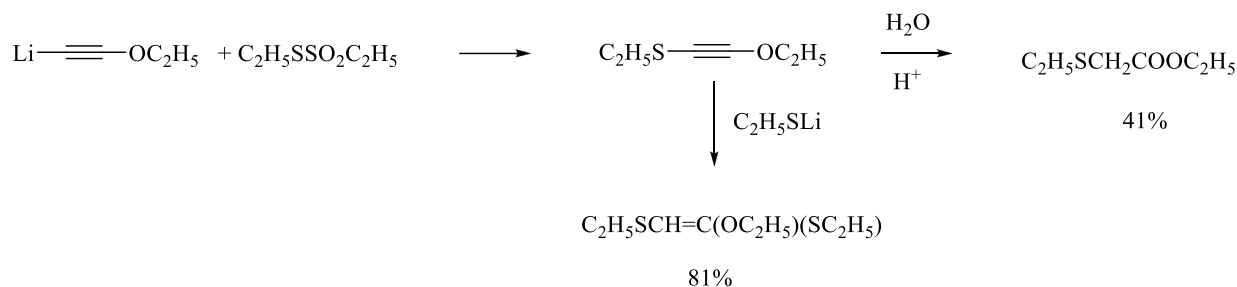
Например, получить ацетиленовые производные, содержащие два органилсульфанильных заместителя или одновременно органилсульфанильный и алкоксильный заместители при этинильной группе из ацетилена и диорганилдисульфидов под действием амидов щелочных металлов в жидком аммиаке, не удастся, поскольку реакция сопровождается интенсивным присоединением тиолятных групп к промежуточным ацетиленам и последующими возможными превращениями [62] (Схема 1.66).

Схема 1.66.



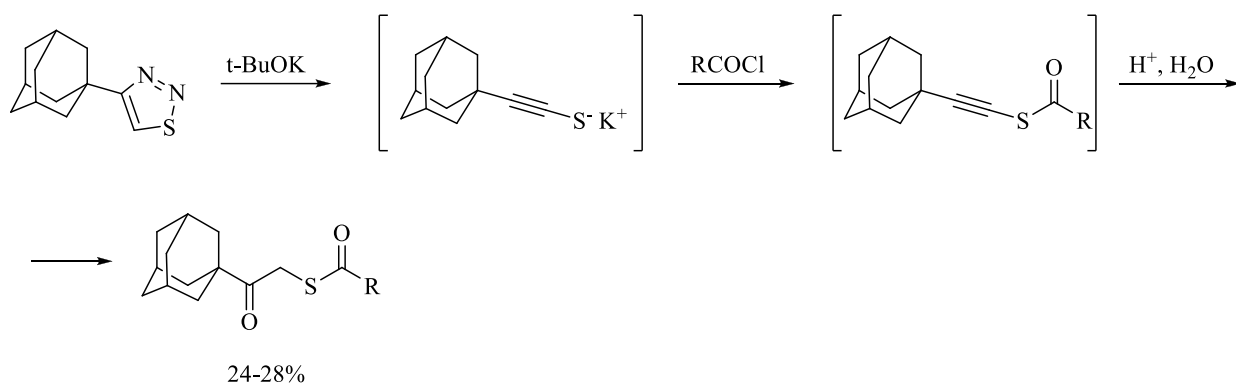
Алкилсульфанирование этоксиэтиниллития этилтиосульфатами также позволяет синтезировать малоустойчивый 1-этокси-2-этилсульфанилацетилен, который без выделения вовлекали в реакцию с этантиолятом лития или подвергали гидролизу [42].

Схема 1.67.



Образующийся при действии *трет*-бутилата калия на 1-адамантил-1,2,3-тиадиазол адамантилэтинилтиолят калия может быть вовлечен в реакцию с ацилгалогенидами с образованием соответствующих карботиоатов, которые легко присоединяют воду по ацетиленовому фрагменту [92] (Схема 1.68).

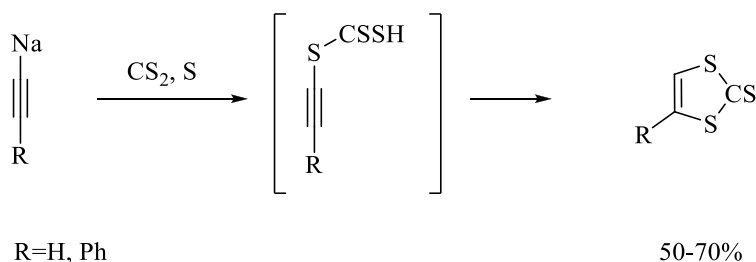
Схема 1.68.



R=4-ClC₆H₄, 1-бензофуран-2-ил, 3-O₂N-4-ClC₆H₃

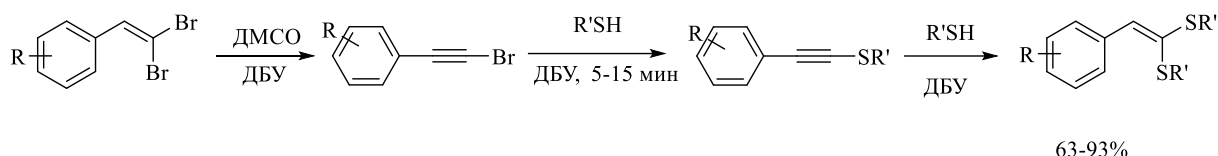
При действии элементарной серы на ацетиленид или фенилацетиленид натрия в присутствии сероуглерода реакция приводит к замещенным производным 1,3-дитиол-2-тиона [93] (Схема 1.69).

Схема 1.69.



Разработан метод получения дитиоацеталей α -арилкетенов из соответствующих (2,2-дибромвинил)аренов [94]. Реакция протекает в присутствии диазабициклоундецена (DBU) в высокополярных растворителях. Предполагается, что ключевыми интермедиатами процесса являются образующиеся *in situ* ацетиленовые сульфиды, которые региоселективно присоединяют второй эквивалент тиола (Схема 1.70).

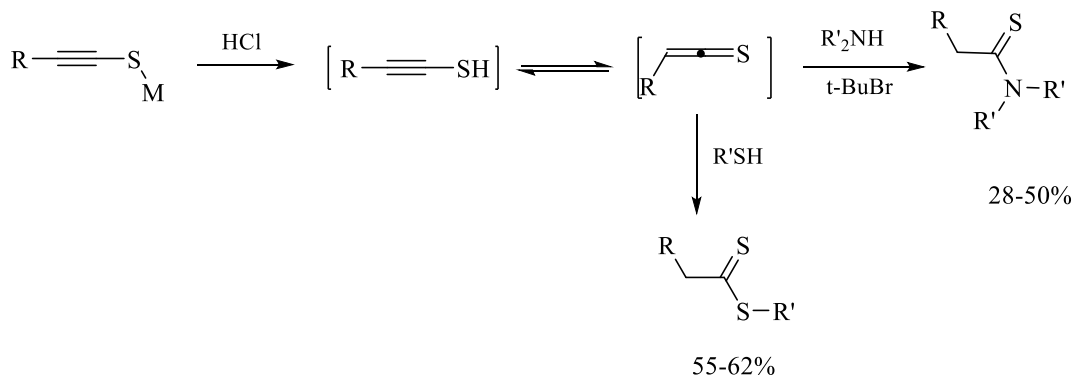
Схема 1.70.



R=H, Me, *i*-Pr, Br, Cl, N₂O
R'=Ph, Bn, 4-MeC₆H₄

Реакция аминов с алкинилтиолями, полученными *in situ* действием элементарной серы на ацетилениды лития [95] или натрия [96], приводит к образованию тиамидов (Схема 1.71). Следует отметить, что удовлетворительных выходов целевых тиамидов удалось добиться при использовании двух эквивалентов амина в присутствии *трет*-бутилбромида [95]. Аналогично, в присутствии тиолов образуются дитиоэфиры [97].

Схема 1.71.



M=Li; R=*n*-Pr, C₅H₁₁; R'=Me, Et [95];

M=Na; R=Ph; R'=Et [96];

M=Li; R=Me, Et, Pr, *i*-Pr, Bu, *t*-Bu, C₅H₁₁, C₆H₁₃; R'=Me, Et [97]

Таким образом, ацетиленовые сульфиды являются хорошими интермедиатами для химических превращений, проводимых *one-pot*, в синтезе ненасыщенных, циклических и алифатических соединений.

1.8. Заключение к литературному обзору

Обобщая литературные данные по синтезу ацетиленовых сульфидов, можно сделать вывод, что наибольшее распространение получили подходы, основанные на процессах элиминирования, реакциях с применением методов металлоорганической химии и металлокомплексного катализа. Другие методы являются менее универсальными, поэтому получили меньшее распространение. Достоинством методов, основанных на элиминировании, являются общность и доступность реагентов. Кроме того, следует добавить, что осуществление элиминирования, особенно дегидрогалогенирования, часто реализуется экспериментально проще, чем синтез и вовлечение в реакцию металлоорганического соединения или металлокомплексного катализатора. В связи с этим, использование реакций дегидрогалогенирования в синтезе ацетиленовых соединений, и, в частности, ацетиленовых сульфидов, не теряет своей актуальности.

Следует отметить, что процессы дегидробромирования протекают легче и приводят к целевым соединениям с более высокими выходами по сравнению с аналогичными процессами дегидрохлорирования. В то же время, хлорзамещенные реагенты являются дешевыми и, как правило, более доступными. В свете вышеизложенного, перспективным является разработка эффективных методов получения ацетиленовых сульфидов с использованием доступных хлорорганических соединений, особенно таких, которые представляют собой отходы многотоннажных хлорорганических производств. К таким соединениям, без сомнения, можно отнести дихлорпропены.

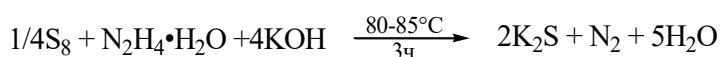
Дихлорпропены являются не просто доступными реагентами, а веществами, подлежащими рациональной переработке [11, 12]. Особенности строения дихлорпропенов – атом хлора в аллильном положении и атом хлора, связанный с sp^2 -гибридизованным атомом углерода, делают их перспективными реагентами для синтеза разнообразных ненасыщенных сераорганических соединений, в том числе и ацетиленов. Кроме дихлорпропенов другими доступными реагентами, перспективными для получения ценных ненасыщенных сульфидов, можно считать винилиденхлорид и 1,4-дихлорбутин-2.

Наиболее эффективным реагентом для сульфанирования этих ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов является элементная сера, которая, являясь отходом нефте-, газопереработки и металлургической промышленности, по сути представляет собой техногенное сырье. Однако препаративно эффективные методологии сульфанирования доступных дихлорпропенов, винилиденхлорида, 1,4-дихлорбутина с использованием серы требуют дальнейшего развития.

ГЛАВА 2. АЛКЕНИЛ- И АЛКИНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ СУЛЬФИДЫ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОФИЛОВ и S-НУКЛЕОФИЛОВ (обсуждение результатов)

Элементарная сера (и другие халькогены) являются наиболее доступными и удобными реагентами [98], которые могут быть использованы в халькогенорганическом синтезе. Однако прямые реакции большинства органических соединений с элементарной серой осуществляются в достаточно жестких условиях [99]. Более приемлемым является подход, который заключается в предварительном восстановлении серы *in situ* в более реакционноспособные сульфид- или полисульфид-анионы (чаще всего в дисульфид-анионы) действием ряда восстановителей. Весьма эффективно и экспериментально просто подобная «восстановительная активация» осуществляется в основно-восстановительных системах на базе гидразина [100] в соответствии со схемой 2.1.

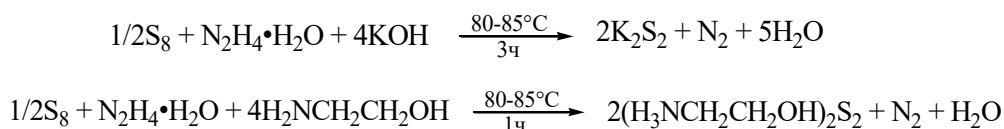
Схема 2.1.



Для образования моносульфид анионов требуется два эквивалента щелочи по отношению к халькогену. Однако на практике для увеличения селективности щелочь используют в избытке, при этом оптимальное мольное соотношение халькоген:щелочь достигает 1:2.5 или даже 1:5, что позволяет избежать образования побочных дисульфидных производных.

Сера может быть восстановлена и до дисульфид-аниона. В этом случае необходимо использовать меньшее количество щелочи ($\text{S}:\text{KOH} = 1 : 1$) (Схема 2.2). Следует отметить, что на практике наряду с преимущественным образованием дисульфид-анионов неизбежно образуются (иногда в значительных количествах) моносульфид-анионы и полисульфид-анионы. Поэтому в ряде случаев целесообразно получать дисульфид-анионы с использованием системы гидразингидрат–моноэтаноламин, которая действует более селективно [100, 101]. Кроме того, в присутствии моноэтаноламина лучше растворяются галогенорганические реагенты.

Схема 2.2.



В восстановительное расщепление с использованием гидразингидрата в присутствии оснований могут вовлекаться доступные диорганилдисульфиды (Схема 2.3). При этом коммерчески дорогие или труднодоступные диорганилдисульфиды при необходимости могут быть синтезированы из доступных реагентов – галогенорганических соединений и элементарной

серы, с использованием тех же основно-восстановительных систем на базе гидразина, как, например, в случае тиоколов, необходимых для получения алкандитиолятов (Схема 2.4).

Схема 2.3.

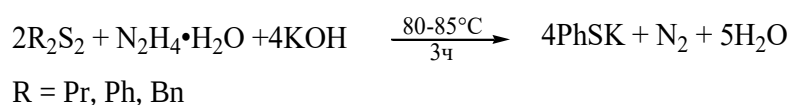
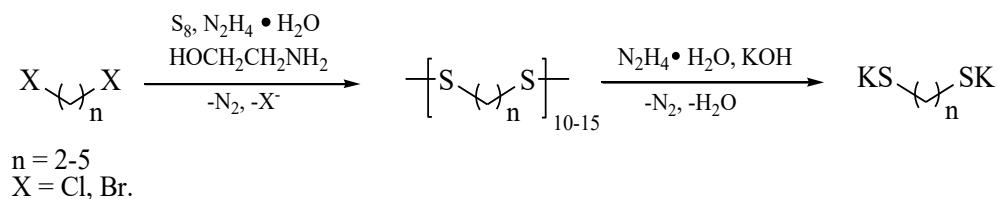


Схема 2.4.



Полученные сульфид, дисульфид или соответствующий тиолят щелочного металла (чаще всего калия) используются для дальнейших синтетических целей без выделения в индивидуальном виде, что уменьшает трудоемкость и является одним из преимуществ рассмотренного подхода.

Именно такой подход, изображенный на схемах 2.1-2.4, был использован нами в дальнейшей работе (Главы 2.1-2.3) для генерирования ряда S-нуклеофилов.

2.1. Сульфанирование ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов элементной серой в основно-восстановительной системе гидразингидрат-основание

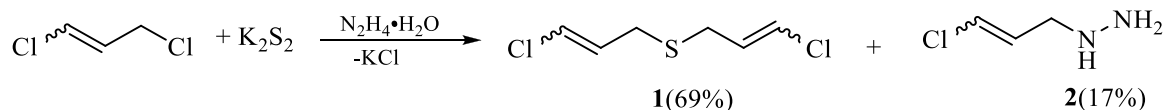
2.1.1. Реакция 1,3-дихлорпропена с дисульфид-анионами

Ранее были изучены реакции 2,3-дихлорпропена с сульфидом и дисульфидом калия, генерированными из серы действием гидразингидрата в присутствии KOH [102]. В продолжение этих исследований и в соответствии с целями настоящей работы мы сопоставили реакции 2,3-дихлорпропена [102] с превращениями 1,3-дихлорпропена [103]. В реакциях использовали коммерчески доступный 1,3-дихлорпропен, представляющий собой смесь *E*- и *Z*-изомеров в соотношении 1.1:1. Сульфид- и дисульфид-анионы генерировали из элементной серы в соответствии со схемами 2.1, 2.2.

Установлено, что 2,3-дихлорпропен реагирует с серой в системе гидразингидрат–KOH с образованием бис(хлорпропенил)сульфида [102]. В случае 1,3-дихлорпропена реализуется подобные превращения – замещение исключительно атома хлора по sp^3 -гибридизованном атоме углерода с последующим образованием бис(хлорпропенил)сульфида **1**. При этом в

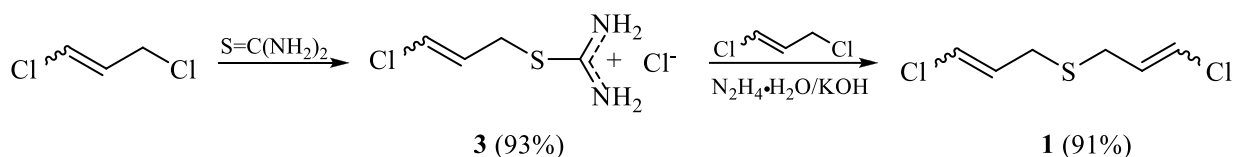
условиях генерирования дисульфид-анионов при использовании KOH в качестве сопутствующего основания получены два типа продуктов: бис(1-хлорпроп-1-ен-3-ил)сульфид **1** в виде смеси трех изомеров *E-Z*, *E-E*, *Z-Z* в соотношении 1.0 : 0.5 : 0.4 соответственно и 1-хлорпроп-1-ен-3-илгидразин **2** в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров в соотношении, соответствующим изомерному составу исходного 1,3-дихлорпропена (Схема 2.5).

Схема 2.5.



В отмеченных условиях ожидаемый бис(1-хлорпроп-1-ен-3-ил)дисульфид **4** получен не был (KOH : S 1:1). 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 изотиуриониевой соли – 1-хлорпроп-1-ен-3-ил изотиурионий хлорида **3**, который, в свою очередь, легко образуется из 1,3-дихлорпропена и тиомочевина [104] (Схема 2.6).

Схема 2.6.



Превращение **3** → **1** осуществляли в системе гидразингидрат–щелочь в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.4 [105]. Выход сульфида **1** по реакции 2.6 составил 91%. В ходе этой реакции также образуется смесь трех изомеров: *E-Z*, *E-E* и *Z-Z* (соотношение изомеров равно 1.0:0.5:0.6).

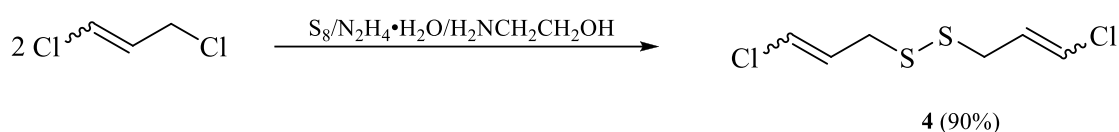
Образование хлорпропенилгидразина **2** было отмечено и при исследовании реакции 2,3-дихлор-1-пропена с K₂S и K₂S₂, полученным в гидразингидрате в соответствии со схемами 2.1 и 2.2 [102]. Следует отметить, что образование замещенных гидразинов при использовании системы гидразингидрат–щелочь наблюдается только при низкой активности галогенсодержащего электрофила [100, 102]. Соединение **2** с выходом 80% получено независимым путем при реакции 1,3-дихлорпропена с гидразингидратом в присутствии щелочи (10 ч, 45-50°C).

Как уже было отмечено, восстановление элементной серы до дисульфид-анионов может быть реализовано также и с использованием системы гидразингидрат–моноэтаноламин [100, 101]. Ранее было показано [106], что в случае 2,3-дихлорпропена отсутствие щелочи и

использование в качестве сопутствующего основания моноэтаноламина изменяют направление реакции, при этом удается осуществить синтез дисульфидного производного.

В настоящей работе также установлено, что взаимодействие анионов S_2^{2-} , генерированных в системе гидразингидрат-моноэтаноламин, с 1,3-дихлорпропеном дает уже не моносульфид **1**, а соответствующий дисульфид **4** (Схема 2.7) практически с количественным выходом. Дисульфид **4** образуется в виде изомеров *E-Z*, *E-E* и *Z-Z* в соотношении 1.0 : 0.4 : 0.8 соответственно. В этом продукте *Z*-составляющая в 1.36 раза превышает содержание пропенильного остатка с *E*-расположением заместителей.

Схема 2.7.



В условиях синтеза и в процессе выделения вакуумной перегонкой соединение **4** вполне устойчиво (не наблюдается образование моносульфида и не изменяется изомерный состав).

Таким образом, в реакциях с сульфидом и дисульфидом калия, полученным из элементарной серы действием гидразингидрата в присутствии щелочи или моноэтаноламина, 1,3-дихлорпропен и 2,3-дихлорпропен ведут себя аналогичным образом: замещению подвергается атом хлора при sp^3 -гибридизованном атоме углерода; хлорвинильный фрагмент в реакцию не вступает; природа основания, сопутствующего гидразингидрату, имеет принципиальное значение при генерировании дисульфид-анионов в синтезе бис(хлорпропенил)дисульфидов, которые могут быть получены в присутствии моноэтаноламина, а при использовании КОН их получить не удастся, поскольку реакция приводит исключительно к соответствующим бис(хлорпропенил)замещенным моносульфидам.

Можно предположить, что бис(хлорпропенил)дисульфиды в достаточной степени устойчивы, чтобы их можно было выделить после образования в основно-восстановительной системе, содержащей моноэтаноламин. Однако они малоустойчивы в основно-восстановительной среде в присутствии КОН и в момент образования в избытке щелочи и гидразина быстро восстанавливаются в соответствующие хлорпропенилтиоляты, которые далее алкилируются хлорпропеном, давая соответствующие моносульфиды.

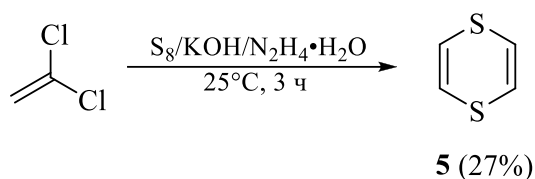
2.1.2. Взаимодействие 1,1-дихлорэтена с сульфидом калия

1,1-Дихлорэтен (винилиденхлорид) является важным мономером для производства хлорсодержащих полимеров и сополимеров [107]. Нуклеофильное замещение атомов хлора,

связанных с sp^2 -гибридизованным атомом углерода в винилиденхлориде, протекает с большим трудом, поэтому в литературе практически нет данных о получении халькогенорганических соединений из винилиденхлорида и даже из его замещенных производных. Тем не менее, получение из 1,1-дихлорэтена ненасыщенных халькогенидов является весьма перспективным при создании новых типов реагентов для халькогенорганического синтеза, мономеров, лигандов в комплексообразовании и биологически активных веществ.

Нами обнаружено, что винилиденхлорид в достаточно мягких условиях (25°C , 3 ч) реагирует с сульфидом калия, генерированным из элементарной серы действием гидразингидрата в присутствии KOH, с образованием 1,4-дитиина **5** [108] (Схема 2.8).

Схема 2.8.



В литературе приводятся данные о реакции винилиденхлорида с коммерческим сульфидом натрия (гидратом) в ацетонитриле в присутствии эфира 15-крауна-5, которая приводила к смеси 1,4-дитиина **5** (выход ~ 15%) и макроциклических тиакраун эфиров (общий выход продуктов 39%) [109]. 1,4-Дитиин **5** получен также с выходом 68% при использовании труднодоступных диэтинилсульфида и Na_2S (синтезирован реакцией серы с натрием в жидком аммиаке) [110] и с выходом 82% из 1,4-дитиан-2,5-диола с хлористым тионилем в абсолютированном ДМФА [111].

Предложенный нами метод получения 1,4-дитиина **5** является менее трудоемким и основан на более доступных реагентах.

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

2.2.1. Особенности взаимодействия 2,3-дихлор-1-пропена с дифенилдисульфидом и дибензилдисульфидом

В продолжение исследований реакций дихлорпропенов с S -нуклеофилами в соответствии с поставленными целями в настоящей работе изучено и обсуждено взаимодействие 2,3-дихлорпропена с тиофенолят- и бензилтиолят-анионами, генерированными из

дифенилдисульфида и дибензилдисульфида соответственно в основно-восстановительной системе гидразингидрат – КОН [112] (Схема 2.3).

При таком способе генерирования тиофенолята калия (Схема 2.3) превращения 2,3-дихлорпропена, по-видимому, включают следующие стадии (Схема 2.9): нуклеофильное замещение атома хлора при sp^3 -гибридизованном атоме углерода с образованием 2-хлор-3-фенилсульфанилпропена **6** (стадия *a*); дегидрохлорирование полученного продукта с образованием алленового производного **7** (стадия *b*); аллен-ацетиленовую перегруппировку с образованием интернального ацетиленового производного **8** (стадия *c*); присоединение анионов PhS^- к тройной связи с образованием 1,2-бис(фенилсульфанил)проп-1-ена, имеющего *Z*-конфигурацию **Z-9** (стадия *d*); параллельное присоединение PhS^- 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-9** (стадия *g*). Выходы продуктов domino-реакций при различных условиях (с учетом данных работы [113]) суммированы в таблице 1.

При температуре $-25\ldots-35^\circ\text{C}$ реакция останавливается на стадии (*a*). При температуре $30\text{--}35^\circ\text{C}$ реализуются только первые три стадии (*a*, *b*, *c*). Стадии (*d*, *e*, *g*, *f*) осуществляются только при более высокой температуре (60°C).

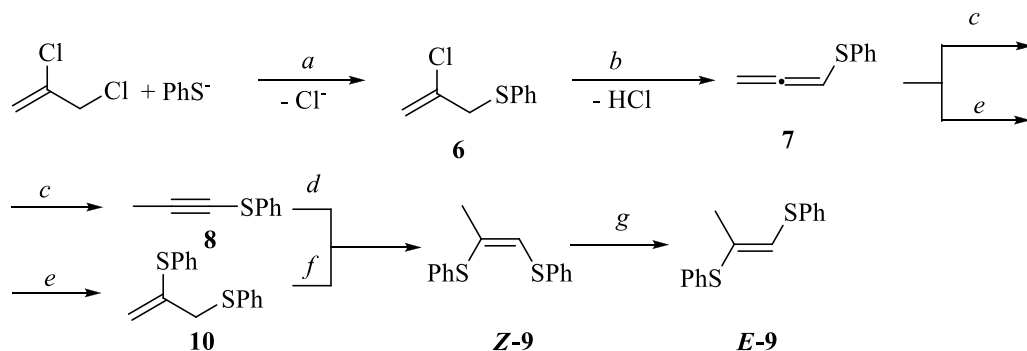
Стадия (*c*), приводящая к интернальному ацетиленовому сульфиду **8**, представляет собой пример типичной аллен-ацетиленовой изомеризации.

Нуклеофильное присоединение анионов PhS^- к алленовому сульфиду **7** осуществляется к наиболее электрофильному центральному атому углерода алленового фрагмента с образованием соединения **10** (стадия *e*).

Стадия (*f*) представляет собой хорошо известную в химии органических соединений серы аллил-пропенильную перегруппировку [114]. В работе [115] исследована возможность изомеризации аллилфенилхалькогенидов в системе гидразингидрат – щелочь и показано, что аллилфенилсульфид изомеризуется на 95%. Пропенильные производные в случае аллилфенилсульфида и аллилфенилселенида предпочтительно образуются в виде *Z*-изомеров [115]. В реакции 2.9, судя по всему, наблюдается аналогичная закономерность и предпочтительно образуется *Z*-изомер.

Соединение **10** удалось зафиксировать (выход 2% по ЯМР ^1H) только за 2 ч при 60°C . При этом в реакционной смеси остаются не прореагировавшими алленовое производное **7** (выход $\sim 1\%$ по ^1H ЯМР) и ацетиленовый сульфид **8** (выход 38% по ^1H ЯМР) (см. таблицу 1).

Схема 2.9

Таблица 1. Выходы продуктов домино-реакций нуклеофилов PhS^- с 2,3-дихлорпропеном

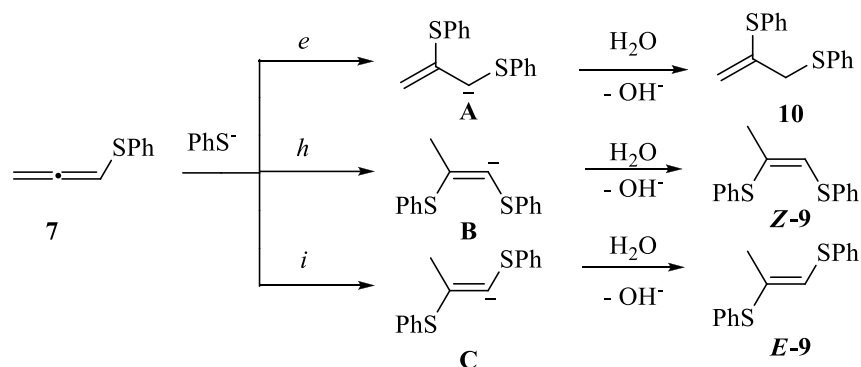
№ п/п	Мольное соотношение $\text{KOH}:\text{Ph}_2\text{S}_2$:дихлорпропен	Температура, °C	Время, ч	Выходы продуктов, %					
				6	7	8	Z-9	E-9	10
1	5 : 1: 2	-25÷-35	7.5	70	следы	—	—	—	—
2	5 : 1: 2	-5÷-10	7	56	15	—	—	—	—
3	2 : 1: 2	-12÷-20	12	66 ^a	—	—	—	—	—
4	5 : 1: 2	30÷35	4	5	23	23	—	—	—
5	5 : 1: 2	60	19	—	следы	22	40	—	—
6	10 : 1: 1	60	18	—	—	—	47	6	—
7	5 : 1: 1	60	2	—	1	38	24	1	2

^a Конверсия Ph_2S_2 95% [113].

При проведении реакции предварительно синтезированного хлорпропенилсульфида **6** с анионами PhS^- (60°C, 5 ч), выход ацетиленового производного **8** составил 33%, выход Z-изомера **9** – 40%, а выход соединения **10** составил 5% (выходы по данным ЯМР ^1H). Таким образом, в этих условиях остается существенное количество соединения **8**, но выход соединения **10** остается на уровне нескольких процентов, по-видимому, из-за его достаточно быстрой изомеризации в Z-9 при одновременном превращении алленового сульфида **7** (предшественника **10**) в ацетиленовый сульфид **8**. Изомеризация **7** в **8** также должна протекать относительно быстро, поскольку изомеризации такого типа являются термодинамически выгодным процессом [116].

Возможность образования изомеров **Z-9** и **E-9** в результате присоединения тиофенолят-анионов именно к алленовому сульфиду **7** следует признать маловероятной. В результате присоединения анионов PhS^- к аллену **7** возможны три направления превращения (Схема 2.10): образование карбаниона **A** с последующим образованием **10** (стадия *e*); образование **Z-9** через карбанион **B** (стадия *h*); образование **E-9** через карбанион **C** (стадия *i*). Логично предположить, что вероятность реализации этих превращений обусловлена стабильностью ключевых интермедиатов – карбанионов **A**, **B**, **C**. При этом наиболее стабильным следует считать карбанион **A**, поскольку в нем реализуется интернальное расположение карбанионного центра и возможность его дополнительной стабилизации за счет вакантных 3d-орбиталей атома серы сульфанильной группы. Карбанионы **B** и **C**, очевидно, менее стабильны. Следовательно, наиболее вероятным результатом присоединения анионов PhS^- к аллену **7** должен являться изомер **10**.

Схема 2.10.



Данные таблицы 1 согласуются с предположением, что соединение **10**, образующееся на стадии (*e*), является кинетическим продуктом, который при увеличении времени реакции превращается в термодинамически более устойчивый изомер **Z-9** на стадии (*f*).

Возможность изомеризации **Z-9** в **E-9** подтверждена независимым экспериментом при нагревании смесей соединений, содержащих изомер **Z-9** в системе гидразингидрат – KOH при 60°C в течение 19 ч. Обнаружено, что в таких условиях изомеризация **Z-9** $\rightarrow$ **E-9** проходит всего на 4.5%. Относительно высокая стабильность *Z*-изомера соединения **9** по сравнению с *E*-изомером может быть объяснена в рамках гипотезы, учитывающей наличие внутримолекулярного *p-d* взаимодействия, которое в случае *Z*-изомеров приводит к образованию стабилизированной квазиароматической системы [13].

Структура синтезированных соединений подтверждена совокупностью методов ИК, ЯМР (^1H , ^{13}C) спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии. Установление структуры *Z*- и *E*-изомеров **9** было проведено с использованием двумерной методики NOESY [117]. В полученном спектре для *Z*-изомеров имеется кросс-пик между протонами CH_3 -групп и

винильным =C-H протоном. Масс-спектры изомеров *Z*-, *E*-**9** и **10** не показывают существенных различий. Это может быть обусловлено тем, что молекулярные ионы трех исследуемых изомеров имеют одинаковую структуру, которая быстро образуется при ионизации молекулы.

Изученная реакция позволяет получать ненасыщенные халькогенорганические соединения, которые являются ценными реагентами в синтезе новых халькогенсодержащих структур [30].

С целью дальнейшего изучения влияния природы органического заместителя в органилхалькогенид-анионах на процессы замещения и дегидрогалогенирования с участием атомов хлора, присоединенных к sp^3 - и sp^2 -гибридизованным атомам углерода, мы исследовали реакцию 2,3-дихлор-1-пропена с дибензилдисульфидом в системе гидразингидрат–KOH [118].

Дибензилдисульфид подобно другим дихалькогенидам [100] в системе гидразингидрат–KOH восстанавливается до бензилтиолят-анионов (Схема 2.3). Для осуществления полного восстановления дихалькогенидов с учетом данных работ [100, 113, 119] было использовано мольное соотношение $Bn_2S_2 : KOH = 1 : 5$.

Установлено, что 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-пропену **11**, 1-бензилсульфанилпропадиену **12** и 1-бензилсульфанил-1-пропину **13** (Схема 2.11). Для наглядной оценки влияния природы заместителя в органилхалькогенид-анионе на ход реакции, мы сопоставили мольные соотношения продуктов, образующихся в сходных условиях из Ph_2S_2 и Bn_2S_2 (Таблица 2).

Схема 2.11.

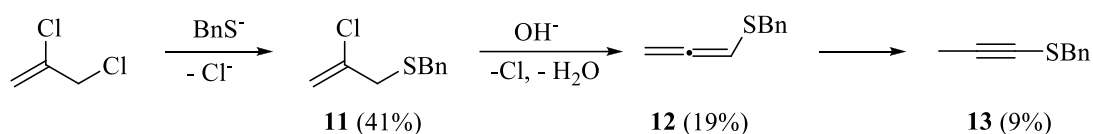
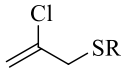
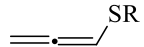
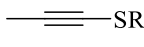


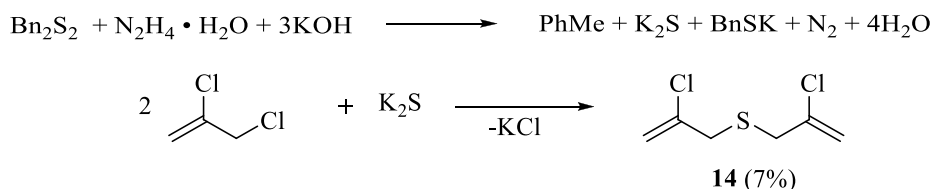
Таблица 2. Соотношение продуктов домино-реакций дифенил- [113, 119] и дибензилдисульфида с 2,3-дихлор-1-пропеном по данным ЯМР ^1H (30-35°C, 2 ч, соотношение $R_2S_2 : KOH : 2,3\text{-дихлорпропен} = 1 : 5 : 2$).

R_2S_2	Мольное соотношение продуктов (выход, %)		
			
Ph_2S_2	1.0 (5%)	3.3 (23%)	3.3 (23%)
Bn_2S_2	1.0 (41%)	0.5 (19%)	0.2 (9%)

Как видно из данных таблицы 2, степень превращения реагентов в последовательности реакций, представленных на схемах 2.9 и 2.11, существенно снижается при переходе от R=Ph к R=Bn.

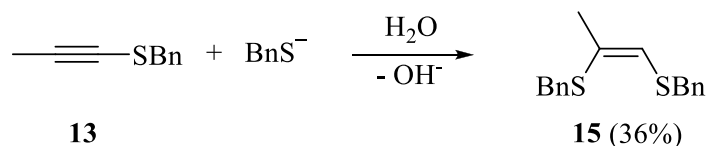
В реакции с участием дибензилдисульфида и 2,3-дихлорпропена в системе гидразингидрат-основание при $-10\div-20^\circ\text{C}$ с выходом 60% образуется бензилхлорпропенилсульфид **11**. Алленовый **12** и ацетиленовый сульфид **13** в этих условиях не образуются, однако в реакционной среде обнаружен бис(2-хлор-1-пропен-3-ил)сульфид **14** (выход 7%). Его образование обусловлено, вероятно, наличием в реакционной смеси сульфид-анионов S^{2-} , образование которых может происходить при восстановительном расщеплении дибензилдисульфида, за счет восстановления не только связи S–S, но и связи C–S (Схема 2.12). Ранее такое расщепление наблюдалось при действии на дибензилдисульфид гидразингидрата в присутствии KOH при нагревании [100].

Схема 2.12.



При 60°C и соотношении $\text{Bn}_2\text{S}_2 : \text{KOH} = 1 : 5$ через 19 ч в продуктах реакции присутствуют два соединения: ацетиленовый сульфид **13** (выход 58%) и *Z*-1,2-бис-(бензилсульфанил)-1-пропен **15** (36%) (Схема 2.13). Очевидно в этих условиях домино-реакция (как и в случае Ph_2S_2 [113]) продолжается дальше.

Схема 2.13.



Соединение **15** образуется исключительно в виде *Z*-изомера, что, очевидно, соответствует *анти*-присоединению нуклеофила к ацетилену [116, 120].

В тех же условиях, но при увеличении продолжительности реакции до 26 ч ацетиленовый сульфид **13** получен с выходом 52%, а соединение **15** – с выходом 44%.

При вакуумной перегонке соединения **15** наблюдается его частичная изомеризация и образуется смесь, содержащая 65-75% соединения **15** и 25-35% его *E*-изомера.

Так как в случае бензильного производного **15** вакуумная перегонка проходит при более высокой температуре, то это способствует преодолению энергетического барьера и

взаимопревращению геометрических изомеров (по сравнению с ее отсутствием в случае фенильного производного [113]).

Таким образом, легко осуществимая реакция дибензилдисульфида с 2,3-дихлор-1-пропеном дает возможность синтеза ненасыщенных (включая аллильные и ацетиленовые производные) сульфидов.

Из-за наличия в структуре бензилсульфидных фрагментов и кратных связей продукты этих превращений можно рассматривать в качестве потенциальных биологически активных веществ или их предшественников, а также в качестве перспективных реагентов. Например, хорошо известно использование бензильной группы в органическом синтезе для защиты тиолов [121], особенно при синтезе полипептидов [122].

2.2.2. Аллильная перегруппировка при халькогенировании 1,3-дихлорпропена

Гетерозамещенные аллильные системы являются важными реагентами в органическом синтезе [123]. Так, например, с использованием халькогензамещенных аллильных производных осуществлен высокотемпературный синтез бензотиофена и его аналогов [124], изучена возможность протекания аллильной перегруппировки в ряду аллилфенилхалькогенидов [117], проводились исследования тиоперегруппировки Кляйзена [125].

Универсальным методом получения монохалькогензамещенных аллильных соединений является взаимодействие халькогенсодержащих нуклеофилов с аллилгалогенидами. В большинстве случаев для этих реакций могут быть подобраны условия, обеспечивающие высокий выход целевых продуктов.

Аллильные производные, содержащие два халькогенильных заместителя в 1,3-положениях, исследованы в гораздо меньшей степени, хотя очевидно, что наличие в структуре дополнительных органилхалькогенидных заместителей расширяет как синтетические возможности, так и возможности практического использования. Так, например, в работе [126] показано, что литиевое производное 1,3-бис(метилсульфанил)пропена выступает в качестве синтетического эквивалента гипотетического β -аниона акролеина, на основе которого могут быть получены разнообразные ненасыщенные структуры.

Для синтеза 1,3-бисорганилхалькогенидных производных пропена предложено несколько подходов. С выходом 15–20% дибутил- и дифенилсульфанилпропен были получены при реакции 1,1-дихлорпропена-2 с бутантиолятом натрия или с тиофенолятом натрия [127]. При реакции енонов с трис(фенилтио)боратом 1,3-бисзамещенные фенилсульфанилпропены образуются с выходом 35–78% [128]. Синтез 1,3-бисселанилзамещенных производных пропена описан в работе [129]. Они получены с использованием труднодоступных селанилзамещенных

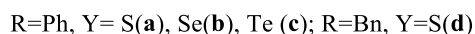
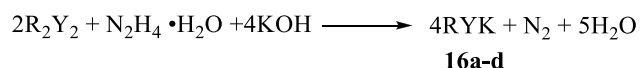
аллиловых спиртов и соответствующих селенолов (выход 77–82%), а также в реакции селанилзамещенных уксусных альдегидов с реагентом Виттига (выход 60%) [129]. С выходом 43% 1,3-бис(фенилтио)пропен получен при действии бутиллития на 2-метокси-1,3-бис(фенилтио)пропан [130]. 1,3-Бис(фенилсульфанил)пропен (выход 85%) и 1,3-бис(фенилселанил)пропен (выход 90%) были получены в реакции 1,3-дихлорпропена соответственно с тιοфенолом (в присутствии КОН) или с дифенилдиселенидом (в присутствии ронгалита и КОН) [131]. В обоих случаях реакция проводилась в высокоосновной среде при наличии избытка КОН. Образование целевых продуктов авторы работы [131] объясняют протеканием последовательности превращений, ключевой стадией которых является аллильная перегруппировка первоначально образующегося продукта монозамещения хлора у sp^3 -гибридизованного атома углерода. Двойная связь при этом смещается к атому халькогена. Такая перегруппировка осуществляется, вероятнее всего, через промежуточный карбанион, стабильность которого определяется влиянием соседних халькогенильных групп. Очевидно, что это влияние проявляется не только в зависимости от природы атома халькогена, но и в зависимости от электронных свойств органического заместителя при халькогене.

Исследованная ранее [115] аллильная перегруппировка в ряду аллилфенилхалькогенидов, обеспечивающая смещение двойной связи к атому халькогена, показала, что в одинаковых условиях сульфид изомеризуется на 95%, а соответствующий селенид только на 53%.

В реакциях халькогенирования 2,3-дихлорпроп-1-ена [112] и 1,4-дихлорбутина-2 [132], включающих несколько стадий, некоторые из которых протекают с участием карбанионов, установлено, что характер образующихся продуктов существенно зависит от возможности стабилизации халькогенильным заместителем соседнего карбанионного центра.

Развивая эти исследования в соответствии с целями и задачами настоящей работы, мы изучили халькогенирование коммерчески доступного 1,3-дихлорпропена органическими дихалькогенидами Ph_2Y_2 ($Y=S, Se, Te$) и Bn_2S_2 , которые в системе гидразингидрат–КОН [100] восстанавливаются до соответствующих халькогенолятов **16a–d** (Схемы 2.3, 2.14) [133]. Продукты восстановления без выделения были использованы в дальнейших синтезах.

Схема 2.14.

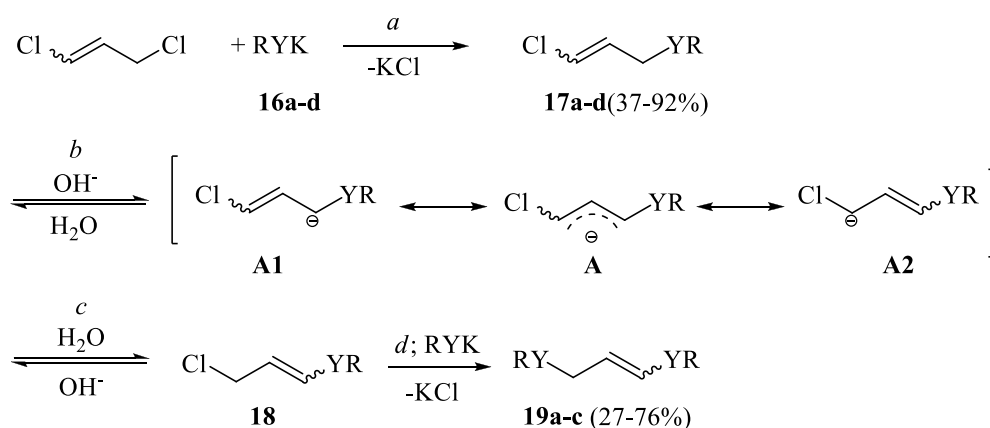


С учетом данных работы [131] и предполагаемого механизма аллильной перегруппировки [134] реакция 1,3-дихлорпропена с халькогенолятами **16a–d** осуществляется через несколько стадий, включающих нуклеофильное замещение аллильного хлора с образованием 1-халькогенил-3-хлорпроп-2-енов **17a–d** (a), ионизацию хлорпропенов **17**, приводящую к

карбанионам **A** (*b*), аллильную перегруппировку карбанионов **A**, итогом которой является 1-халькогенил-3-хлорпроп-1-ены **18** (*c*), быстрое замещение хлора в аллильном положении соединений **18** с образованием 1,3-дихалькогенилпропенов **19** (*d*) (Схема 2.15).

В соответствии со схемой 2.15 возможность превращения **17**→**19** определяется аллильной перегруппировкой (стадии *b*, *c*), которая, в свою очередь, зависит от скорости депротонирования соединений **17** и устойчивости аниона **A** (структура представлена в виде резонансного гибрида анионных форм **A1** и **A2**). Скорость депротонирования соединений **17** определяется концентрацией щелочи в системе (используемое соотношение $R_2Y_2 : KOH$) и температурой процесса.

Схема 2.15.



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

Нами показано, что при $0^\circ C$ в реакции 1,3-дихлорпропена с тиофенолятом калия (генерирован из дифенилдисульфида по схеме 2.3, соотношение $Ph_2S_2 : KOH = 1 : 5$) происходит селективное образование 3-хлорпроп-2-ен-1-илсульфида **17a** (выход 82%) и отсутствует аллильная перегруппировка. Однако уже при температуре $25-35^\circ C$ в реакции образуется смесь хлорпропенилсульфида **17a** и 1,3-бис(фенилсульфанил)пропена **19a** в соотношении 1:6. Выход соединения **19a** составляет 67%. При этих же температурах, но при увеличении концентрации щелочи (соотношение $Ph_2S_2 : KOH = 1 : 10$) соединение **19a** образуется с выходом 63%. При соотношении $Ph_2S_2 : KOH = 1 : 5$ селективное образование **19a** наблюдается при $60^\circ C$ (выход 62%).

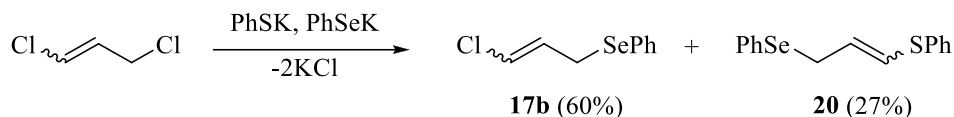
При проведении реакции в условиях генерирования из соответствующих диорганилдихалькогенидов анионов $PhSe^-$, $PhTe^-$ и $PhCH_2S^-$ даже при температуре $25-35^\circ C$ наблюдается только первая стадия реакции, представленной на схеме 2.15. Выходы соответствующих продуктов замещения атома хлора у sp^3 -гибридизованного атома углерода

составили: **17b** – 92%, **17c** – 68%, **17d** – 37%. Эти результаты хорошо согласуются с данными работ [112, 132], в которых показано, что заместитель PhS является наиболее эффективным стабилизатором соседнего карбанионного центра.

Повышение температуры до 60°C позволяет получить из 1,3-дихлорпропена и дифенилдиселенида 1,3-бис(фенилселанил)пропен **19b** (76%), а из дибензилдисульфида **16d** – 1,3-бис(бензилсульфанил)пропен **19d** (68%). Дифенилдителлурид при этой температуре образует сложную смесь продуктов.

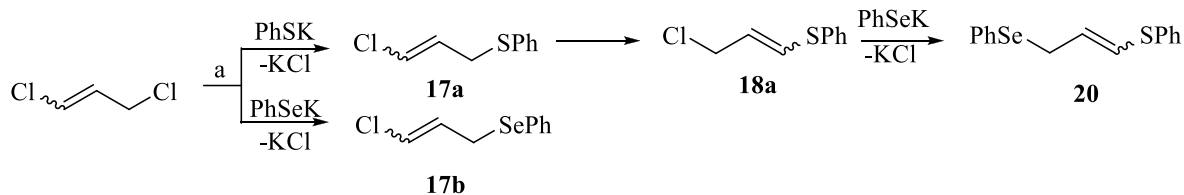
При одновременном введении в реакцию с 1,3-дихлорпропеном **1** в системе гидразингидрат-КОН дифенилдисульфида и дифенилдиселенида (температура 25–35°C) получено два продукта: 1-фенилселанил-3-хлорпроп-1-ен **17b** (выход 60% на Ph₂Se₂, вступивший в реакцию) и 1-фенилселанил-3-фенилсульфанилпроп-2-ен **20** (выход 27% на Ph₂Se₂, вступивший в реакцию) в мольном соотношении 4.2:1.0 (данные ЯМР ¹H) (схема 2.16).

Схема 2.16.



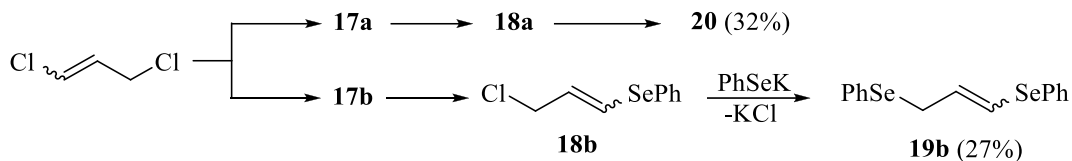
По-видимому, в рассматриваемых условиях 1,3-дихлорпропен на стадии *a* предпочтительнее реагирует с фенилселенолятом **16b**, и несколько менее эффективно с тиолятом **16a**. Однако образующиеся продукты (**17a** и **17b**) далее ведут себя по-разному, а именно, соединение **17b** не претерпевает аллильную перегруппировку и остается в системе неизменным, тогда как сульфид **17a** изомеризуется в соединение **18a**, которое быстро реагирует предпочтительно с PhSeK **16b** (Схема 2.17).

Схема 2.17.



Проведение этой же конкурентной реакции при 60°C (9.5 ч) также дает смесь двух продуктов: бисселенид **19b** (выход 27%) и смешанный халькогенид **20** (выход 32%). Очевидно, что в этих условиях аллильную перегруппировку претерпевают оба промежуточных продукта **17a** и **17b**, и оба продукта изомеризации (**18a** и **18b**) вступают в реакцию с фенилселенолятом **16b** (Схема 2.18).

Схема 2.18.



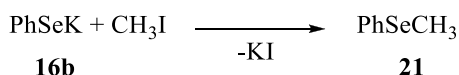
В реакциях, представленных схемами 2.15–2.18, использован коммерческий 1,3-дихлорпропен, состоящий из двух *E*- и *Z*-изомеров с небольшим преобладанием *E*-изомера [*E* : *Z* = (1.0–1.15) : 1.0] (данные ЯМР ^1H). Продукты **17**, **19**, **20** также состоят из соответствующих *E*- и *Z*-изомеров с преобладанием *E*-изомеров [*E* : *Z* = (1.05–1.50) : 1.0], что согласуется с термодинамическим предпочтением *E*-изомеров.

Селективное образование 1-халькогенил-3-хлорпроп-1-енов **17a–c** - продуктов первой стадии, представленной на схеме 2.14, позволяет рассматривать их в качестве реагентов для получения 1,3-бисхалькогенилпропенов типа **19** и **20** – новых дихалькогенильных производных пропена с разными халькогенильными заместителями. Соединения **17**, содержащие халькогенилпропенильный фрагмент, перспективны для дальнейшего использования в органическом синтезе, например, для синтеза сульфоний метилидов и широкого круга ненасыщенных структур на их основе [135].

Из представленных на схеме 2.15 халькогензамещенных хлорпропенов **17** с наименьшим выходом получено соединение **17c** с фенилтеллуридным заместителем, что, по-видимому, обусловлено хорошо известной повышенной неустойчивостью теллурических соединений [136].

При проведении реакции соединения **17a** с Ph_2Se_2 (25–35°C, Ph_2Se_2 : KOH = 1 : 5, 5 ч) образуется соединение **20**, однако конверсия хлорпропенилсульфида **17a** составляет всего 47%, а выход смешанного бисхалькогенида **20** – 74% (в расчете на Ph_2Se_2 , вступивший в реакцию). В полученном продукте **20** существенно преобладает *E*-изомер (*E* : *Z* = 11.6 : 1.0). Увеличение количества щелочи (Ph_2Se_2 : KOH = 1 : 10) при температуре 10–20°C (4 ч) несколько увеличивает конверсию соединения **17a** (50%) и приводит к образованию соединения **20** с выходом 81% (в пересчете на Ph_2Se_2 , вступивший в реакцию). Соотношение *E*-**20** : *Z*-**20** в этих условиях равно 4.3 : 1.0. Конверсию Ph_2Se_2 определяли действием MeI на водно-гидразиновый слой, оставшийся после отделения соединений **17a** и **20** экстракцией хлористым метиленом и эфиром. Присутствующий в водно-гидразиновой фракции фенилселенолят **16b** при метилировании дает селеноанизол **21** (Схема 2.19), выход которого соответствует количеству PhSeK , не вступившего в реакцию с хлорпропенилсульфидом **17a**.

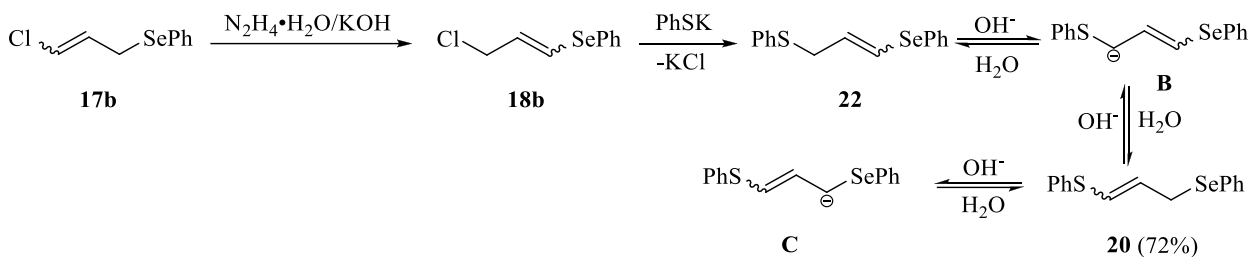
Схема 2.19.



Увеличение температуры реакции хлорпропенилсульфида **17a** с фенилселенолятом **16b** до 60°C (Ph₂Se₂ : KOH = 1 : 5, 5 ч) приводит к образованию соединения **20** с выходом 81% (*E* : *Z* = 1.9 : 1.0).

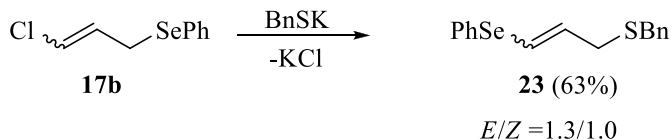
Хлорпропенилселенид **17b** при температуре 25–35°C не вступает в реакцию с Ph₂S₂ в системе гидразингидрат-КОН. Однако при температуре 60°C (10 ч, Ph₂S₂ : КОН = 1 : 5) он также образует соединение **20** с выходом 72% (*E* : *Z* = 1.3 : 1.0). Следует отметить, что в соответствии со схемой 2.14 продуктом реакции должен быть 1-фенилселанил-3-фенилсульфанилпропен-1 **22**, однако такое соединение в реакционной смеси не обнаружено. Возможно, что его образование сопровождается дальнейшей аллильной перегруппировкой, протекающей через карбанион **B**, стабилизированный соседней группировкой PhS (Схема 2.20). Обратная перегруппировка **20**→**22** менее вероятна, т.к. образующийся из соединения **20** карбанион **C** находится рядом с группой PhSe, которая стабилизирует анионный центр менее эффективно, чем группа PhS.

Схема 2.20.



При реакции (хлорпропенил)фенилселенида **17b** с бензилтиолятом калия (60°C, $\text{Вn}_2\text{S}_2$: $\text{KOH} = 1 : 10$, 10 ч) в качестве основного продукта (выход 63%) получен 1-фенилселанил-3-бензилсульфанилпроп-1-ен **23** (Схема 2.21), структура которого соответствует общей схеме 2.15 образования продуктов **19**.

Схема 2.21.

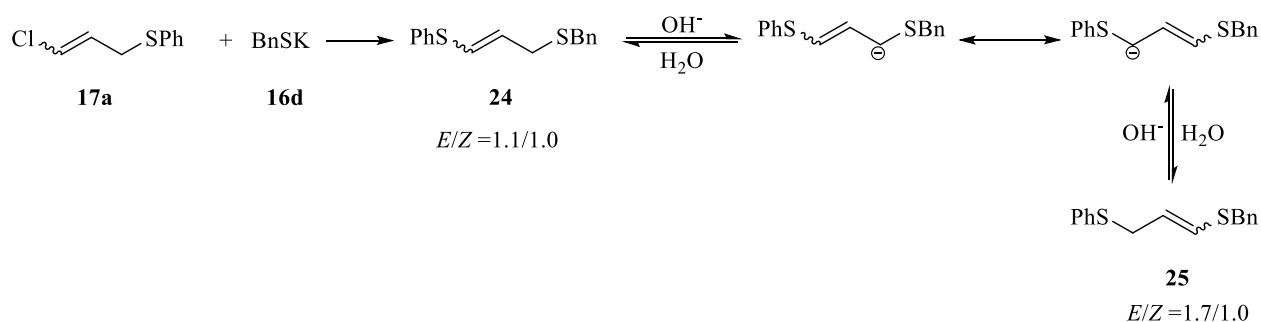


С выходом 22% соединение **23** получено при совместной реакции Ph_2Se_2 и Bn_2S_2 с 1,3-дихлорпропеном в основно-восстановительной системе гидразингидрат-КОН (60°C , 10 ч, $\text{Ph}_2\text{Se}_2 : \text{Bn}_2\text{S}_2 = 1 : 1$, $(\text{Ph}_2\text{S}_2 + \text{Bn}_2\text{S}_2) : \text{KOH} = 1 : 5$). Основным продуктом этой реакции является бисселенид **19b** (выход 45%), что указывает на более высокую реакционную способность анионов PhSe^- по сравнению с анионами BnS^- .

В аналогичных условиях, представленных на схеме 2.20, (хлорпропенил)фенилсульфид **17a** в реакции с дибензилдисульфидом образует смесь двух продуктов: ожидаемый в

соответствии со схемой 2.15 продукт – 1-фенилсульфанил-3-бензилсульфанилпроп-1-ен **24** и соединение, образующееся при его аллильной перегруппировке – 1-бензилсульфанил-3-фенилсульфанилпроп-1-ен **25**. Соотношение **24** : **25** ~ 1 : 1, но каждое из них образуется в виде смеси изомеров, соотношение **24-E** : **24-Z** = 1.1 : 1.0, соотношение **25-E** : **25-Z** = 1.7 : 1.0. Суммарный выход соединений, выделенных в виде смеси **24+25**, составляет 76%. Возможность частичной изомеризации **24**→**25** определяется, по-видимому, примерно одинаковой стабилизацией анионного центра группировкой PhS и BnS (Схема 2.22), хотя при халькогенировании 1,4-дихлорбутина-2 (см. раздел 2.2.3) отмечена более эффективная стабилизация карбаниона соседней группой PhS, чем BnS.

Схема 2.22.



Попытка получить соединения **24** и **25** путем совместной реакции Ph₂S₂ и Bn₂S₂ (60°C, 9 ч, (Ph₂S₂+ Bn₂S₂) : KOH = 1 : 5) привела к образованию сложной смеси продуктов, в которой методом ЯМР ¹H с использованием данных, полученных в соответствии со схемой 2.22, показано присутствие продуктов **24-*E,Z*** и **25-*E,Z*** в соотношении 1 : 1. В реакции (хлорпропенил)бензилсульфида **17d** с фенилтиолятом (Ph₂S₂ : KOH = 1 : 10, 60°C, 10 ч) получена сложная смесь трудно идентифицируемых продуктов.

Таким образом, халькогенированием 1,3-дихлорпропена органическими дихалькогенидами с использованием системы гидразингидрат–KOH могут быть получены разнообразные ненасыщенные халькогенорганические соединения. Ключевой стадией для образования соединений, содержащих два атома халькогена, является аллильная перегруппировка, которая в данных системах наиболее интенсивно протекает в случае заместителя PhS, менее интенсивно для BnS и PhSe.

2.2.3. Халькогенирование 1,4-дихлорбутина-2 диорганилдисульфидами в системе гидразингидрат–КОН

Коммерчески доступный 1,4-дихлорбутин-2 является важным реагентом в синтезе высоконенасыщенных систем. Однако в зависимости от характера действующего

нуклеофила, атака которого может происходить на атом углерода в sp^3 -гибридизации (S_NC , классическое нуклеофильное замещение S_N2), на атом хлора (S_NCl , галогенофильная атака, дехлорирование) и на атом водорода (S_NH , дегидрохлорирование), образуются продукты, существенно отличающиеся по составу и строению. Возможность протекания нуклеофильных реакций по тому или иному маршруту в общем случае достаточно подробно обсуждается в литературе. В частности, основные закономерности и синтетическое применение реакций типа S_NCl в общем случае подробно рассмотрены применительно к разнообразным субстратам в обзоре Н. С. Зефирова и Д. И. Махонькова [137]. Тем не менее, для халькогенсодержащих нуклеофилов эти процессы изучены в недостаточной степени, как в отношении насыщенных электрофилов, так и ненасыщенных, и, особенно, в отношении 1,4-дихлорбутина-2.

При воздействии жестких нуклеофилов, например, спиртового раствора щелочи на данное соединение селективно протекает двойное дегидрохлорирование, и с выходом 95-98% образуется диацетилен [138]. Это позволяет применять дихлорбутин в качестве синтетического эквивалента диацетилена, использование которого не всегда удобно в препаративном отношении. Однако в большинстве исследованных случаях применения халькогенсодержащих нуклеофилов в реакциях с диацетиленом [138-140] и с 1,4-дихлорбутином [141-143] образуются разные продукты. В реакциях диацетилена с тиолятами получены продукты нуклеофильного присоединения анионов RS^- к одной тройной связи против правила Марковникова – бутениновые производные [139, 140]. Имеющиеся немногочисленные литературные данные [141-143] о реакции 1,4-дихлорбутина-2 с халькогенсодержащими нуклеофилами носят противоречивый характер. При реакции с тиолятом **26a** или селенолятом, которые были получены действием металлического натрия на тио- или селенофенол при кипячении реакционной смеси в течение 4.5 ч, синтезированы 1,4-бис(фенилхалькогенил)бут-2-ины с выходом 74 и 65%, соответственно [141]. Однако проведение реакции дихлорбутина с тиофенолом в присутствии триэтиламина в среде CH_2Cl_2 позволило получить наряду с соединением **27a** (выход до 29%) продукт монозамещения $ClCH_2C\equiv CCH_2SPh$ (выход 30–62%) [142]. Это же соединение с выходом 50% получено из тиофенола и дихлорбутина в гетерофазных условиях [143].

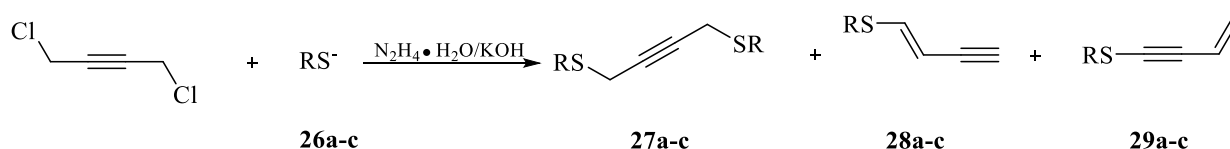
В соответствии с целями работы нами изучено халькогенирование дихлорбутина диорганилдисульфидами в системе гидразингидрат– KOH [132]. Следует отметить, что использование органических дисульфидов R_2Y_2 в препаративном отношении более удобно, чем использование соответствующих тиолов.

Восстановление дисульфидов в соответствующие органилтиоляты протекает в соответствии со схемой 2.3.

Реакцию 2.3 осуществляли в среде гидразингидрата, который препятствует обратному окислению анионов RY^- под действием кислорода воздуха. Тиоляты были использованы в реакции с 1,4-дихлорбутином-2 без их выделения в индивидуальном состоянии.

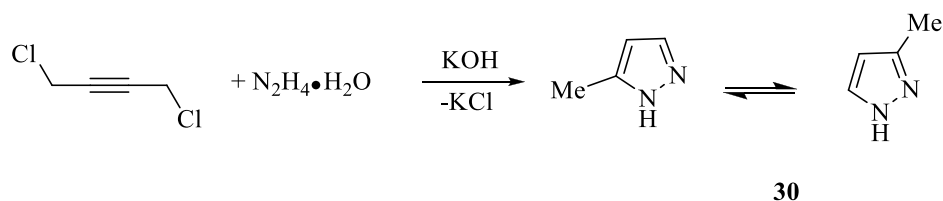
При добавлении к раствору тиолята 1,4-дихлорбутина-2 наблюдается образование четырех продуктов, соотношение между которыми зависит от природы заместителя R и условий процесса: 1,4-бис(органилсульфанил)бут-2-ины **27**, 1-органилсульфанилбут-1-ен-3-ины **28**, 4-органилсульфанилбут-1-ен-3-ины **29** и 3(5)-метилпиразол **30** (Схемы 2.23, 2.24, Таблица 3).

Схема 2.23.



R = *n*-Pr, Ph, Bn

Схема 2.24.



Как видно из данных таблицы 3, наиболее существенное влияние на соотношение продуктов **27-30** оказывает количество щелочи, используемой в реакции восстановительного расщепления дисульфидов. Соотношение реагентов $R_2S_2 : KOH = 1 : 2$ обеспечивает наиболее селективное образование бисульфидов **27**. Увеличение количества KOH до соотношения $R_2S_2 : KOH = 1 : 5$, обычно используемого для восстановительной активации дихалькогенидов [112], приводит к дополнительному образованию продуктов **28** и **29**, выход которых существенно зависит от температуры процесса. Повышение температуры способствует более предпочтительному образованию халькогенида **28** с концевой ацетиленовой группой. При температурах (0°C или 30–35°C) сульфид **29** с интернальной тройной связью образуется с выходом до 37% (для PhSK). Эти факты позволяют сделать заключение о том, что продукты **28** (с терминальной ацетиленовой группой) образуются при термодинамическом контроле процесса, а продукты **29** (с интернальной ацетиленовой группой) являются кинетически контролируемыми.

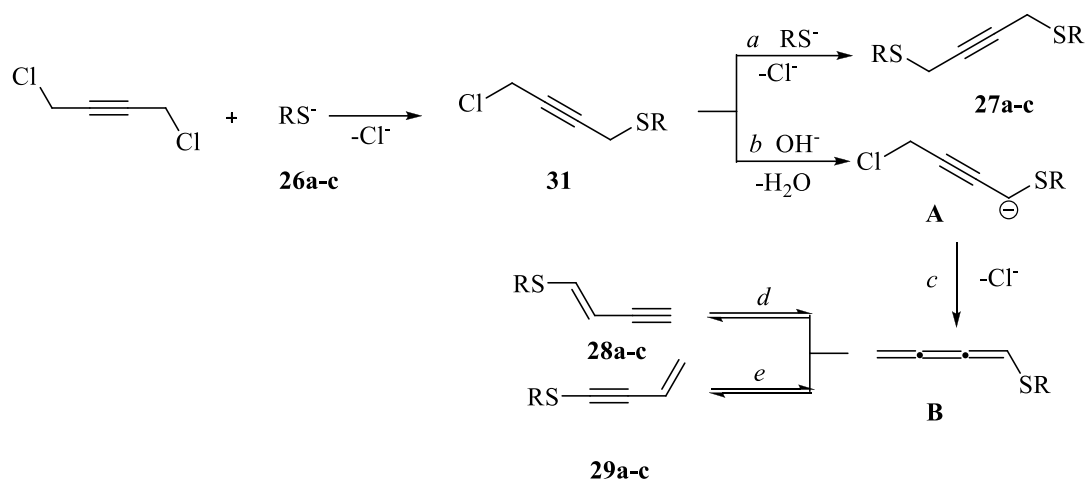
Таблица 3. Условия реакции, состав и выход продуктов (**27-30**) реакции халькогенирования 1,4-дихлорбутина-2 диорганилдисульфидами

№ п/п	R ₂ S ₂	Соотношение реагентов R ₂ S ₂ :KOH:дихлор- бутин	t, °C	Время, ч	Выход, %			
					27	28	29	30
1	Ph ₂ S ₂	1:2:1	25 ^a 30-35	2.5 2	78	-	-	-
2	Ph ₂ S ₂	1:5:2	0	11	14	18	37	-
3	Ph ₂ S ₂	1:5:2	25 30-35	2.5 2	20	46	5	4
4	Ph ₂ S ₂	1:5:1	25 30-35	2.5 2	-	60	12	25
5	Ph ₂ S ₂	1:5:2	60	5	следы	54	-	21
6	Ph ₂ S ₂	1:5:1	60	19	не идентифицированная смесь продуктов			
7	Bn ₂ S ₂	1:2:1	25 30-35	2.5 2	95 ^b	-	-	-
8	Bn ₂ S ₂	1:5:2	25 30-35	2.5 2	25	25	9	21
9	Bn ₂ S ₂	1:5:2	60	5	25	27	6	28
10	Pr ₂ S ₂	1:5:2	10 25	2.5 3.5	77	12	-	3
11	Pr ₂ S ₂	1:5:2	25 30-35	2.5 2	60	15	3	16
12	Pr ₂ S ₂	1:5:2	60	5	99	-	-	-

Примечания. ^aРеакционную смесь перемешивали 2.5 ч при температуре 25 °C, затем 2 ч при температуре 30-35 °C. ^bОбразуется 2-3% бензальазина **32**.

Учитывая, что диацетилен с халькогенсодержащими нуклеофилами образует прежде всего этинилвинильные производные [30, 137, 144], можно предположить, что образование продуктов **27-29** не связано с промежуточным генерированием диацетилена из дихлорбутина (которое возможно при воздействии на него основных реагентов), а происходит последовательно за счет нуклеофильного замещения атома хлора и дегидрохлорирования. Образование продуктов **27-29** можно представить следующим образом (Схема 2.25).

Схема 2.25.



Классическое нуклеофильное замещение одного атома хлора в дихлорбутине тиолят-анионом дает промежуточный продукт монозамещения **31**. Как упомянуто выше, соединения типа **31** для $R = \text{Ph}$ описаны в литературе [142, 143]. Этот фенилсульфанилзамещенный хлорбутин был получен путем воздействия половины эквивалента тиофенола на дихлорбут-2-ин в присутствии триэтиламина. Однако нам в условиях использования системы гидразингидрат–КОН выделить продукты монозамещения **31** не удалось, хотя спектры ЯМР ^1H реакционных смесей при соотношении реагентов R_2S_2 : дихлорбутин = 1 : 5 подтверждают возможность образования сульфидов типа **31**.

При отсутствии избытка щелочи соединения **31** подвергаются дальнейшему нуклеофильному замещению с образованием продуктов **27** с выходом, близким к количественному (направление *a* на схеме 2.25). Однако в избытке щелочи возможно дегидрохлорирование соединений **31**, которое осуществляется через промежуточное образование карбаниона **A**, стабилизированного с одной стороны электроноакцепторным ацетиленовым фрагментом, а с другой стороны – атомом серы группы RS (направление *b* схемы 2.25). Очевидно, что это направление процесса определяется стабильностью карбаниона **A**, которая, в свою очередь, определяется природой заместителя RS. Дальнейшие превращения карбаниона **A** связаны с элиминированием аниона Cl^- (стадия *c*), что, по-видимому, связано с образованием промежуточного продукта **B** с кумуленовой структурой. Высокая реакционная способность кумуленов [145] провоцирует в присутствии оснований аллен-ацетиленовую перегруппировку [146]. Несимметричность молекулы **B** предопределяет возможность осуществления аллен-ацетиленовой перегруппировки в двух направлениях (*d* и *e*) с образованием соединений **28** и **29**. Как уже упоминалось, халькогениды **28** с концевой ацетиленовой группой в условиях реакции 2.25 являются термодинамически более устойчивыми, чем соединения **29**, хотя это утверждение требует детального квантово-химического обоснования. Следует отметить, что описанные в литературе соединения **29a,c**

получены не из диацетиленов, а косвенным путем с использованием металлоорганических производных винилацетилена и соответствующих органилсульфенилхлоридов [59, 147].

По данным спектроскопии ЯМР ^1H соединения **28** образуются скорее всего исключительно в виде *Z*-изомеров, поскольку величина $^3J_{\text{HH}}$ в винильном фрагменте составляет 9.7-9.9 Гц.

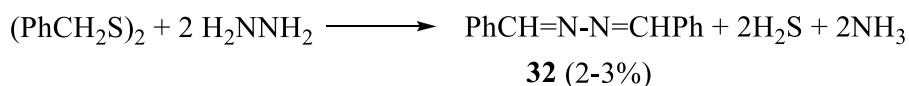
Возможность осуществления превращений, представленных схемой 2.25, определяется устойчивостью карбанионов, находящихся в α -положении к атому халькогена. С учетом данных работ [112, 118], и данных раздела 2.2.2, где дается оценка влияния халькогенильного заместителя на соседний карбанионный центр, вероятность осуществления реакции по направлению *b* (схема 2.25) должна соответствовать следующему ряду: $\text{PhS}^- > \text{BnS}^- > \text{PrS}^-$, что хорошо подтверждается полученными данными (см. табл. 3).

Проведение реакции при температуре 60 °С показывает, что при одном и том же соотношении $\text{R}_2\text{S}_2 : \text{KOH} = 1 : 5$ выбор маршрута *a* или *b* (схема 2.25) для разных R_2S_2 подчиняется таким же закономерностям: в то время как для Ph_2S_2 биссульфид **27a** полностью отсутствует, для Pr_2S_2 он образуется практически с количественным выходом.

3(5)-Метилпиразол **30** образуется при реакции 1,4-дихлорбутина-2 с гидразином (схема 2.24), что было показано нами ранее независимыми экспериментами [148]. Выход 3(5)-метилпиразола увеличивается при снижении концентрации халькогенирующего реагента в реакционной смеси и увеличении температуры процесса до 60°C. Его образование наблюдается при пониженной реакционной способности халькогенирующего реагента, когда становится возможной конкурентная реакция дихлорбутина с гидразином.

При использовании дибензилдисульфида и низких концентраций KOH (соотношение $\text{Bn}_2\text{S}_2 : \text{KOH} = 1 : 2$) и 1,4-дихлорбутина-2 ($\text{Bn}_2\text{S}_2 : \text{дихлорбутин} = 1 : 1$) помимо продукта **27c** (выход 95%) с выходом 2-3% методом ЯМР и хроматомасс-спектрометрии идентифицирован бензальазин **32**, образование которого связано с реакцией дибензилдисульфида с гидразином [149] (схема 2.26).

Схема 2.26.

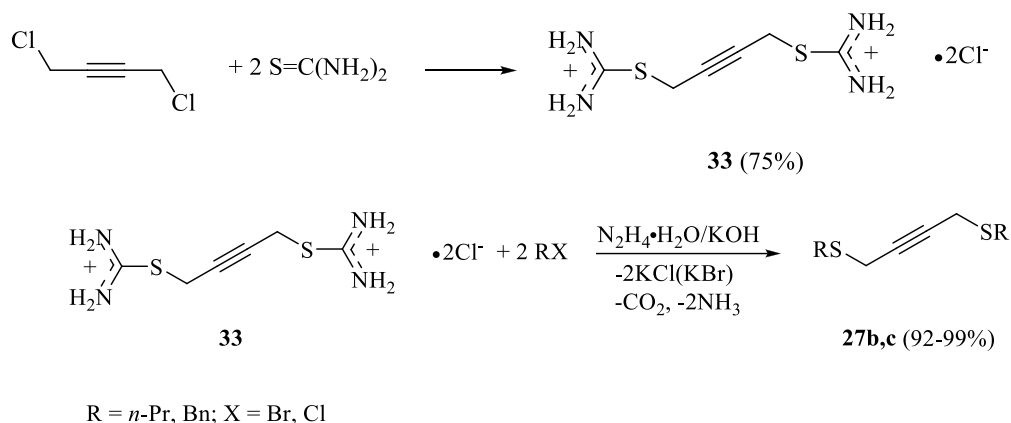


Серосодержащие продукты **27b,c** с выходом 92–99% были получены также встречным синтезом с использованием двойной изотиуриновой соли **33** – бут-2-ин-1,4-бис(изотиурионий) дихлорида, которая в свою очередь образуется с выходом 75% из дихлорбутина и тиомочевины [150] (схема 2.27). При получении соединений **27b,c** для того, чтобы избежать контакта соли **33**

с избытком щелочи, в соответствии с данными работы [105], к смеси соли **33** и алкилирующего агента (BnCl или PrBr) медленно прибавляли смесь гидразингидрат–KOH.

Соединения **27a-c** выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы спектральными методами. Продукты **28**, **29** идентифицированы только в смеси с помощью методов ЯМР ^1H , ^{13}C , хроматомасс-спектрометрии и ИК спектроскопии.

Схема 2.27.



Таким образом, препаративно легко осуществимая реакция 1,4-дихлорбутина-2 с диорганилдисульфидами в среде гидразингидрат–KOH позволяет получать высоко ненасыщенные сераорганические соединения: 1,4-дисульфанилбут-2-ины и сульфанилзамещенные бутенины с интернальным и терминальным расположением ацетиленовой группы.

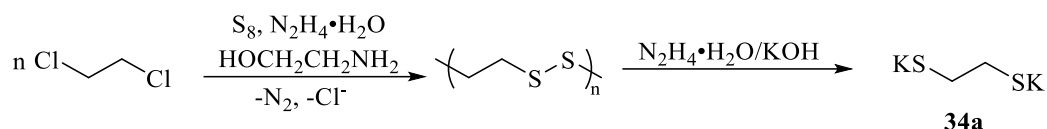
2.3. Синтез ненасыщенных сераорганических соединений на основе домино-реакций алкандитиолятов с 2,3- и 1,3-дихлорпропеном

В соответствии с целями работы были изучены реакции 2,3-дихлорпропена с алкандитиолятами [151, 152].

Алкандитиоляты **34** были получены из соответствующих α,ω -дигалогенпроизводных в две стадии через промежуточное образование соответствующих тиоколов [101] (Схема 2.4). При восстановительном расщеплении тиоколов оптимальным является использование KOH в количестве, превышающем в 2.5 раза необходимое по уравнению реакций. Полученные алкандитиоляты **34** без выделения из водно-гидразинового раствора были введены во взаимодействие с 2,3-дихлор-1-пропеном. В ходе реакции образуется несколько продуктов, соотношение между которыми зависит от величины n , температуры реакции и соотношения реагентов.

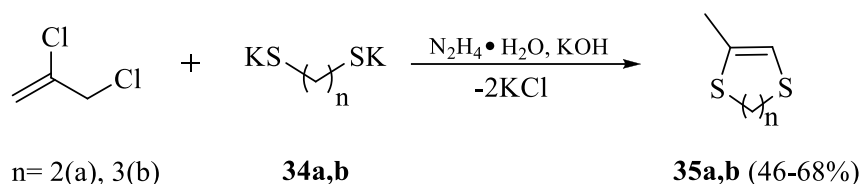
Этандитиолят **34a** получали из поли(этилендисульфида) (тиокола) путем его восстановительного расщепления в системе гидразингидрат–KOH [152] (Схема 2.28).

Схема 2.28.



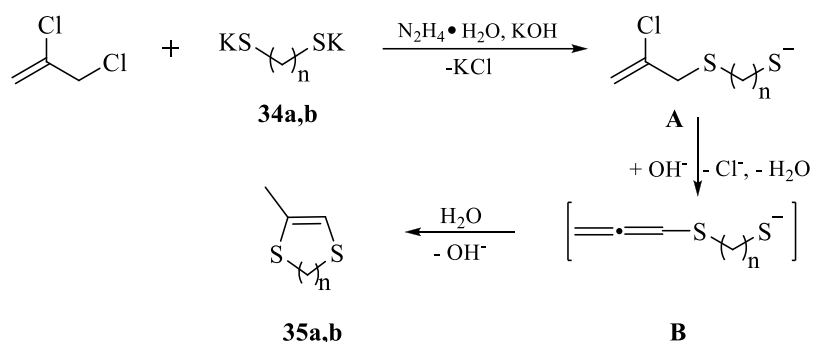
В реакциях 1,2-этандитиолята **34a** ($n=2$) и 1,3-пропандитиолята **34b** ($n=3$) с дихлорпропеном при 30-35°C и мольном соотношении реагентов 1 : 1 в качестве основных продуктов выделены циклические ненасыщенные соединения **35**: 5-метил-2,3-дигидро-1,4-дитиин **35a** (выход 68%) и 6-метил-2,3-дигидро-4H-1,5-дитиепин **35b** (выход 46%) (Схема 2.29).

Схема 2.29.



Такое направление реакции можно объяснить последовательностью превращений, представленных на схеме 2.30.

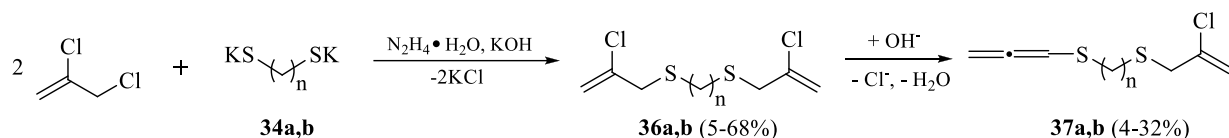
Схема 2.30.



На первой стадии процесса происходит нуклеофильное замещение аллильного атома хлора с образованием сульфида **A**, содержащего тиолятную функцию. В присутствии избытка щелочи (см. выше) сульфид **A** подвергается дегидрохлорированию, приводящему к образованию алленовой структуры **B**. Далее происходит внутримолекулярное нуклеофильное присоединение тиолятной функции к центральному атому алленового фрагмента в соответствии с правилом Марковникова с образованием, в конечном итоге, циклического продукта **35**.

В качестве побочных продуктов образуются ненасыщенные сульфиды линейного строения **36a,b** и **37a,b** (суммарный выход около 10%) (Схема 2.31).

Схема 2.31.



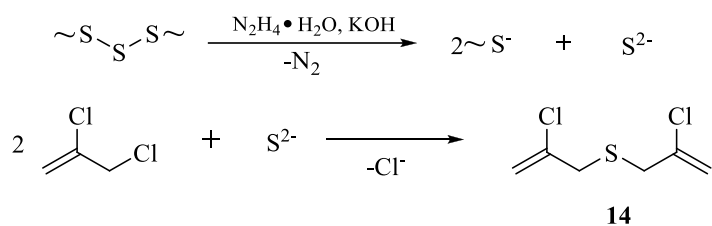
При мольном соотношении реагентов **34** : дихлорпропен = 1 : 2 выход линейных продуктов увеличивается незначительно (суммарный выход **36** и **37** до 15%), однако при этом снижается выход циклических продуктов **35a,b** (55 и 38%, соответственно).

Осуществление взаимодействия 2,3-дихлор-1-пропена с алкандитиолят-анионами **34a,b** при 60°C (мольное соотношение 1 : 1) практически не изменяет выход циклических продуктов **35a,b** (66 и 47%, соответственно), по сравнению с проведением реакции при 30-35°C.

При 0°C [мольное соотношение дихлорпропен : **34** = 2 : 1] циклы **35a,b** образуются в незначительном количестве (3-5%), а основными продуктами являются ненасыщенные сульфиды **36a,b** (68 и 72%, соответственно) и алленовые производные **37a,b** (4-5%).

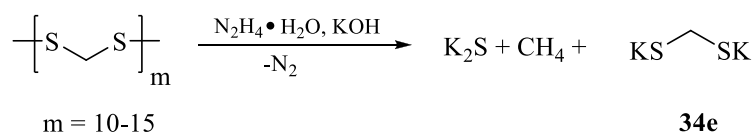
Неожиданным продуктом, обнаруженным в этих условиях, является бис(2-хлор-1-пропен-3-ил)сульфид **14** (выход 2-7%), образование которого может быть обусловлено присутствием анионов S^{2-} в реакционной среде после восстановления тиокола. В свою очередь, сульфид-анионы могут быть продуктами частичного восстановления тиоколов по связи C-S, а также восстановления трисульфидных фрагментов, присутствующих в структуре тиокола [101] (Схема 2.32).

Схема 2.32.



Сульфид **14** оказался основным продуктом (выход 52%) при использовании в реакции 2.4 поли(метилендисульфида) ($n=1$), который, как известно [153], подвергается восстановительному расщеплению с преимущественным разрывом связи C-S (Схема 2.33).

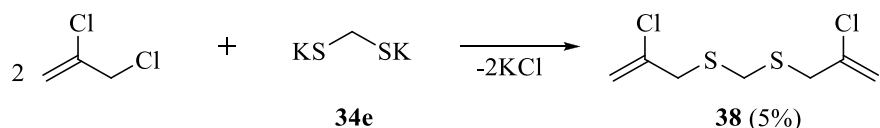
Схема 2.33.



Восстановление поли(метилендисульфида) проводили при температуре 50-60°C, вместо указанных в работе [153] 70-100°C, что позволило получить дитиолят **34e** в качестве продукта, образовавшегося за счет частичного восстановительного разрыва связей S-S в тиоколе.

Реакционная смесь после восстановления тиокола без разделения была подвергнута воздействию 2,3-дихлор-1-пропена при 0°C. Однако циклический продукт **35e** ($n=1$) не обнаружен. Помимо сульфида **14**, который образуется по схеме 2.32, с выходом 5% получен бис(2-хлор-1-пропен-3-илсульфанил)метан **38** (Схема 2.34).

Схема 2.34.



Цикл **35e** не получен и при температуре 30-35°C (данные хроматомасс-спектрометрии). При этой температуре образуется сложная неразделимая смесь, в которой не удалось идентифицировать даже соединения **14** и **38**.

Соответствующие циклические продукты (**35c**, $n=4$) и (**35d**, $n=5$) также не были получены при использовании 1,4-бутандитиоля **34c** и 1,5-пентандитиоля **34d**. В продуктах реакции этих дитиолов с 2,3-дихлор-1-пропеном при температуре 60°C (6.5 ч) были идентифицированы методом хроматомасс-спектрометрии соответствующие хлорпропенилсульфидные производные (**36c**, $n=4$) (15%) и (**36d**, $n=5$) (35%) в соответствии со схемой 2.31 и продукты их дальнейших превращений. Соединение **36c** при 0°C образуется с выходом 32% и в этом случае его удастся выделить в индивидуальном состоянии. С выходом 16% в этих условиях получен сульфид **14**, и с выходом около 10% алленовое производное (**37c**, $n=4$).

Из представленных в данном разделе ненасыщенных сероорганических соединений в литературе описан только 5-метил-2,3-дигидро-1,4-дитиин **35a** [154] и сульфид **14** [102]. Описанный метод синтеза соединения **35a** [154] основан на избирательном окислении 2-этил-1,3-дитиолана по одному атому серы и дальнейшей перегруппировке полученного сульфоксида в растворе ДМСО при 100°C (суммарный выход по двум стадиям 67%). Предложенный в данной работе метод получения 5-метил-2,3-дигидро-1,4-дитиина **35a** выгодно отличается доступностью реагентов и простотой осуществления.

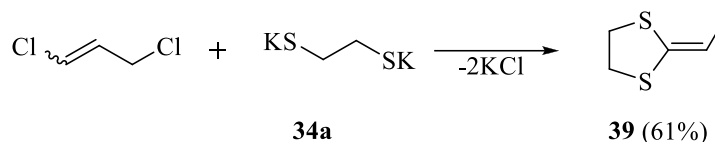
Соединения **35b**, **36**, **37**, **38** в литературе не описаны. Их структура была подтверждена совокупностью методов спектроскопии ЯМР (^1H , ^{13}C) и хроматомасс-спектрометрии. Сигналы протонов двух SCH_2 групп соединения **35a** дают два центросимметричных мультиплета, соответствующих четырехспиновой системе ядер ($\text{AA}'\text{BB}'$). Отнесение сигналов ^{13}C SCH_2 групп было осуществлено с помощью спектра ^{13}C без развязки от спин-спинового взаимодействия с протонами: углерод C-2 в отличие от C-3 имеет спин-спиновое взаимодействие с олефиновым протоном.

Способность атомов серы стабилизировать соседние радикальные, анионные и катионные центры стимулирует постоянный интерес к 2-алкилиден-1,3-дитиоланам и -дитианам [155-157]. Кроме того, алкилидендитиолановые фрагменты входят в структуру органических проводников и полупроводников [158]. В связи с этим разработка новых методов получения алкилидендитиолановых систем является актуальной задачей.

Нами обнаружено, что 1,3-дихлорпропен в реакции с этандитиолятом в отличие от 2,3-дихлорпропена образует дитиолановое производное.

При систематическом исследовании реакций доступных ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов с S-нуклеофилами, было неожиданно обнаружено, что коммерческий 1,3-дихлорпропен реагирует с 1,2-этандитиолятом калия **34a** при температуре 25–35 °С с образованием 2-пропилиден-1,3-дитиолана **39** в одну стадию с выходом 61% [159] (Схема 2.35).

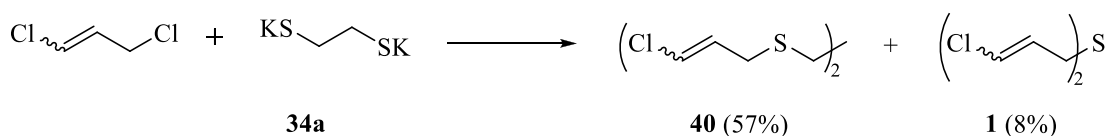
Схема 2.35.



Следует отметить, что описанный в литературе [156] синтез 2-этилиден-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%).

По-видимому, температура реакции 25–35 °С является оптимальной для получения дитиолана **39**, поскольку проведение реакции при температуре 60 °С приводит к сложной смеси продуктов, а ее осуществление при температуре 0°С завершается образованием двух линейных продуктов: 1,10-дихлор-4,7-дитиадека-1,9-диена **40** и бис(1-хлорпроп-1-ен-3-ил)сульфида **1** в мольном соотношении 6.7 : 1 (Схема 2.36).

Схема 2.36.



Продукты **40** и **1** выделены вакуумной перегонкой в индивидуальном состоянии.

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 алленовые группировки.

2.4. Синтез алкенилсульфидов на основе изотиурониевых солей

2.4.1. Синтез 2-(алкенилсульфанил)пиримидинов

Среди разнообразных практически важных производных пиримидинового ряда большое значение имеют 2-(органилсульфанил)пиримидины. Сочетание в структуре фармакофорных пиримидинового и сульфанильного фрагментов приводит к появлению биологической активности различного типа. Так, 2-(органилсульфанил)замещенные пиримидины проявляют свойства ингибиторов ферментов и антагонистов рецепторов, оказывающих влияние на синтез нуклеиновых кислот [160, 161], на рост, пролиферативную активность и метаболизм клеток [162], приводит к появлению противовирусной (в том числе против вируса ВИЧ) [163, 164], противораковой [162, 165-167], противодиабетической [168], противовоспалительной активности [167].

Сульфанилпиримидины являются объектами теоретических исследований [169], а также важными, часто незаменимыми реагентами в химии пиримидиновых соединений. Хорошо известен синтез биологически активных аминопиримидинов, основанный на превращениях сульфанилпиримидинов [170-177]. Описаны процессы селективного кросс-сочетания с участием сульфанилпиримидинового фрагмента [178] и реакции, в которых пиримидиновый фрагмент играет роль уходящей группы, что открывает подходы к селективному получению труднодоступных полизамещенных алкенов [179-180].

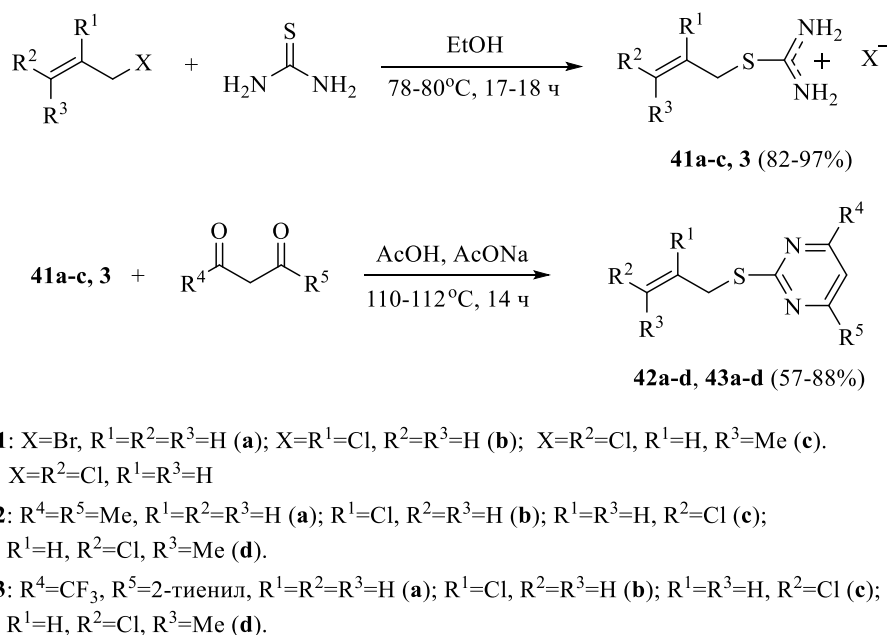
Таким образом, вследствие огромной важности органилсульфанилзамещенных пиримидинов, синтез новых представителей этих гетероциклических соединений является актуальной задачей.

В соответствии с целями настоящей работы мы осуществили синтез ранее неизвестных 2-(алкенилсульфанил)пиримидинов, необходимых для проведения дальнейших исследований – получения на их основе функционализированных аннелированных производных пиримидинового ряда, перспективных для изучения биологической активности [104].

Синтез сульфанилзамещенных пиримидинов был осуществлен в две стадии. Предварительно реакцией аллилбромид, 2,3-дихлорпропена, 1,3-дихлор-2-бутена и 1,3-дихлорпропена с тиомочевинной были получены соответствующие изотиурониевые соли **41a-c**, **3**, которые далее вовлекались в реакцию с представителями дикарбонильных соединений (Схема 2.37).

В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C изотиуруниевых солей **41a-c**, **3** кроме сигналов протонов и атомов углерода алкенильных фрагментов, присутствуют уширенные сигналы, соответствующие группам NH_2 (8.4-9.4 м.д.), а также сигналы атомов углерода изотиуруниевых групп (169-170 м.д.), что соответствует предложенным структурам.

Схема 2.37.



Целевые сульфанилзамещенные производные пиримидина **42a-d**, **43a-d** получены реакцией изотиуруниевых солей **41a-c**, **3** с 1,3-дикетонами. Максимальных выходов пиримидинов **42a-d**, **43a-d** (57-88%) удалось добиться при кипячении реагентов в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия.

При вовлечении в реакцию 1,3-дихлорпропена и 1,3-дихлор-2-бутена соответствующие изотиуруниевые соли **41c**, **3** и далее пиримидины **42c,d**, **43c,d** образуются в виде смесей *E*- и *Z*-изомеров. Соотношение *E*- и *Z*-изомерных форм, определенное по относительной интегральной интенсивности сигналов в спектрах ЯМР ^1H , составляет 1 : 1 в случае производных **3**, **42d**, **43d**, полученных на основе 1,3-дихлорпропена, и 1 : 9 - в случае соединений **41c**, **42c**, **43c**, полученных из 1,3-дихлор-2-бутена, что соответствует изомерному составу исходных дихлоралкенов.

Синтезированные пиримидины **42a-d** представляют собой вязкие жидкости, в то время как соединения **43a-d** являются легкоплавкими кристаллическими веществами. Их строение однозначно доказано спектральными методами и подтверждается с помощью элементного анализа. Отнесение сигналов синтезированных производных пиримидина и определение структуры *Z*- и *E*-изомеров выполнено методами двумерной ЯМР спектроскопии.

В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C пиримидинов **42a-d**, **43a-d** присутствуют сигналы протонов и атомов углерода как алкенильных фрагментов, так и заместителей, находящихся в пиримидиновом кольце: метильных групп или трифторметильного и тиенильного фрагментов. Пиримидиновым фрагментам соответствуют характерные синглетные сигналы протонов в обл. 6.70 м.д. для диметилзамещенных пиримидинов **42a-d** и 7.45-7.60 м.д. для трифторметилзамещенных производных **43a-d**, что соответствует структурам 2,4,6-тризамещенных пиримидинов. Следует отметить, что сигналы атомов углерода изотиуруниевого фрагмента солей **41a-c**, **3** находятся в той же области, что и сигналы атомов углерода C-2 в спектрах ЯМР ^{13}C : 169-173 м.д. Однако химические сдвиги, соответствующие атомам углерода карбонильных групп исходных diketонов, в результате образования пиримидинового кольца значительно смещаются в сильное поле.

Таким образом, осуществлен синтез новых производных пиримидинового ряда, которые из-за наличия в структуре алкенилсульфанильных заместителей перспективны для дальнейших превращений.

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

Органические сульфиды находят разнообразное техническое применение в качестве присадок к маслам, ингибиторов коррозии, экстрагентов, стабилизаторов полимерных материалов, вулканизирующих агентов, одорантов технологических газов [181]. Структурный фрагмент органических сульфидов C-S-C входит в состав многих лекарственных средств и пестицидов [181, 182]. Особенно важную роль сульфиды играют в качестве синтонов в органическом синтезе [2, 182]. Синтетический потенциал сульфидов существенно повышается при введении в их состав кратных связей и функциональных групп [113]. Так, наличие в молекуле 2-хлор-1-пропен-3-ильного фрагмента дает возможность получать высоко реакционноспособные алкенильные и пропилильные сульфиды [113]. Однако легкость протекания дегидрохлорирования в этом фрагменте при воздействии оснований является сдерживающим фактором при получении соответствующих сульфидов с использованием 2,3-дихлор-1-пропена [120].

Тиоляты щелочных металлов, выступающие в качестве важнейших реагентов в синтезе несимметричных сульфидов, легко образуются при действии щелочей на изотиуруниевоы соли [183]. Учитывая высокую склонность тиолятов к окислению при контакте с кислородом воздуха, разработаны «one-pot» процедуры получения несимметричных сульфидов из

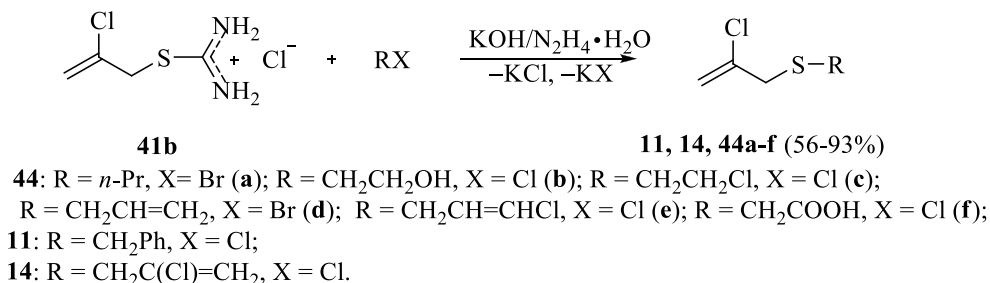
изотиуруниевых солей [184, 185]. В работе [184] S-алкилизотиуруниевые соли разлагаются сильным основанием (NaN или C₂H₅ONa) в безводном растворителе (THF или C₂H₅OH абс.). Целевые сульфиды получены путем прибавления к раствору тиолята соответствующего алкилгалогенида при кипячении. В работе [185] использован катализатор межфазного переноса (тетрабутиламмоний бромид), который перемешивают со смесью изотиуруниевой соли, водной щелочи, бензола и органического галогенида при комнатной температуре в токе азота.

Однако оба эти метода не могут быть применены для синтеза несимметричных сульфидов из (2-хлорпроп-2-ен-1-ил)изотиуруний хлорида, поскольку его контакт со щелочью вызывает не только расщепление изотиуруниевой группы, но и провоцирует протекание дегидрохлорирования с образованием высоко реакционноспособных алленовых и ацетиленовых структур. Их участие в дальнейших превращениях приводит к образованию сложной смеси продуктов. Оба метода, описанных в работах [184, 185], подразумевают контакт изотиуруниевой соли с избытком основания.

Таким образом, использование известных подходов оказалось мало приемлемым для синтеза 2-хлорпроп-1-ен-3-илсульфидов.

Для получения несимметричных сульфидов из (2-хлорпроп-2-ен-1-ил)изотиуруний хлорида нами использована такая последовательность введения реагентов, которая на протяжении всего синтеза обеспечивает контакт изотиуруниевой соли **41b** с минимальным количеством щелочи [105]. В предлагаемом методе к смеси изотиуруниевой соли **41b** с органическим галогенидом постепенно добавляется раствор KOH в гидразингидрате (Схема 2.38). Реакция осуществляется при температуре 20–25°C, а наличие в реакционной смеси гидразина в качестве сильного восстановителя препятствует протеканию побочных реакций окисления промежуточных тиолятов кислородом воздуха.

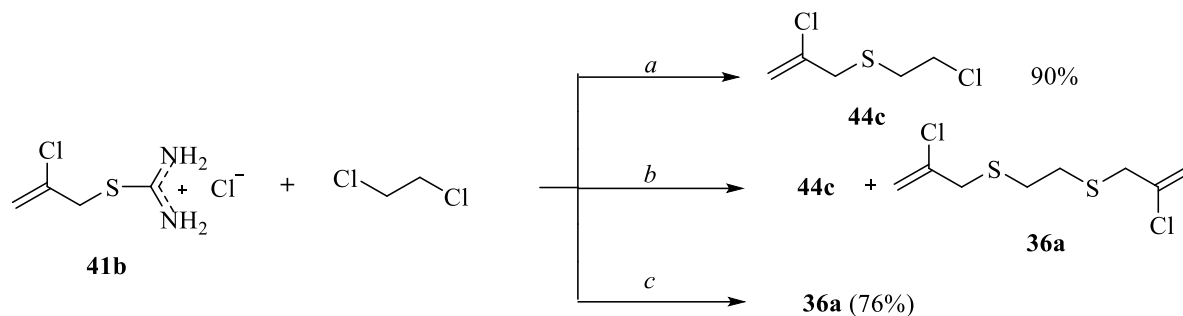
Схема 2.38.



Реакция проводилась при эквимольном соотношении реагентов. В случае 1,2-дихлорэтана эквимольное соотношение реагентов приводит к образованию смеси двух продуктов – несимметричного сульфида **44c**, а также соединения **36a** - продукта замещения обоих атомов хлора в дихлорэтane на 2-хлорпроп-1-ен-3-ильный фрагмент. Соотношение

продуктов **44c** и **36a** находится в интервале от 4:1 до 5:1 соответственно и зависит от скорости прибавления раствора КОН-гидразингидрат. При более быстром добавлении наблюдается образование биссульфида **36a**. При соотношении реагентов **41b** : дихлорэтан=2:1 симметричный биссульфид **36a** образуется с выходом 76%, а получение только продукта **44c** возможно осуществить в случае **41b** : дихлорэтан=1:3 (Схема 2.39).

Схема 2.39.



Соотношение **41b**: 1,2-дихлорэтан: *a*, 1:3; *b*, 1:1; *c*, 2:1.

Соединение **36a** было получено нами ранее при реакции 2,3-дихлор-1-пропена с этандитиолятом при температуре 0°C (выход 68%) [152]. Получения биссульфида **36a** по реакции 2.39 имеет очевидные преимущества по температурным условиям и выходу продукта.

Сульфид **44b**, полученный по схеме 2.38, описан в литературе [186]. Ранее он был синтезирован с выходом 83% в реакции 2,3-дихлор-1-пропена с эквимольной смесью меркаптоэтанола и гидроксида натрия. Предлагаемый в данной статье метод позволяет получить сульфид **44c** с выходом 87% и исключает использование меркаптоэтанола – вещества с крайне неприятным запахом.

Реакция изотиуриониевой соли **41b** с 2,3-дихлорпропеном приводит к образованию симметричного сульфида **14**, который ранее был синтезирован в реакции 2,3-дихлорпропена с дисульфидом калия, генерированным из элементной серы и КОН в водном растворе гидразина с выходом 78% (причем он образуется в смеси с 2-хлор-1-пропенилгидразином) [102]. В изучаемой нами реакции выход сульфида **14** выше, и он практически в индивидуальном виде выделяется из реакционной смеси.

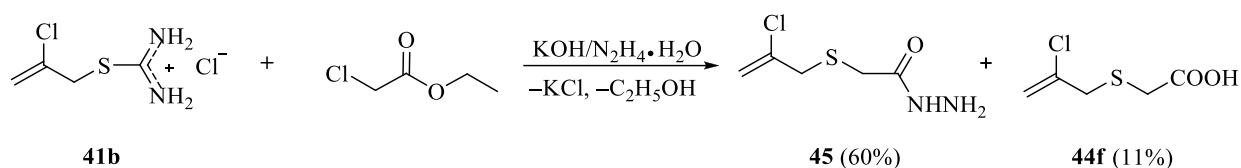
1,3-Дихлорпропен, используемый в синтезе сульфида **11**, представляет собой смесь *Z*- и *E*-изомеров в соотношении 1:0.9 (данные ЯМР ^1H). Образующийся в ходе реакции сульфид **11** также представляет смесь двух изомеров с сохранением соотношения *Z*:*E*=1:0.9.

Сульфид **44e**, полученный с использованием бензилхлорида, был получен нами ранее в реакции 2,3-дихлор-1-пропена с дибензилдисульфидом в системе гидразингидрат – КОН при температуре -10÷-20°C с выходом 60% [118]. Более высокий выход сульфида **44e** в реакции 2.38

и её проведение при удобной в препаративном отношении температуре (25°C) указывают на преимущества предлагаемого метода.

Хлоруксусная кислота селективно реагирует с изотиуруниевой солью **41b** с образованием сульфида **44f**, содержащего карбоксильную группу, присутствие которой создает возможность для дальнейшей функционализации полученного сульфида. Однако использование в реакции этилхлорацетата даже при более низкой температуре (15–20°C) привело к образованию смеси сульфида **45**, содержащего гидразидную группу, и сульфида **44f** (Схема 2.40).

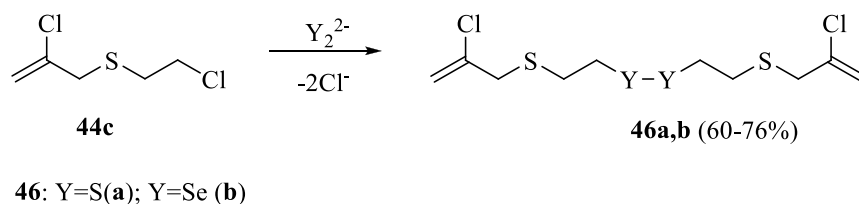
Схема 2.40.



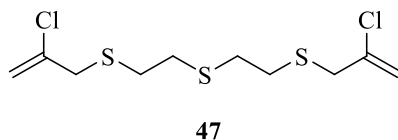
Очевидно в условиях реакции сложноэфирная группировка легко подвергается воздействию нуклеофильных реагентов – гидразина и HO^- . Полученные соединения **45** и **44f** легко разделяются. Сульфид **45** экстрагируется метиленхлоридом из реакционной смеси, содержащей основание (гидразин), дальнейшее подкисление рафината (до pH 1.0) позволяет провести экстракцию сульфида **44f**.

На примере сульфида **44c** показаны перспективы использования полученных соединений в органическом синтезе. При взаимодействии соединения **44c** с дихалькогенид-анионами, генерированными из элементарных халькогенов в системе гидразингидрат – основание [100], образуются соответствующие дисульфидное **46a** и диселенидное **46b** производные (Схема 2.41).

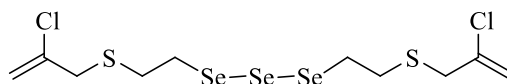
Схема 2.41.



Дисульфид **46a** синтезирован только при использовании для получения дисульфид анионов (S_2^{2-}) из элементарной серы основно-восстановительной системы гидразингидрат – моноэтаноламин (Схема 2.3), в то же время диселенид **46b** получен с использованием системы гидразингидрат – KOH [100]. При синтезе дисульфида **46a** в качестве побочного продукта методом хроматомасс-спектрометрии идентифицирован сульфид **47**:



В продукте синтеза диселенида **46b** методом ЯМР ^{77}Se обнаружено присутствие следов триселенида **48**:



48

Соединения **46a,b** помимо хлорпропенильных фрагментов содержат легко подвергаемые восстановительному расщеплению связи S-S и Se-Se, что делает их перспективными реагентами для халькогенорганического синтеза.

Структура синтезированных соединений подтверждена методами ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{77}Se , хроматомасс-спектрометрии. В ИК спектрах всех синтезированных соединений, содержащих 2-хлорпропенильный фрагмент, наблюдается интенсивная полоса 1627-1628 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$).

Таким образом, предложен метод получения сульфидов, содержащих хлорпропенильную группировку, обладающую существенной синтетической важностью. Метод базируется на доступных реагентах, осуществляется в мягких условиях и не требует использования инертной атмосферы. Предложенный подход может быть использован для синтеза других несимметричных сульфидов, содержащих фрагменты, лабильные в присутствии оснований.

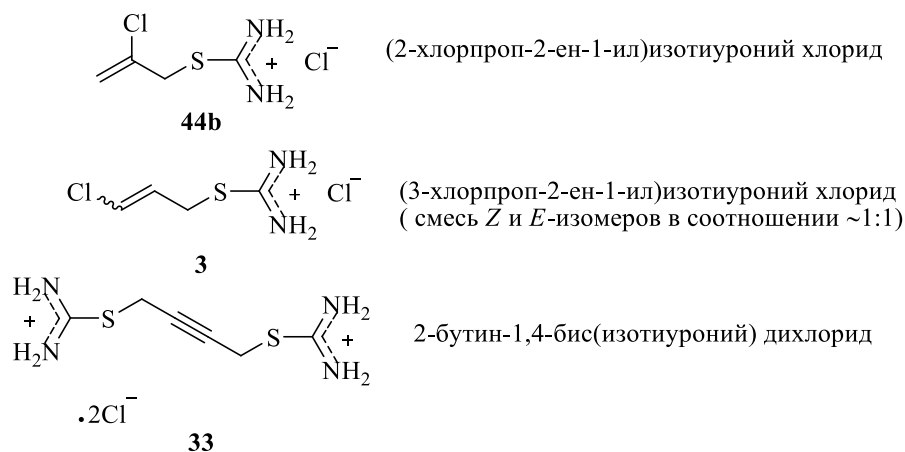
2.4.3. Примеры практического использования алкенилзамещенных изотиуруриновых солей в качестве компонентов электролитов блестящего никелирования¹

При систематическом исследовании свойств и поиске путей практического использования синтезированных соединений обнаружено, что изотиуруриновые соли (Схема 2.42), синтезированные на основе 2,3-дихлорпропена, 1,3-дихлорпропена и 1,4-дихлорбутана-2, являются полезными добавками в электролиты для получения защитно-декоративных никелевых покрытий [187].

Возможность использования соединений **44b**, **3**, **33** в качестве блескообразователя при нанесении никелевых покрытий была проверена на установке никелирования, включающей источник постоянного тока, гальваническую ванну и кулонометр. В качестве образцов использовали стальные пластинки общей площадью 3,66 cm^2 .

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

Схема 2.42.



Электролит, содержащий сульфат никеля (270 г/л), хлорид натрия (12 г/л) и борную кислоту (40 г/л), был приготовлен на дистиллированной воде и подвергнут очистке от примесей железа и цинка [138]. Стальные образцы были обработаны тонкой наждачной бумагой, подвергнуты обезжириванию (венская известь), травлению, очистке от шлама, промывке, высушены и взвешены. Электролиз проводили при плотности тока 5.0 А/дм², при pH 5.0-5.5. Толщина наносимого покрытия 20 мкм. Блеск полученных покрытий был оценен на качественном уровне с использованием метода отражения сетки [188]. Пористость полученного покрытия определяли путем испытания наложения фильтровальной бумаги, пропитанной красной кровяной солью и хлоридом натрия (**44b** – 4.6 пор/см², **3** – 15.8 пор/см², **33** – 7.1 пор/см²) [188]. Выход по току оценивался согласно данным кулонометрии (**44b** – 97%, **3** – 96%, **33** – 92%).

Таким образом, добавка в стандартный электролит никелирования изотиуруниевых солей **44b**, **3**, **33** позволяет получать блестящие низкопористые никелевые покрытия с высоким выходом по току.

2.5. 2-Хлорпроп-1-ен-3-ил сульфиды в реакции дегидрохлорирования

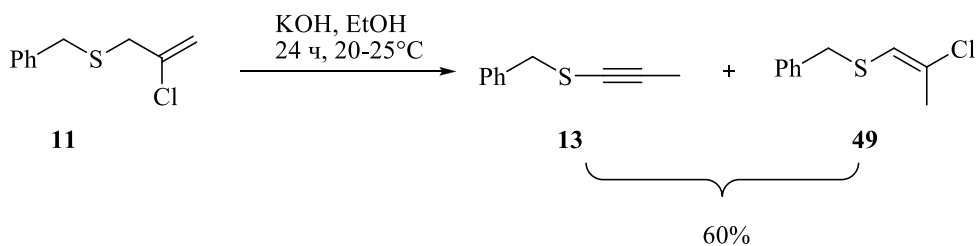
Ацетиленовые сульфиды [1, 25, 28] способны вступать в превращения с участием как алкинильной группы (электрофильное, нуклеофильное и радикальное присоединение), так и атома серы (окисление в сульфоксиды и сульфоны), поэтому они являются ценными реагентами на пути получения разнообразных органических и элементоорганических производных, таких, как труднодоступные функционализированные бензофураны [189], пиразолы и тиенопиразолы [15], алкены [20, 21], дигидротиофены [16], активированные ацетиленовые сульфоны [18]. Сульфиды, содержащие ацетиленовые фрагменты, являются

лигандами для комплексов с металлами [22], представляют интерес в качестве объектов теоретических исследований [24]. В связи с этим, разработка эффективных методов получения алкинилсульфидов является актуальной задачей.

Один из классических и весьма эффективных подходов к получению ацетиленовых сульфидов основан на дегидрогалогенировании вицинальных или геминальных (дигалогеналкил)сульфидов, чаще всего – (дибромалкил)сульфидов, которые, в свою очередь, получают галогенированием соответствующих алкенилсульфидов [1, 25, 26, 32, 44, 45]. При выполнении настоящей работы нами синтезирован ряд 2-хлорпроп-1-ен-3-ил сульфидов с использованием доступных реагентов [105, 112], среди которых использованы галогенсодержащие электрофилы, тиомочевина и 2,3-дихлорпропен – один из отходов хлорорганических производств. В соответствии с целями работы в продолжение систематических исследований реакционной способности синтезированных соединений хлорпропенилсульфиды изучены в условиях дегидрогалогенирования для разработки методов получения ацетиленовых сульфидов [190].

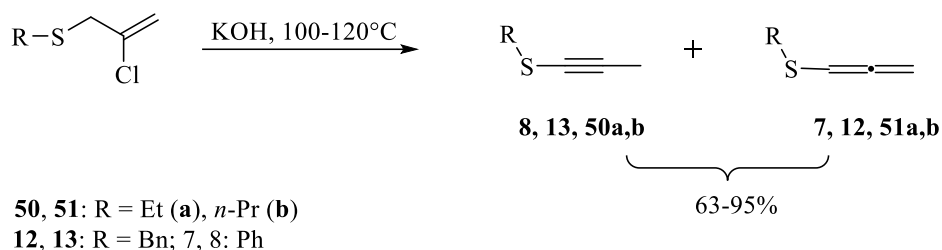
Установлено, что в присутствии вторичных или третичных аминов или водных щелочей при нагревании до 100°C реакция не протекает. При действии щелочей в апротонных высокополярных растворителях (диоксан, ДМСО, ДМФА) происходит интенсивное осмоление реакционной смеси, при этом целевые ацетиленовые производные получить не удастся. На примере превращений хлорпропенилсульфида **11** показано, что в спиртовой щелочи соответствующий ацетиленовый сульфид **13** может быть получен с умеренным выходом (Схема 2.43). Вместе с тем, при полной конверсии соединения **11**, которая происходит за 24 ч, реализуется изомеризация, приводящая к 2-хлорпроп-1-ен-1-ил сульфиду **49**, который, очевидно, из-за наличия дополнительного сопряжения в структуре термодинамически выгоднее исходного изомера **11**.

Схема 2.43.



В процессе варьирования условий было найдено, что ацетиленовые сульфиды **8**, **13**, **50a,b** с хорошими выходами образуются при нагревании хлорпропенилсульфидов над твердой щелочью (Схема 2.44). Такой метод является наименее трудоемким, поскольку продукты реакции могут легко отгоняться в вакууме из реакционной смеси, что исключает какую-либо дополнительную обработку.

Схема 2.44.



Показано, что образующиеся в таких условиях целевые пропинилсульфиды **8**, **13**, **50a,b** содержат в количестве от 3 до 5% изомерные им алленовые сульфиды **7**, **12**, **51a,b**. Соотношение изомеров **8**, **13**, **50a,b** и **7**, **12**, **51a,b** в смеси продуктов, по-видимому, соответствует термодинамическому равновесию, поскольку при длительном выдерживании над щелочью этих смесей содержание изомеров не меняется.

Ни в одном из случаев не удалось выделить или подтвердить спектрально наличие среди продуктов терминальных ацетиленовых сульфидов, образование которых также можно было ожидать. Это вызвано, по-видимому, наименьшей термодинамической устойчивостью этих изомерных структур из-за отсутствия сопряжения между атомом серы и ацетиленовым или алленовым фрагментами.

Строение соединений, образующихся в результате реакций 2.43 и 2.44, доказано спектральными методами. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C интернальных ацетиленовых производных **8**, **13**, **50a,b** кроме сигналов протонов и атомов углерода, соответствующих органилсульфанильному фрагменту R, присутствуют сигналы метильных и ацетиленовых групп. Протоны метильных групп метилацетиленового фрагмента проявляются в виде синглета в области 1.86–2.14 м.д. Один из атомов углерода, связанных ацетиленовой связью, в спектрах ЯМР ^{13}C резонирует при 64.5–67.6 м.д., другой – в области 89.4–95.8 м.д.

Органилсульфанилаллены **7**, **12**, **51a,b** представлены в спектрах ЯМР ^1H в виде характерной группы мультиплетов: сигналы удвоенной интенсивности в области 4.91–5.02 м.д. ($=\text{CH}_2$) и сигналы в еще более слабом поле в области 5.69–6.00 м.д. ($=\text{CH-S}$). В спектрах ЯМР ^{13}C соединениям **49** соответствуют сигналы атомов углерода с химическими сдвигами, характерными для алленового фрагмента: 79.3–80.3, 86.6–87.6 и 206.3–209.9 м.д.

Хлорпропенилсульфид **49**, образующийся в результате изомеризации исходного соединения **11**, в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C представлен сигналами протонов и атомов углерода метильной группы и фрагмента $-\text{CH}=\text{C}$. Отсутствие кросс-пиков между протонами метильной группы и винильным протоном в двумерных спектрах ЯМР может свидетельствовать о *E*-конфигурации заместителей при кратной связи.

Таким образом, изучено поведение ряда 2-хлорпроп-1-ен-3-ил сульфидов в условиях 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. Спектральными методами доказана структура и изучены особенности строения синтезированных соединений.

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

Геминальные дихлорциклопропановые соединения, содержащие в структуре наряду с циклопропановым кольцом и другие синтетически привлекательные и фармакофорные фрагменты [191-193], являются ключевыми реагентами при получении разнообразных карбоциклических и гетероциклических производных [191-196], ценных мономеров – олефинов, диенов и алленов [191], полимеров с уникальными механическими свойствами [197-200], фотоматериалов [201], фунгицидов и инсектицидов [202, 203].

Несмотря на большое число работ, посвященных получению и превращениям разнообразных замещенных циклопропанов, практически не исследованы гем-дигалогенциклопропаны, содержащие в своем составе одновременно алкенильные и сульфанильные группы. Таким образом, разработка методов получения галоген- и серосодержащих алкенилзамещенных циклопропановых соединений, имеющих большую синтетическую и практическую значимость, является актуальной задачей.

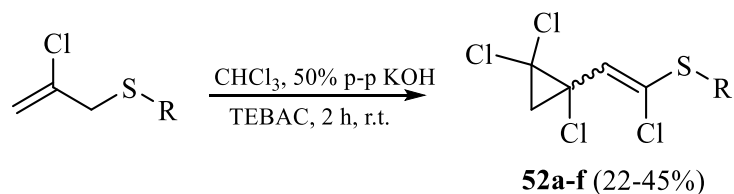
Как было показано в разделе 2.4.2, нами разработан метод получения (2-хлорпроп-1-ен-3-ил)сульфидов на основе взаимодействия 2-хлорпропен-1-ил-3-изотиуроний хлорида с органилгалогенидами в присутствии основно-восстановительной системы КОН – гидразингидрат [105]. В соответствии с целями работы мы осуществили синтез ряда хлорпропенилсульфидов по методу [105] и исследовали их дихлоркарбенилирование для разработки подходов к получению соединений, содержащих в структуре дихлорциклопропанильный, хлорвинильный и сульфанильный фрагменты. Сочетание таких фрагментов открывает широкие возможности для последующих превращений на пути получения широкого ряда гетероатомных, в том числе и сераорганических производных.

Для генерирования дихлоркарбена использовали наиболее эффективный и доступный метод – действие основания на хлороформ в присутствии катализатора межфазного переноса [204-206].

Установлено, что при проведении реакции в хлороформе в присутствии щелочи и катализатора межфазного переноса ТЕВАС (триэтилбензиламмоний хлорид) в качестве

продуктов образуются 1,1,2-трихлор-2-[2-хлор-2-(органилсульфанил)этинил]циклопропаны **52a-f** (Схема 2.45).

Схема 2.45.



R = Me (**a**), *n*-Pr (**b**), *n*-Bu (**c**), Ph (**d**), PhCH₂ (**e**), CH₂CH₂Cl (**f**)

Соединения **52a-f** образуются в виде смесей *E*- и *Z*-изомеров, которые в ряде случаев удалось разделить и выделить в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии (соотношение изомеров для **52a, d, e** *E* : *Z* = 2:1, а случае **52b, c, f** *E* : *Z* = 1:1).

При варьировании условий установлено, что полная конверсия исходных хлорпропенилсульфидов достигается при комнатной температуре за 2 ч. Увеличение времени реакции не позволяет осуществить дальнейшее присоединение дихлоркарбена к интернальной хлорвинильной группе. Уменьшение температуры ниже комнатной замедляет ход реакции, но не приводит к принципиальному изменению выхода продуктов. Проведение процесса при температурах выше 25°C приводит к осмолению реакционной смеси и снижению выхода соединений **52a-f** [207].

Предполагаемый путь образования соединений **52a-f** может включать внедрение дихлоркарбена по связи S-C со стороны хлорпропенильного фрагмента с последующим дегидрохлорированием и дихлоркарбенилированием терминальной двойной связи, как показано на схеме 2.46.

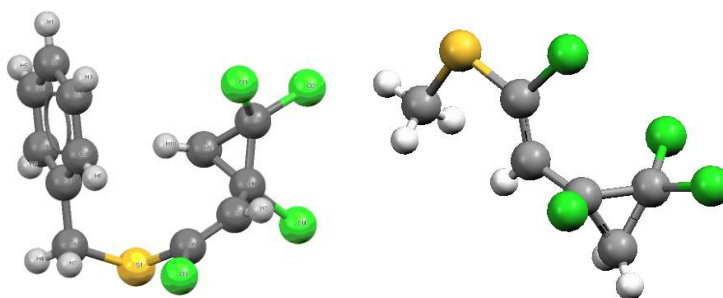
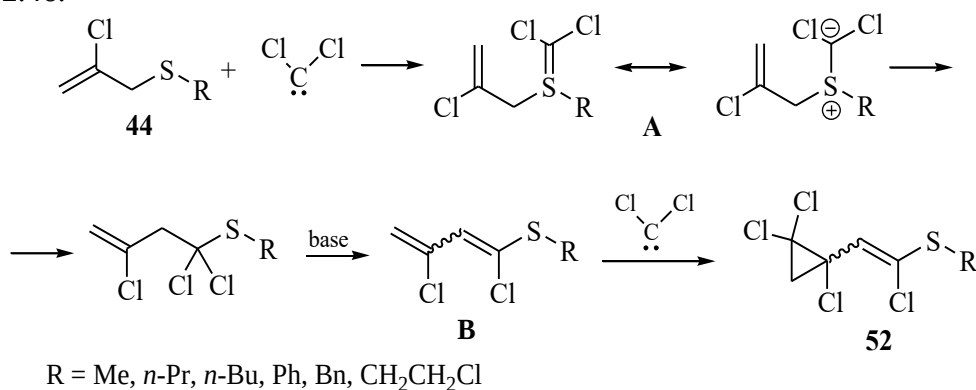
Строение соединений **52** однозначно доказано физико-химическими методами, в том числе с помощью спектроскопии ЯМР, а также методом РСА.

В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C соединений **52** присутствуют сигналы протонов и атомов углерода, соответствующие наличию в структуре трихлорциклопропанового кольца, хлорвинильного фрагмента и алкилсульфанильной группы.

Строение *Z*-изомера **52a** и *E*-изомера **52e** доказано методом РСА (Рис. 2), что позволило однозначно отнести сигналы *E*- и *Z*-изомеров **52a** и **52e** в спектрах ЯМР. Сопоставление химических сдвигов протонов, связанных с винильной группой, для *E*- и *Z*-изомеров **52a,e** возволило сделать вывод, что эти протоны в случае *E*-изомеров резонируют в более слабом поле. Можно предположить, что такая ситуация имеет место для всех *E*- и *Z*-изомеров соединений **52a-f**. С учетом этого предположения были сделаны отнесения сигналов в ЯМР спектрах соединений **52b,c,d,f**, для которых отсутствуют данные РСА.

Предполагаемый путь образования соединений **52a-f** может включать карбенилирование атома серы с образованием илида **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 2.46).

Схема 2.46.

Рис. 2. Строение соединений *E*-**52e** и *Z*-**52a** по данным РСА.

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

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры были зарегистрированы в тонком слое на спектрометре Bruker IFS-25. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{77}Se , регистрировали на спектрометре Bruker DPX-400 (400.13, 100.62, 76.31 и 126.2 МГц соответственно) в растворах CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС (^1H , ^{13}C), Me_2Se (^{77}Se), Me_2Te (^{125}Te). Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP5050A (колодка SPB-5, 60000 x 0.25 мм), масс-анализатор квадрупольный, электронная ионизация, 70 эВ, температура ионного источника 190°C, диапазон детектируемых масс 34-650 Да.

Контроль за ходом реакций и анализ образующихся жидких продуктов осуществляли на хроматографе ЛХМ 80-МД-2 (колодка 2000 x 3 мм, жидкая фаза DC-550, 5% на носителе Chromaton N-AW-HMDS, режим линейного программирования температуры 12 град/мин, газ-носитель – гелий).

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре Bruker D8-Venture (MoK_α – излучение, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) с применением мультисканового метода (φ - и ω -сканы) SADABS. Для расчета рентгенограмм и уточнения параметров элементарных ячеек использовался программный пакет SHELX.

3.1. Сульфанирование ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов элементной серой в основно-восстановительной системе гидразингидрат–основание

3.1.1. Взаимодействие 1,3-дихлорпропена с дисульфид-анионами

Бис(1-хлор-1-пропен-3-ил)сульфид (1). В раствор 2.8 г (0.05 моль) KOH в 20 мл гидразингидрата при 80-85°C порциями вводили 1.6 г (0.05 моль) размолотой серы. Смесь выдерживали при этой температуре 2.5 ч, охлаждали до 25°C и при перемешивании добавляли 5.6 г (0.05 моль) 1,3-дихлорпропена, представляющего собой смесь *E*- и *Z*-изомеров в соотношении 1.1:1.0. Перемешивание продолжали 10 ч при температуре 45-50 °C. После охлаждения (25 °C) реакционную смесь экстрагировали дихлорметаном (2x30 мл) и эфиром (2x50мл). Экстракты объединяли, сушили MgSO_4 . После удаления растворителей получено 3.63 г смеси изомеров сульфида **1** и изомеров гидразина **2** в соотношении 7:1 (данные ЯМР ^1H). Смесь изомеров *Z-E*, *E-E* и *Z-Z* сульфида **1** (выход 69%) выделена перегонкой, т. кип. 65-68°C (2 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3064, 3031 (HC=); 2917, 2853 (CH_2); 1623 (C=C). В масс-спектрах каждого из изомеров наблюдается семейство сигналов, соответствующих молекулярному иону, содержащему два атома Cl ($[M^+]$ 182 для ^{35}Cl), а также сигналы осколочных ионов: 147 m/z

($[M-Cl]^+$, ^{35}Cl), 107 ($[M-C_3H_4Cl]^+$, ^{35}Cl), 75 ($[C_3H_4Cl]^+$, ^{35}Cl) (пик максимальной интенсивности). Спектры ЯМР 1H идентифицированы для каждого изомера.

(E-1-Хлор-1-пропен-3-ил)(Z-1-хлор-1-пропен-3-ил)сульфид (1E-Z), δ , м. д.: 3.08 и 3.10 д. д (2H, CH_2-E , 3J 7.5 Гц), 3.26 и 3.28 д. д (2H, CH_2-Z , 3J 7.5 Гц), 5.93 м (1H, $=CHCH_2-E$, J^{trans} 13.3 Гц, 3J 7.5 Гц), 5.94 м (1H, $=CHCH_2-Z$, J^{cis} 7.1 Гц, 3J 7.5 Гц), 6.09 и 6.12 д. тр (1H, $=CHCl-E$, J^{trans} 13.3 Гц), 6.16 м (1H, $=CHCl-Z$, J^{cis} 7.1 Гц).

Бис(E-1-хлор-1-пропен-3-ил)сульфид (1E-E), δ , м. д.: 3.08 и 3.10 д. д (4H, SCH_2 , 3J 7.6 Гц), 5.97 м (2H, $=CHCH_2$, J^{trans} 13.3 Гц), 6.04 и 6.07 д. тр (2H, $=CHCl$, J^{trans} 13.3 Гц).

Бис(Z-1-хлор-1-пропен-3-ил)сульфид (1Z-Z), δ , м. д.: 3.28 д. д (4H, SCH_2 , 3J 7.5 Гц), 5.82 м (2H, $=CHCH_2$, J^{cis} 7.1 Гц, 3J 7.5 Гц), 6.14 м (2H, $=CHCl$, J^{cis} 7.1 Гц).

Элементный анализ смеси изомеров. Найдено, %: C 39.41; H 4.44; S 17.00; Cl 39.28. $C_6H_8Cl_2S$. Вычислено, %: C 39.34; H 4.37; S 17.49; Cl 39.34.

Синтез бис(1-хлор-1-пропен-3-ил)сульфида (1) из изотиуруниеовой соли. К 2.0 г (0.0107 моль) изотиуруниеовой соли **3**, полученной из тиомочевины и 1,3-дихлорпропена по методу [104], прибавили 1.19 г (0.0107 моль) 1,3-дихлорпропена и при перемешивании медленно добавляли раствор KOH (1.2 г, 0.0214 моль) в 6 мл гидразингидрата. Смесь перемешивали 11 ч при температуре 20-25°C, экстрагировали дихлорметаном. Экстракт сушили $MgSO_4$. После удаления растворителя получено 1.78 г смеси изомеров сульфида **1** (выход 87%). Спектральные характеристики и данные элементного анализа полностью идентичны описанным выше.

1-Хлор-1-пропен-3-илгидразин (2). а. Смесь E- и Z-изомеров соединения **2** получена в ходе синтеза сульфида **2**, представленного выше. В чистом виде в ходе этого синтеза изомерные гидразины **2** не выделены.

б. К раствору 2.8 г (0.05 моль) KOH в 20 мл гидразингидрата добавляли 5.6 г (0.05 моль) 1,3-дихлорпропена. Смесь перемешивали 10 ч при температуре 45-50°C, охлаждали и экстрагировали дихлорметаном (2x30 мл). Экстракт сушили $MgSO_4$ и после удаления растворителя получили 4.29 г смеси изомеров гидразина **2**. Т.кип. 87-89°C (19 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3295, 3264 (NH_2); 3183 (NH); 3069 ($HC=$); 2918, 2813 (CH_2); 1632 ($C=C$). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 3.65 д. д (2H, CH_2-Z , 3J 6.6 Гц), 3.82 д. д (2H, CH_2-E , 3J 4.8 Гц), 5.91 м (1H, $CHCH_2$ [E и Z]), 6.16 д (1H, $CHCl-Z$, J^{cis} 7.1 Гц), 6.23 д (1H, $CHCl-E$, J^{trans} 13.3 Гц). Найдено, %: C 33.58; H 6.42; N 26.21; Cl 32.95. $C_3H_7N_2Cl$. Вычислено, %: C 33.80; H 6.57; N 26.29; Cl 33.33.

Бис(1-хлор-1-пропен-3-ил)дисульфид (4). К смеси 1.8 мл (0.03 моль) моноэтаноламина и 15 мл (0.3 моль) гидразингидрата прибавили 2.88 г (0.09 моль) порошкообразной серы. Смесь перемешивали 2 ч при температуре 80-85°C, охлаждали (25 °C) и добавляли по каплям при перемешивании 10.0 г (0.09 моль) 1,3-дихлорпропена. Дополнительно перемешивали 4.5 ч при

25°C. В результате экстракции дихлорметаном и удаления растворителя получили 8.68 г (90%) дисульфида **4**. Т. кип. 104-107 °C (2 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1623 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.30 м (4H, SCH_2 для *E-E*-изомера), 3.51 м (2H, $\text{SCH}_2\text{-}E$ для *E-Z*-изомера), 3.56 м (2H, $\text{SCH}_2\text{-}Z$ для *E-Z*-изомера), 3.58 м (4H, $\text{SCH}_2\text{-}Z$ для *Z-Z*-изомера), 5.95 м (6H, $=\text{CHCH}_2$ для всех изомеров), 6.16 м, 6.25 м (6H, $=\text{CHCl}$ для всех изомеров). Найдено, %: C 33.48; H 3.70; S 30.04; Cl 32.98. $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C 33.49; H 3.72; S 29.77; Cl 33.02.

3.1.2. Взаимодействие 1,1-дихлорэтена с сульфидом калия

К смеси 6.3 г (0.11 моль) KOH и 28 мл (0.6 моль) гидразингидрата прибавили 0.9 г (0.03 моль) порошкообразной серы. Смесь перемешивали 2 ч при температуре 80-85°C, охлаждали (25°C) и добавляли по каплям при перемешивании 8.0 г (0.08 моль) винилиденхлорида. Дополнительно перемешивали 3 ч при 25°C. В результате экстракции диэтиловым эфиром и удаления растворителя получили 0.44 г (27%) 1,4-дитиина **5**.

1,4-Дитиин (5), красная жидкость, т.кип. 78°C (20.5 мм рт.ст.) {т.кип. 77–79°C (15 мм рт.ст.) [208]}. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6.19 с. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 121.20 (ср. [109-111]).

Масс-спектр: m/z 116 $[M]^+$. Найдено, %: C 41.17; H 3.50; S 54.72. $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: C 41.35; H 3.47; S 55.18.

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

3.2.1. Взаимодействие 2,3-дихлор-1-пропена с дифенилдисульфидом и дибензилдисульфидом

Реакцию дисульфида Ph_2S_2 с 2,3-дихлорпроп-1-еном проводили, как описано в работах [113, 119]. Условия реакции и соотношение реагентов представлены в таблице 1. Полученные смеси продуктов анализировали методами ГЖХ, ИК, ЯМР спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Реакция 2,3-дихлор-1-пропена с дифенилдисульфидом. В раствор 7.0 г (0.12 моль) KOH в 30 мл гидразингидрата при 40-50°C порциями прибавляли 5.46 г (0.03 моль) Ph_2S_2 . Реакционную смесь нагревали 3 ч при 85-90 °C, охлаждали до комнатной температуры (25°C) и вводили по каплям 5.55 г (0.05 моль) 2,3-дихлорпропена. Смесь перемешивали 2.5 ч при 25°C, затем 2 ч при 30-35°C. После охлаждения до комнатной температуры смесь экстрагировали тремя порциями CH_2Cl_2 по 50 мл, экстракты объединяли, сушили MgSO_4 и растворитель

упаривали. Остаток 3.92 г. По данным ГЖХ, хромато-масс-спектрометрии и ЯМР ^1H в остатке содержатся три продукта (**6**, **7** и **8**) в соотношении 1.0:3.3:3.3 (данные ЯМР ^1H) (выходы представлены в тексте).

2-Хлор-3-фенилсульфанил-1-пропен (6). К раствору 9.0 г (0.16 моль) KOH в 40 мл гидразингидрата прибавляли 7.0 г (0.03 моль) Ph_2S_2 . Восстановление Ph_2S_2 проводили как описано выше. Реакционную смесь охлаждали до -30°C и вводили по каплям 7.13 г (0.06 моль) 2,3-дихлорпропена. Смесь перемешивали 7.5 ч при $-28 - -35^\circ\text{C}$. После экстракции CH_2Cl_2 и удаления растворителя получено 8.35 г остатка, представляющего собой сульфид **6** (выход 70%). Т. кип. $83-84^\circ\text{C}$ при 2 мм рт. ст. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3075, 3060, 3020, 2922, 1641, 1628, 1584, 1480, 1439, 1408, 1234, 1207, 1114, 1088, 1068, 1025, 1000, 890, 739, 690, 629, 526, 484. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.67 д (2H, CH_2S , 4J 1.1 Гц), 5.19 д (1H, $\text{HC}=\text{цис}$, 2J 1.3 Гц), 5.27 д тр. (1H, $\text{HC}=\text{транс}$, 2J 1.3 Гц, 4J 1.1 Гц), 7.20 м (5H, $\text{CH}_{\text{ар}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , $\delta_{\text{с}}$, м. д.: 42.65 (CH_2S), 114.66 ($\text{CH}_2=$), 127.00 (C_p), 128.91 (C_m), 130.75 (C_o), 134.76 (C_i), 137.79 ($=\text{CCl}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 184 (M^{+} для ^{35}Cl) (29), 149 ($M-\text{Cl}$) $^{+}$ (45), 147 (18), 135 (19), 134 (15), 116 (16), 115 (26), 109 (PhS^{+}) (100), 91 (8), 77 (18), 75 (19), 65 (19). Найдено, %: C 58.33; H 4.73; S 17.11; Cl 19.13. $\text{C}_9\text{H}_9\text{SCl}$. Вычислено, %: C 58.53; H 4.91; S 17.36; Cl 19.20.

1-Фенилсульфанилпропадиен (7). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1941 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 5.00 д (2H, $\text{CH}_2=$), 5.96 т (1H, $=\text{CH}-\text{S}$, 4J 6.2 Гц), 7.32 м (5H, C_6H_5) (ср. [6]). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 78.65 ($\text{CH}_2=$), 85.94 ($=\text{CH}-\text{S}$), 209.32 ($=\text{C}=\text{C}$).

1-Фенилсульфанил-1-пропин (8). Сульфид **8** получен с выходом 22% (2.1 г) при реакции 2,3-дихлорпропена (7.13 г, 0.06 моль) с Ph_2S_2 (7.0 г, 0.03 моль) при 60°C . После экстракции и удаления растворителя получено 5.45 г остатка, содержащего ~ 2.1 г сульфида **8**, следы алленового сульфида **7** и 3.35 г бис(фенилсульфанил)-1-пропена **Z-9**. Чистый сульфид **8** получен в количестве 1.2 г при $75-76^\circ\text{C}$ (1.5 мм рт. ст.) (литературные данные: $78-81^\circ\text{C}$ при 0.75 мм рт. ст. [46]). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2203 сл ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.07 с (3H, CH_3), 7.29 м (5H, C_6H_5) (ср. [8, 11]). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 5.18 (CH_3), 63.85 ($\equiv\text{C}-\text{S}$), 95.33 ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv$), 125.81 (C_m), 126.08 (C_p), 129.00 (C_o), 133.54 (C_i). Отнесение сигналов углеродов при тройной связи осуществлено путем получения спектра ЯМР ^{13}C без развязки от протонов, но с ЯЭО: сигнал 63.85 м.д. проявляется в виде квартета с $^3J_{\text{H-C}}$ 5.2 Гц, сигнал 95.33 м.д. проявляется также в виде квартета с $^2J_{\text{H-C}}$ 10.6 Гц.

Z-1,2-Бис(фенилсульфанил)-1-пропен Z-(9) образуется с выходом 47% (по данным ЯМР ^1H) в реакции с Ph_2S_2 с 2,3-дихлорпропеном при 60°C 18 ч. Т. кип. $184-185^\circ\text{C}$ (2 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3073, 3058, 3019, 2970, 2950, 2912, 2868, 2849, 1583, 1478, 1439, 1374, 1321, 1306, 1257, 1178, 1157, 1105, 1090, 1069, 1024, 1008, 906, 740, 690, 629, 590, 564, 532, 487, 470. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.89 д (3H, CH_3 , 4J 1.3 Гц), 6.36 кв (1H, $\text{HC}=\text{}$, 4J 1.3 Гц), 7.22 м (10

H, C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 24.00 (CH₃), 126.20 (HC=), 131.63 (CH₃-C=), C_p (126.71, 127.30), C_m (128.97, 131.75), C_o (129.46, 129.07), C_i (133.17, 135.92). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 258 (*M*⁺) (100), 199 (8), 186 (7), 167 (43), 149 (60), 148 (23), 147 (33), 134 (55), 121 (9), 115 (23), 109 (29), 105 (16), 91 (7), 77 (16), 65 (19). Найдено, %: C 69.46; H 5.68; S 24.56. C₁₅H₁₄S₂. Вычислено, %: C 69.72; H 5.46; S 24.81.

***E*-1,2-Бис(фенилсульфанил)проп-1-ен *E*-(9)** образуется с выходом 6% (по данным ЯМР ¹H) в реакции с Ph₂S₂ с 2,3-дихлорпропеном при 60°C 18 ч. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 2.03 д (3H, CH₃); 6.38 кв (1H, CH=, ⁴*J*_{HH} 1.0 Гц); 7.17-7.38 м (10H, C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 29.67 (CH₃). Остальные сигналы не идентифицированы.

Изомеризация *Z*-9 в *E*-9. Реакционную смесь, содержащую 2.26 г (0.04 моль) KOH, 7 мл гидразингидрата и 1.04 г (0.004 моль) смеси изомеров *Z*-9 и *E*-9 в соотношении 11 : 1 перемешивали при 60°C в течение 19 ч. После обработки получено 0.93 г смеси *Z*-9 и *E*-9 в соотношении 7.5 : 1. Степень изомеризации 5%.

2,3-Бис(фенилсульфанил)проп-1-ен (10). *а.* Соединение получено с выходом (по данным ¹H ЯМР) 2% при нагревании (60°C) в течение 2 ч смеси, содержащей 3.21 г (0.057 моль) KOH, 14 мл гидразингидрата, 2.5 г (0.0114 моль) Ph₂S₂ и 1.27 г (0.0114 моль) дихлорпропена. После обработки получен остаток 1.48 г, содержащий по данным ЯМР ¹H смесь соединений 7, 8, *Z*-9, *E*-9 и 10 в соотношении 1.0 : 41.0 : 25.5 : 1.4 : 2.35. Спектр ЯМР ¹H соединения 10, (CDCl₃, δ, м.д.): 3.61 д (2H, CH₂S, ⁴*J*_{HH} 1.2 Гц); 5.04 с (1H, CH=*цис*); 5.34 т (1H, CH=*транс*, ⁴*J*_{HH} 1.2 Гц); 7.10-7.40 м (10H, C₆H₅).

б. К раствору, содержащему 1.3 г (0.023 моль) KOH в 6 мл гидразингидрата, прибавляли 1.0 г (0.0046 моль) Ph₂S₂. Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при 85-90 °C, охлаждали до 60°C, прикапывали 1.69 г (0.0092 моль) соединение 6 и перемешивали 5 ч при 60°C. После обработки получено 1.55 г смеси соединений 7, 8, *Z*-9, *E*-9 и 10 в соотношении 1.0 : 47.2 : 57.5 : 3.0 : 7.0. Смесь содержит 0.115 г соединения 10, выход 5% (по данным ЯМР ¹H).

Реакция 2,3-дихлор-1-пропена с дибензилдисульфидом. В раствор 8.0 г (0.014 моль) KOH в 35 мл гидразингидрата при 40-50°C порциями прибавляли 7.0 г (0.028 моль) дисульфида. Реакционную смесь нагревали при 85-90°C 3 ч, охлаждали до комнатной температуры и по каплям вводили 6.31 г (0.057 моль) 2,3-дихлор-1-пропена. Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при 25°C, затем 2 ч при 30-35°C. После охлаждения до комнатной температуры смесь экстрагировали CH₂Cl₂ (3x50 мл), экстракты объединяли, сушили MgSO₄ и растворитель упаривали. Остаток (7.34 г), по данным ГЖХ, хромато-масс-спектрометрии и ЯМР ¹H, содержит три продукта 11, 12 и 13 в мольном соотношении (данные ЯМР ¹H) 1.0:0.5:0.2 (таблица 2).

2-Хлор-3-бензилсульфанил-1-пропен (11). Восстановление 7.0 г дисульфида проводили, как описано выше. Реакцию с 2,3-дихлор-1-пропеном осуществляли при $-10\div-20^{\circ}\text{C}$ (10 ч). После экстракции CH_2Cl_2 и удаления растворителя получено 7.2 г остатка, содержащего 95% (6.84 г) соединения **11** и 5% (0.36 г) бис(2-хлор-1-пропен-3-ил)сульфида **14** (выходы представлены в тексте). Сульфид **11** выделен вакуумной перегонкой. Т. кип. $89-92^{\circ}\text{C}$ (1.5 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3104, 3085, 3062, 3029, 2946, 2916, 1627($\text{C}=\text{C}$), 1601, 1494, 1453, 1407, 1233, 1208, 1115, 1071, 1029, 890, 836, 770, 749, 701, 680, 630, 564, 519, 471. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.16 с (2H, CH_2Ph), 3.65 с (2H, $\text{SCH}_2\text{CCl}=\text{}$), 5.27 с (2H, $\text{CH}_2=\text{}$), 7.17-7.26 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 35.23 (CH_2Ph), 38.58 ($\text{SCH}_2\text{CCl}=\text{}$), 114.38 ($\text{CH}_2=\text{}$), 127.05 (C''), 128.41, 128.93 (C° , C^{M}), 138.26 (C_{unco}), 137.30 ($=\text{CCl}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 198 (4) $[\text{M}]^+$, 123 (4) $[\text{BnS}]^+$, 122 (26) $[\text{PhCHS}]^+$, 121 (3) $[\text{PhC}\equiv\text{S}^+]$, 92 (6) $[\text{PhMe}]^+$, 91 (33) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 77 (4) $[\text{Ph}]^+$, 65 (7) $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$, 45 (5) $[\text{HC}\equiv\text{S}^+]$. Найдено, %: C 60.49; H 5.51; S 16.15; Cl 17.68. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{SCL}$. Вычислено, %: C 60.44; H 5.58; S 16.13; Cl 17.84.

1-Бензилсульфанилпропадиен (12) получен с выходом 19% при температуре реакции $30-35^{\circ}\text{C}$. При вакуумной перегонке фракция с т. кип. $90-91^{\circ}\text{C}$ (2 мм рт. ст.) содержала (по данным ЯМР ^1H) 60% алленового производного **12** и 40% соединения **13**. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1941 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.77 с (2H, CH_2Ph), 4.90 д (2H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$, 3J 6.4 Гц), 5.69 т (1H, $\text{C}=\text{C}=\text{CH}$, 3J 6.4 Гц), 7.19-7.25 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 36.85 (CH_2S), 80.19 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$), 86.83 ($\text{CH}=\text{C}=\text{}$), 128.10 (C_p), 128.35, 128.85 (C_o , C_m), 137.64 (C_i), 206.28 ($=\text{C}=\text{}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 162 (9) $[\text{M}]^+$, 161 (3) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 129 (17) $[\text{M} - \text{SH}]^+$, 128 (3) $[\text{M} - \text{H}_2\text{S}]^+$, 91 (49) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 65 (8) $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$, 51 (3).

1-Бензилсульфанил-1-пропин (13) получен с выходом 58% при температуре реакции 60°C , т. кип. $90-91^{\circ}\text{C}$ (2 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2199 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.85 с (3H, $\text{Me}-\text{C}\equiv$), 3.82 с (2H, CH_2S), 7.24-7.28 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 4.87 (Me), 40.01 (SCH_2), 67.33 ($\equiv\text{C}-\text{S}$), 91.81 ($\equiv\text{C}-\text{Me}$), 127.48 (C_p), 127.41, 128.88 (C_o , C_m), 136.94 (C_i). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 162 (7) $[\text{M}]^+$, 161 (6) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 129 (15) $[\text{M} - \text{SH}]^+$, 128 (4) $[\text{M} - \text{H}_2\text{S}]^+$, 92 (3) $[\text{C}_7\text{H}_8]^+$, 91 (42) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 65 (7) $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$, 51 (3). Найдено, %: C 73.95; H 6.29; S 19.60. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}$. Вычислено, %: C 74.03; H 6.21; S 19.76.

Бис(2-хлор-1-пропен-3-ил)сульфид (14) выделен вакуумной перегонкой смеси продуктов, полученных при температуре реакции $-10\div-20^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.36 д (2H, CH_2S , 4J 0.9 Гц), 5.33, 5.36 д т (2H, $=\text{CH}_2$, 2J 1.4 Гц). Т. кип. и спектральные характеристики полностью соответствуют продукту, полученному ранее [102].

Z-1,2-Бис(бензилсульфанил)-1-пропен Z-(15) получен с выходом 36-44% при температуре реакции 60°C . ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1627 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.83 с (3H, Me), 3.76 с, 3.86 с (4H, CH_2Ph), 5.90 с (1H, $=\text{CH}$) 7.14-7.26 м (10H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.:

23.90 (Me), 35.67, 37.96 ($\underline{\text{CH}_2\text{Ph}}$), 124.61 ($=\text{CH}$); сигналы ядер ^{13}C Me- $\underline{\text{C}}=$ и бензольных колец проявляются в интервале 127.04-138.15 и однозначно их идентифицировать не представилось возможным. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 286 (21) $[M]^+$, 195 (3) $[M - \text{Bn}]^+$, 92 (4) $[\text{C}_7\text{H}_8]^+$, 91 (56) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 65 (6) $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$. Найдено, %: C 71.06; H 6.26; S 22.27. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{S}_2$. Вычислено, %: C 71.28; H 6.33; S 22.38.

***E*-1,2-Бис(бензилсульфанил)-1-пропен *E*-(15).** При перегонке соединения **Z-15** [т. кип. 210-217°C (2 мм рт. ст.)] в конденсате присутствуют два вещества (данные ЯМР ^1H , ^{13}C и хромато-масс-спектрометрии). Для соединения ***E*-15** спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.87 с (3H, Me), 3.67 с, 3.75 с (4H, $\underline{\text{CH}_2\text{Ph}}$), 5.79 с (1H, $=\text{C-H}$), 7.14-7.26 м (10H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , $\delta_{\text{с}}$, м. д.: 19.70 (Me), 36.72, 38.21 ($\underline{\text{CH}_2\text{Ph}}$), остальные сигналы идентифицировать не удалось. Масс-спектр аналогичен спектру *Z*-изомера.

3.2.2. Халькогенирование 1,3-дихлорпропена

1,3-Дихлорпропен перед использованием подвергали перегонке. Ввиду существенной разницы в температурах кипения *E*-изомер 112°C, *Z*-изомер 104.3°C [207] при различных условиях перегонки были получены фракции, отличающиеся соотношением изомеров (данные ЯМР ^1H), с преобладанием *E*-изомера.

Общая методика проведения реакции органических дихалькогенидов с 1,3-дихлорпропеном. К раствору в гидразингидрате, содержащему расчетное количество гидроксида калия, отвечающее необходимому соотношению $\text{R}_2\text{Y}_2:\text{KOH}$, порциями прибавляли R_2Y_2 . Полученную смесь нагревали при перемешивании 2 ч при 80–85°C, охлаждали и при соответствующей температуре (0°C, 25°C или 60°C) прикапывали 1,3-дихлорпропен. Реакционную смесь перемешивали при температуре опыта 4–21 ч, охлаждали (25°C) и экстрагировали 2 раза по 30–50 мл CH_2Cl_2 и 2 раза по 30–50 мл диэтиловым эфиром. Экстракты объединяли, сушили MgSO_4 . Растворитель удаляли перегонкой, остаток исследовали методами ЯМР, ИК спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и подвергали дальнейшей переработке.

Только в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров получены соединения **17a, b, d, 19a, b, d, 20, 23**. Остальные продукты идентифицированы методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{77}Se и ^{125}Te в смеси с другими соединениями, образовавшимися в ходе реакции. Попытки осуществить вакуумные перегонки (остаточное давление 1–2 мм рт.ст.) приводили к быстрому разложению компонентов смеси.

Если в водно-гидразиновом слое, оставшемся после экстракционного отделения продуктов реакции, содержались анионы **2a** и/или **2b** их количество определяли путем превращения в тианизол или селеноанизол действием иодистого метила [119].

[(3-Хлорпроп-2-ен-1-ил)сульфанил]бензол (17a). С выходом 82% это соединение получено в виде бесцветной жидкости из 8 г (0.037 моль) Ph_2S_2 , 10.36 г (0.185 моль) KOH, 8.2 г (0.074 моль) дихлорпропена в 50 мл гидразингидрата (0 ÷ -3°C, 10 ч). Т.кип. 98–100°C [2 мм рт.ст. (лит. данные 132°C (3 мм рт.ст. [127]), 79–80°C (1 мм рт.ст. [210])]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1624 (C=C). *E*-Изомер: спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.45 м (2H, CH_2S), 5.93 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.19–7.35 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 34.86 (CH_2S), 120.36 ($=\text{CHCl}$), 126.96 (C_p), 128.97 ($=\text{CH}-\text{CH}_2$), 129.00 (C_o), 130.85 (C_m), 134.82 (C_i). *Z*-Изомер: спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.68 д.д (2H, SCH_2 , 2J 7.0 Гц, 4J 1.2 Гц), 5.83 д.т (1H, $=\text{CHCH}_2$, 3J 7.0 Гц, $J^{\text{чис}}$ 7.0 Гц), 6.06 д.т (1H, $=\text{CHCl}$, $J^{\text{чис}}$ 7.0 Гц, 4J 1.2 Гц), 7.19–7.35 м (5H, C_6H_5). Соотношение *E* : *Z*=1.15 : 1.0.

На хроматограмме при использовании метода хромато-масс-спектрометрии содержатся два пика, соответствующие двум изомерам с m/z для молекулярного иона: 186 $[\text{M}]^+$ (^{37}Cl) и 184 $[\text{M}]^+$ (^{35}Cl). Найдено, %: C 58.78; H 4.93; S 17.40; Cl 19.06. $\text{C}_9\text{H}_9\text{SCl}$. Вычислено, %: C 58.53; H 4.91; S 17.39; Cl 19.20.

[(3-Хлорпроп-2-ен-1-ил)селанил]бензол (17b). Соединение **17b** получено из 2.2 г (0.007 моль) Ph_2Se_2 , 1.98 г (0.035 моль) KOH в 9 мл гидразингидрата и 0.782 г (0.007 моль) 1,3-дихлорпропена при проведении реакции при температуре 25°C (2.5 ч) и 30–35°C (2 ч). Продукт **17b** выделен с выходом 92% (1.49 г) по 1,3-дихлорпропену в виде светло-желтой жидкости. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620 (C=C). Соотношение *E*-**17b** : *Z*-**17b**=1.06 : 1.0. *E*-Изомер: спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.39 д (2H, CH_2Se , 3J 8.1 Гц), 5.76 д (1H, $=\text{CHCl}$, $J^{\text{транс}}$ 13.2 Гц), 5.99 д.т (1H, $=\text{CH}-\text{CH}_2$, 3J 8.1 Гц, $J^{\text{транс}}$ 13.2 Гц), 7.23–7.50 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 27.47 (CH_2Se , $^1J_{\text{CSe}}$ 60.0 Гц), 120.05 ($=\text{CHCl}$), 127.71 (C_p), 129.00 (C_o), 129.80 ($=\text{CHCH}_2$), 131.79 (C_i), 134.19 (C_m); Спектр ЯМР ^{77}Se , δ , м.д.: 346.3. *Z*-Изомер: спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.64 д (2H, CH_2Se , 3J 7.7 Гц), 5.91 д.т (1H, $=\text{CHCH}_2$, $J^{\text{чис}}$ 7.1 Гц, 3J 7.7 Гц), 5.97 д (1H, $=\text{CHCl}$, $J^{\text{чис}}$ 7.1 Гц), 7.23 м (3H, $\text{H}_{p,m}$ в C_6H_5), 7.46, 7.50 м (2H, H_o). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 22.99 (CH_2Se , $^1J_{\text{CSe}}$ 59.7 Гц), 119.30 ($=\text{CHCl}$), 127.38 (C_p), 128.18 ($=\text{CHCH}_2$), 129.07 (C_o), 133.23 (C_i), 133.54 (C_m). Спектр ЯМР ^{77}Se , δ , м.д.: 340.7. При хромато-масс-спектрометрическом исследовании на хроматограмме наблюдаются два пика, которым в масс-спектрах соответствуют кластеры молекулярных ионов с m/z 232 $[\text{M}]^+$ (^{35}Cl , ^{80}Se). Найдено, %: C 46.24; H 3.99; Se 33.65; Cl 14.86. $\text{C}_9\text{H}_9\text{SeCl}$. Вычислено, %: C 46.68; H 3.92; Se 34.09; Cl 15.31. Проведение этой реакции при температуре 25°C и соотношении реагентов Ph_2Se_2 : 1,3-дихлорпропен=1:2 позволяет получить продукт **17b** с выходом 91% при полной конверсии Ph_2Se_2 .

[(3-Хлорпроп-2-ен-1-ил)телланил]бензол (17c). При реакции 2.0 г (0.005 моль) Ph_2Te_2 с 1.08 г (0.01 моль) дихлорпропена в растворе 1.37 г (0.0244 моль) KOH в 6 мл гидразингидрата (2.5 ч при 25°C, 2 ч при 30–35°C) получено 2.38 г темно-бордовой жидкости, содержащей по данным ЯМР ^1H и ^{125}Te , Ph_2Te_2 и соединение **17c** в мольном соотношении 1:1. Выход целевого

продукта 38% на взятый в реакцию 1,3-дихлорпропен. По данным ЯМР продукт **17c** присутствует в виде смеси изомеров в соотношении 2.5:1.0, однако классифицировать изомеры в смеси с дифенилдителлуридом не представилось возможным. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1617 ($\text{C}=\text{C}$) (присутствуют также полосы примерно такой же интенсивности 1656 и 1680 см^{-1} , которые не были идентифицированы). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.44 м, 3.68 м (4H, CH_2Te), 5.83 м, 5.99 м (2H, $\text{CH}=\text{}$), 7.11–7.73 м (10H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 2.88, 6.96 (CH_2Te), 117.61, 118.85 ($=\text{CHCl}$), 128.02, 129.21 (C_m), 128.25, 129.73 (C_p), 131.58, 139.67 ($=\text{CHCH}_2$), 137.63, 139.37 (C_o), 129.73, 139.77 (C_i). Спектр ЯМР ^{125}Te , δ , м.д.: 421.77 (Ph_2Te_2) [21], 596.29, 597.64 (соотношение интенсивностей 2.5 : 1).

{{(3-Хлорпроп-2-ен-1-ил)сульфанил}метил}бензол (17d). С выходом 68% соединение **17d** получено с использованием 6.0 г (0.0244 моль) Wp_2S_2 , 6.84 г (0.122 моль) KOH , 30 мл гидразингидрата и 5.42 г (0.0488 моль) дихлорпропена (2.5 ч при 25°C и 2 ч при 30–35°C. Т.кип. 114–116°C (2 мм рт.ст.). Бесцветная жидкость, представляющая собой смесь изомеров в соотношении $E:Z=1.1 : 1.0$. В работе [134] из E -1,3 дихлорпропена получен только E -изомер соединения **17d**, который выделяли колоночной хроматографией. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1624 с, 1602 сл ($\text{C}=\text{C}$). E -изомер: спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.91 д.д (2H, $\text{SCH}_2\text{C}=\text{}$, 3J 7.3 Гц, 4J 0.9 Гц), 3.60 с (2H, SCH_2Ph), 5.84 д.т (1H, $=\text{CHCH}_2$, 3J 7.3 Гц, $J^{\text{транс}}$ 13.2 Гц), 5.92 д.т (1H, $=\text{CHCl}$, $J^{\text{транс}}$ 13.2 Гц, 4J 0.9 Гц), 7.08–7.29 м (5H, C_6H_5) (ср. [130]). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.88 ($\text{SCH}_2\text{CH}=\text{}$), 35.09 (SCH_2Ph), 119.73 ($=\text{CHCl}$), 127.06 (C_p), 128.51 (C_o), 128.90 (C_m), 129.64 ($=\text{CHCH}_2$), 137.69 (C_i). Z -Изомер: спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.19 д.д (2H, $\text{SCH}_2\text{C}=\text{}$, 3J 7.5 Гц, 4J 1.2 Гц), 3.64 с (2H, SCH_2Ph), 5.76 д.т (1H, $=\text{CHCH}_2$, 3J 7.5 Гц, $J^{\text{цис}}$ 7.2 Гц), 6.06 д.т (1H, $=\text{CHCl}$, $J^{\text{цис}}$ 7.2 Гц, 4J 1.2 Гц), 7.08–7.29 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 27.59 ($\text{SCH}_2\text{CH}=\text{}$), 35.75 (SCH_2Ph), 120.02 ($=\text{CHCl}$), 126.99 (C_p), 128.30 ($=\text{CHCH}_2$), 128.42 (C_o), 128.90 (C_m), 138.02 (C_i). В масс-спектрах каждого изомера молекулярному иону отвечают значения m/z 198 $[\text{M}]^+$ (^{35}Cl), 200 $[\text{M}]^+$ (^{37}Cl). Найдено, %: С 60.88; Н 5.48; S 15.64; Cl 17.52. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{SCl}$. Вычислено, %: С 60.44; Н 5.58; S 16.13; Cl 17.84.

(Пропен-1,3-диилдисульфандиил)дибензол (19a). Соединение **19a** получено с выходом 63% из 4.0 г (0.0180 моль) Ph_2S_2 , 10.27 г (0.183 моль) KOH , 2.0 г (0.0180 моль) дихлорпропена в 45 мл гидразингидрата. Т.кип. 177–179°C (2 мм рт.ст.) (лит. данные: т.кип. 192–198°C (3.2 мм рт.ст.) [131]). Соотношение изомеров $E:Z=1.5:1.0$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1606 сл, 1583 с ($\text{C}=\text{C}$). E -Изомер: спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.54 д.д (2H, SCH_2 , 3J 7.2 Гц, 4J 0.9 Гц), 5.86 д.т (1H, $=\text{CHCH}_2$, 3J 7.2 Гц, $J^{\text{транс}}$ 14.8 Гц), 6.11 д.т (1H, $=\text{CHSPh}$, $J^{\text{транс}}$ 14.8 Гц, 4J 0.9 Гц), 7.05–7.36 м (10H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 36.80 (SCH_2), химические сдвиги ядер ^{13}C бензольных колец приводятся первыми для PhS при CH_2 , последующими для PhS при двойной связи: 126.39,

126.61 (C_p), 127.72, 128.89 (C_i), 130.90, 129.07 (C_o), 128.83, 129.00 (C_m), 128.81 ($=\underline{C}HCH_2$), 128.89 ($=CHS$).

Z-Изомер: спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.73 д.д (2H, SCH_2 , 3J 7.5 Гц, 4J 0.7 Гц), 5.83 д.т (1H, $=\underline{C}HCH_2$, 3J 7.5 Гц, J^{cis} 9.2 Гц), 6.25 д.т (1H, $=CHSPh$, J^{cis} 9.2 Гц, 4J 0.7 Гц), 7.05–7.36 м (10H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 31.95 (SCH_2), 125.53, 126.08 (C_p), 128.10, 129.62 (C_m), 128.72, 129.03 (C_o), 130.70, 127.51 (C_i), 126.48 ($=\underline{C}HCH_2$), 129.01 ($=CHS$). В масс-спектрах обоих изомеров наблюдается пик молекулярного иона с m/z 258. Найдено, %: C 70.09; H 5.44; S 24.81. $C_{15}H_{14}S_2$. Вычислено, %: C 69.72; H 5.46; S 24.81.

(Пропен-1,3-диилдиселандиил)дибензол (19b). Соединение **19b** получено с выходом 76% из 2.2 г (0.007 моль) Ph_2Se_2 , 1.98 г (0.035 моль) KOH, 10 мл гидразингидрата и 0.78 г (0.007 моль) 1,3-дихлорпропена при температуре 60°C, 19 ч. После отгонки растворителей выделяется смесь изомеров в виде желтой жидкости с соотношением $E:Z=1.25:1.0$. По лит. данным т.кип. 120°C (0.12 мм рт.ст.) [129]. При остаточном давлении 1–2 мм рт.ст. наблюдалось быстрое разложение продукта. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1599 сл, 1578 с ($C=C$). *E*-Изомер: спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.50 д (2H, CH_2Se , 3J 7.8 Гц), 6.06 д.т (1H, $=\underline{C}HCH_2$, 3J 7.8 Гц, J^{trans} 15.0 Гц), 6.23 д (1H, $=CHSe$, J^{trans} 15.0 Гц), 7.17–7.48 м (10H, C_6H_5) [129, 131]. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.96 ($SeCH_2$, $^1J_{CSe}$ 58.9 Гц), 120.14 ($=CHSe$). Остальные сигналы не разделены для *E*- и *Z*-изомеров. Спектр ЯМР ^{77}Se , δ , м.д.: 345.5 ($SeCH_2$), 376.2 ($SeCH=$).

Z-Изомер: спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.67 д (2H, CH_2Se , 3J 7.8 Гц), 6.19 д.т (1H, $=\underline{C}HCH_2$, J^{cis} 8.9 Гц, 3J 7.8 Гц), 6.46 д (1H, $=CHSe$, J^{cis} 8.9 Гц), 7.17–7.48 м (10H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 27.44 ($SeCH_2$, $^1J_{CSe}$ 58.5 Гц), 123.66 ($=CHSe$). Спектр ЯМР ^{77}Se , δ , м.д.: 327.1 ($SeCH=$), 343.8 ($SeCH_2$).

[Пропен-1,3-диил(биссульфандиилметилден)]дибензол (19c). Смесь изомеров **19c** ($E:Z=0.9:1.0$) получена из 2.46 г (0.01 моль) Bn_2S_2 , 2.81 г (0.05 моль) KOH, 12 мл гидразингидрата и 1.11 г (0.01 моль) дихлорпропена (60°C, 21 ч) с суммарным выходом 58%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1602 ($C=C$). *E*-Изомер: спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.96 д (2H, $=CHCH_2S$, 3J 7.6 Гц), 3.50 с (2H, SCH_2Ph), 3.82 с (2H, SCH_2Ph), 5.52 д.т (1H, $=\underline{C}HCH_2S$, 3J 7.6 Гц, J^{trans} 14.9 Гц), 5.94 д (1H, $=CHS$, J^{trans} 14.9 Гц), 7.13–7.28 м (10H, C_6H_5). Сигналы в спектре ЯМР ^{13}C смеси изомеров однозначно разнести не представилось возможным.

Z-Изомер: спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.12 д (2H, $=CHCH_2S$, 3J 7.5 Гц), 3.55 с (2H, SCH_2Ph), 3.82 с (2H, SCH_2Ph), 5.57 д.т (1H, $=\underline{C}HCH_2S$, 3J 7.5 Гц, J^{cis} 9.4 Гц), 6.05 д (1H, $=CHS$, J^{cis} 9.4 Гц), 7.13–7.28 м (10H, C_6H_5). Найдено, %: C 70.83; H 6.18; S 22.58. $C_{17}H_{18}S_2$. Вычислено, %: C 71.28; H 6.33; S 22.38.

[3-(Фенилселанил)проп-1-ен-1-илсульфанил]бензол (20). а. Соединение **20** (смесь *E+Z* в соотношении $E:Z=4.3:1.0$) получено путем реакции (фенилсульфанил)хлорпропена **17a** (1.18 г,

0.0064 моль) с Ph_2Se_2 (1.0 г, 0.0032 моль) в растворе KOH (1.8 г, 0.032 моль) (соотношение $\text{Ph}_2\text{Se}_2:\text{KOH}=1:10$) в 8 мл гидразингидрата (10–20°C, 4 ч). Конверсия хлорида **17a** 60%, конверсия Ph_2Se_2 47%. Выход соединения **20** 78% на хлорид **17a**, вступивший в реакцию, и 98% на Ph_2Se_2 . Изомеры **E-20** и **Z-20** охарактеризованы в смеси с оставшимся хлоридом **17a**. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1601 сл, 1580 сл ($\text{C}=\text{C}$). *E*-Изомер: спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.51 д (2H, CH_2SePh , 3J 3.4 Гц), 5.93 д.т (1H, $=\text{CHCH}_2$, 3J 3.4 Гц, $J^{\text{транс}}$ 14.4 Гц), 5.91 д (1H, $=\text{CHS}$, $J^{\text{транс}}$ 14.4 Гц), 7.00–7.46 м (10H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.98 (CH_2Se , $^1J_{\text{CSe}}$ 58.9 Гц), остальные сигналы однозначно идентифицировать не удалось. Спектр ЯМР ^{77}Se , δ , м.д.: 348.8.

Z-Изомер: спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.65 д (2H, CH_2Se , 3J 6.8 Гц), 5.92 д (1H, $=\text{CHCH}_2\text{Se}$, 3J 6.8 Гц, $J^{\text{цис}}$ 7.9 Гц), 6.15 д.т (1H, $=\text{CHS}$, 3J 6.8 Гц, $J^{\text{цис}}$ 7.9 Гц), 7.00–7.46 м (10H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 25.27 (SeCH_2 , $^1J_{\text{CSe}}$ 58.9 Гц). Спектр ЯМР ^{77}Se , δ , м.д.: 345.5.

Проведение этой реакции 2.5 ч при температуре 20°C и 2 ч при 30–35°C дает соединение **20** с выходом 74% на Ph_2Se_2 , вступивший в реакцию. Конверсия Ph_2Se_2 68%, конверсия хлорида **17a** – 47%.

Практически полная конверсия хлорсульфанилпропена **17a** наблюдается при температуре 60°C, 5ч. При этом с выходом 81% (на взятый в реакцию Ph_2Se_2) получено соединение **20** (соотношение $E:Z=1.9:1.0$). Найдено, %: C 59.08; H 4.70; Se 25.96. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{SSe}$. Вычислено, %: C 59.01; H 4.62; Se 25.86.

b. Смесь *E*- и *Z*-изомеров (соотношение $E:Z=1.3:1.0$) получена с выходом 72% при реакции фенилселанилхлорида **17b** (1.5 г, 0.0065 моль) с Ph_2S_2 (0.71 г, 0.00325 моль) в присутствии 1.82 г (0.0325 моль) KOH и 8 мл гидразингидрата. Спектральные характеристики полностью идентичны представленным выше.

c. При проведении реакции 1,3-дихлорпропена (1.42 г, 0.0128 моль) с Ph_2S_2 (1.4 г, 0.0064 моль) и Ph_2Se_2 (2.0 г, 0.0064 моль) 2.5 ч при температуре 25°C и 2 ч при 30–35°C (дихалькогениды отдельно восстанавливали в системе, содержащей 1.8 г (0.032 моль) KOH и 8 мл гидразингидрата, растворы объединяли и вводили во взаимодействие с дихлорпропеном). Конверсия Ph_2Se_2 87%, конверсия Ph_2S_2 – 66%. Выход соединения **20** составляет 27% на Ph_2Se_2 , вступивший в реакцию. С выходом 60% (на Ph_2Se_2) образуется селенилхлорид **17b**. Спектральные характеристики соединений **20** и **17b** полностью идентичны представленным выше.

Проведение этой реакции при температуре 60°C (9.5 ч) при практически полной конверсии Ph_2Se_2 (97%) дает смесь двух продуктов: соединение **20** ($E:Z\sim 1.0:1.0$) (выход 32% на дихлорпропен, взятый в реакцию) и диселенилпропен **19b** ($E:Z\sim 1.0:1.0$) (выход 27%). Спектральные характеристики соединений **20** и **19b** полностью идентичны представленным выше.

[3-(Бензилсульфанил)проп-1-ен-1-илселанил]бензол (23). а. Соединение **23** (*E*:*Z* = 1.3:1.0) получено с выходом 80% при реакции 1.1 г (0.0048 моль) селанилхлорида **17b** и 0.59 г (0.0024 моль) дибензилдисульфида в 6 мл гидразигидрата и 1.34 г (0.024 моль) КОН (60°C, 10 ч). Светло-желтая жидкость. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1600 ср, 1579 ср (C=C). *E*-Изомер: спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.45 д (2H, =CCH₂S, ³J 7.6 Гц), 3.72 с (2H, SCH₂Ph), 5.67 д.т (1H, =CHCH₂, ³J 7.6 Гц, *J*^{транс} 14.8 Гц), 5.80 д (1H, =CHSe, *J*^{транс} 14.8 Гц), 7.16–7.461 м (10H, C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 25.56 (SCH₂CH=), 37.94 (SCH₂Ph), 125.94 (=CHCH₂), 127.08 (=CHSe), 127.20, 126.95 (C_p), 128.88, 128.79 (C_m), 133.15, 128.54 (C_o), 132.64, 137.63 (C_i). Спектр ЯМР ⁷⁷Se, δ , м.д.: 340.2.

Z-Изомер: спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.60 д (2H, =CHCH₂S, ³J 8.1 Гц), 3.74 с (2H, SCH₂Ph), 5.69 д.т (1H, =CHCH₂, ³J 8.1 Гц, *J*^{цис} 9.3 Гц), 5.93 д (1H, =CHSe, *J*^{цис} 9.3 Гц), 7.16–7.47 м (10H, C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 30.32 (SCH₂CH=), 37.09 (SCH₂Ph), 125.13 (=CHCH₂), 125.93 (=CHSe), 127.29, 127.15 (C_p), 128.72, 128.51 (C_m), 133.91, 128.90 (C_o), 132.87, 137.22 (C_i). Спектр ЯМР ⁷⁷Se, δ , м.д.: 347.2.

Найдено, %: C 60.00; H 5.14; S 10.47; Se 24.29. C₁₆H₁₆SSe. Вычислено, %: C 60.18; H 5.05; S 10.04; Se 24.73.

б. С выходом 65% соединение **23** получено из 1.08 г (0.0027 моль) бензилсульфанилхлорида **17c** и 0.84 г (0.0027 моль) Ph₂Se₂ в присутствии 1.51 г (0.027 моль) КОН и 7 мл гидразингидрата (60°C, 10 ч). Соотношение *E*:*Z* = 1.3:1.0. Спектральные характеристики соответствуют описанным выше.

[3-(Бензилсульфанил)проп-1-ен-1-илсульфанил]бензол (24) и [3-(бензилсульфанил)-проп-2-ен-1-илсульфанил]бензол (25). Соединения **24** и **25** (соотношение 1:1) получены с суммарным выходом 76% из 1.2 г (0.0065 моль) соединения **17a**, 0.8 г (0.00325 моль) Вп₂S₂, 1.82 г (0.0325 моль) КОН в 8 мл гидразингидрата (60°C, 9.5 ч). Соотношения *E*-: *Z*-изомеров представлены в основном тексте. *E*-Изомер соединения **24**: спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.06 д.д (2H, =CHCH₂, ³J 7.5 Гц, ⁴J 1.1 Гц), 3.75 с (2H, CH₂Ph), 5.79 д.т (1H, =CHCH₂, ³J 7.5 Гц, *J*^{транс} 14.9 Гц), 6.18 д.т (1H, =CHS, ⁴J 1.1 Гц, *J*^{транс} 14.9 Гц), 7.14–7.28 м (10H, C₆H₅).

Z-Изомер соединения **24**: спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.26 д.д (2H, =CHCH₂, ³J 7.5 Гц, ⁴J 1.0 Гц), 3.70 с (2H, CH₂Ph), 5.80 д.т (1H, =CHCH₂, ³J 7.5 Гц, *J*^{цис} 9.2 Гц), 6.31 д.т (1H, =CHS, *J*^{цис} 9.2 Гц, ⁴J 1.0 Гц).

E-Изомер соединения **25**: спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.47 д.д (2H, =CHCH₂, ³J 7.2 Гц, ⁴J 1.1 Гц), 3.65 с (2H, SCH₂Ph), 5.60 д.т (1H, =CHCH₂, ³J 7.2 Гц, *J*^{транс} 15.0 Гц), 5.97 д.т (1H, =CHS, *J*^{транс} 15.0 Гц, ⁴J 1.1 Гц).

Z-Изомер соединения **25**: спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.59 д.д (2H, =CHCH₂, ³J 7.3 Гц, ⁴J 1.1 Гц), 3.77 с (2H, SCH₂Ph), 5.60 д.т (1H, =CHCH₂, ³J 7.3 Гц, *J*^{цис} 9.3 Гц), 6.01 д.т (1H, =CHS, *J*^{цис} 9.3 Гц, ⁴J 1.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C смеси однозначно интерпретировать не удалось.

3.2.3. Халькогенирование 1,4-дихлорбутина-2 диорганилдисульфидами

1,4-Дихлорбутин был синтезирован из промышленного продукта – 1,4-бутиндиола и хлористого тионила по методике, изложенной в работе [138]. Дифенилдисульфид, дифенилдиселенид, дибензилдисульфид – коммерчески доступные реагенты. Дипропилдисульфид и дибензилдиселенид получены по методам, изложенным в работе [100].

Общая методика проведения реакции диорганилдихалькогенидов с 1,4-дихлорбутином-2. В раствор, приготовленный из КОН и гидразингидрата, вносили расчетное количество дихалькогенида, отвечающее соотношению, представленному в таблице 3. Реакционную смесь нагревали 3 ч при 85-90°C, охлаждали до температуры, указанной в таблице, и по каплям вводили расчетное количество дихлорбутина. После завершения реакции в соответствии со временем (табл.) смесь доводили до комнатной температуры (25°C) и экстрагировали дихлорметаном (3x50 мл). Экстракт сушили MgSO₄, растворитель упаривали. Остаток анализировали методом ГЖХ, хроматомасс-спектрометрии, ЯМР, подвергали вакуумной перегонке.

1,4-Бис(фенилсульфанил)бутин-2 (27a). Соединение **27a** получено, как указано выше (опыт 1, табл. 3) из 5.46 г (0.025 моль) дифенилдисульфида, 2.81 г (0.05 моль) КОН и 3.08 г (0.025 моль) 1,4-дихлорбутина в 15 мл гидразингидрата. Выход 78%, т.пл. 41-42°C (лит. [142]: т.пл. 164-165°C, спектральные характеристики не приведены). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2257 слабая ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.54 с (4H, CH_2S), 7.16-7.33 м (10H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 22.9 (CH_2S), 77.2 ($\text{C}\equiv$), 125.9 (C_p), 128.9, 129.8 (C_o , C_m), 135.2 (C_i). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 270 $[\text{M}]^{+}$ (7), 161 $[\text{M--PhS}]^{+}$ (17), 160 $[\text{M--PhSH}]^{+}$ (9), 128 $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^{+}$ (21), 127 $[\text{C}_{10}\text{H}_7]^{+}$ (2), 117 $[\text{C}_9\text{H}_9]^{+}$ (3), 115 $[\text{C}_9\text{H}_7]^{+}$ (4), 109 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}]^{+}$ (10), 77 $[\text{C}_6\text{H}_5]^{+}$ (3), 65 $[\text{C}_5\text{H}_5]^{+}$ (6). Найдено, %: C, 70.91; H, 5.18; S, 23.95. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 71.07; H, 5.22; S, 23.71.

1,4-Бис(бензилсульфанил)бутин-2 (27b). *a.* Остаток 4.11 г, полученный, как указано выше (опыт 7, табл. 3) из 3.5 г (0.0142 моль) дибензилдисульфида, 1.59 г (0.0284 моль) КОН и 1.75 г (0.0142 моль) дихлорбутина в 7 мл гидразингидрата, содержал по данным ЯМР ^1H 4.0 г соединения **27b** и 0.11 г бензальбина **32**. Выход соединения **27b** 95%. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2227 слабая ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.11 с (4H, $\text{CH}_2\text{--C}\equiv$), 3.85 с (4H, PhCH_2), 7.19-7.32 м (10H, Ar--H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 18.9 ($\text{CH}_2\text{--C}\equiv$), 35.4 (PhCH_2), 79.0 ($\text{C}\equiv$), 127.1 (C_p), 128.5 (C_o), 128.9 (C_m), 137.5 (C_i). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 298 $[\text{M}]^{+}$ (следы), 207 $[\text{M--PhCH}_2]^{+}$ (7), 175 $[\text{M--PhCH}_2\text{S}]^{+}$ (12), 123 $[\text{PhCH}_2\text{S}]^{+}$ (10), 91 $[\text{PhCH}_2]^{+}$ (51), 77 $[\text{C}_6\text{H}_5]^{+}$ (4), 65 $[\text{C}_5\text{H}_5]^{+}$ (8), 51 $[\text{C}_4\text{H}_3]^{+}$ (4).

b. Получение соединения **27b** с использованием изотиуруниевой соли **33**.

1. Синтез изотиуруниеовой соли **33**. Соединение **33** получено в соответствии с работой [150]. Смесь 6.15 г (0.05 моль) дихлорбутина, 7.6 г (0.1 моль) тиомочевины кипятили 10 ч в 60 мл этилового спирта. Выпавший белый осадок 10.3 г (выход 75%) отфильтровывали. Т.пл. 173-175°C (178°C-разложение, лит. [150]: т.пл. 182-183°C с разложением). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.02 с (4H, CH_2S), 4.71 с (8H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 19.7 (SCH_2), 78.1 ($-\text{C}\equiv$), 169.8 ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$).

2. Синтез биссульфида **27b**. К смеси изотиуруниеовой соли **33** 3.0 г (0.011 моль) и 2.76 г (0.022 моль) хлористого бензила при температуре 15-20°C прикапывали раствор 2.45 г (0.044 моль) КОН в 10 мл гидразингидрата. Полученную смесь перемешивали 12 ч при данной температуре. Экстрагировали CH_2Cl_2 , после удаления растворителя получили 3.0 г остатка (выход 92%), представляющего собой чистый продукт **27b**. Т.пл. 33-34°C. Спектральные характеристики полностью идентичны указанным выше.

1,4-Бис(пропилсульфанил)бутин-2 (27с). а. Максимальный выход продукта **27с** получен из 3.17 г (0.021 моль) дипропилдисульфида, 5.91 г (0.105 моль) КОН, 5.18 г (0.042 моль) дихлорбутина в 26 мл гидразингидрата при температуре 60°C (опыт 12, табл. 3). Получено 4.22 г соединения **27с**, выход 99%. Т.кип. 133-135°C (3 мм рт.ст.). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2226 слабая ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.99 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.64 м (2H, SCH_2C), 2.62 т (2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.27 с (2H, $\text{SCH}_2\text{C}\equiv$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 19.6 ($\text{SCH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 22.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 33.6 (SCH_2Et), 78.7 ($-\text{C}\equiv$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 202 $[\text{M}]^{+}$ (15), 160 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^{+}$ (4), 128 $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^{+}$ (5), 117 $[\text{C}_9\text{H}_9]^{+}$ (3), 111 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{S}]^{+}$ (5), 86 $[\text{Pr}-\text{Pr}]^{+}$ (9), 85 $[\text{C}_6\text{H}_{13}]^{+}$ (9), 84 $[\text{C}_6\text{H}_{12}]^{+}$ (3), 77 $[\text{C}_3\text{H}_9\text{S}]^{+}$ (2), 71 $[\text{C}_5\text{H}_{11}]^{+}$ (3), 52 $[\text{C}_4\text{H}_4]^{+}$ (4), 51 $[\text{C}_4\text{H}_3]^{+}$ (2). Найдено, %: С, 59.45; Н, 8.86; S, 31.27. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}_2$. Вычислено, %: С, 59.41; Н, 8.91; S, 31.68.

б. К смеси изотиуруниеовой соли **33** 3.0 г (0.011 моль) и бромистого пропила 2.68 г (0.022 моль) при температуре 15-20°C прикапывали раствор 2.45 г (0.044 моль) КОН в 10 мл гидразингидрата. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре 12 ч. Экстрагировали дихлорметаном (3x50 мл), после удаления растворителя получили 2.0 г соединения **27с** (выход 91%). Спектральные характеристики полностью идентичны указанным выше.

1-Фенилсульфанилбутен-1-ин-3 (28а) (идентифицирован в смеси с соединением **29а**). Наибольший выход этого соединения (60%) получен в опыте 4 (табл. 3) из 5.46 г (0.025 моль) Ph_2S_2 , 7.0 г (0.125 моль) КОН, 3.07 г (0.025 моль) дихлорбутина в 30 мл гидразингидрата. Реакционную смесь выдерживали 2.5 ч при 25°C и 2 ч при температуре 30-35°C. При вакуумной разгонке остатка фракция с т.кип. 81-83°C (2 мм рт.ст.) содержала смесь соединений **28а** и **29а** в соотношении ~ 5:1. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3287 ($\text{H}-\text{C}\equiv$), 2091 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.40 д (1H, $\text{HC}\equiv$, $^4J_{\text{HH}}$ 2.3 Гц), 5.54 д. д (1H, $=\text{CH}-\text{C}\equiv$, $^3J_{\text{HH}}$ 9.9 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 2.3 Гц), 6.73 д (1H,

=CH-S , $^3J_{\text{HH}}$ 9.9 Гц), 7.23, 7.27, 7.36 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 79.6 ($-\text{C}\equiv$), 85.1 ($\text{HC}\equiv$), 105.0 (CH=CHS), 127.5 (C_p), 129.2 (C_m), 130.4 (C_o), 134.2 (C_i), 141.1 (=CH-SPh). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 160 $[\text{M}]^{++}$ (30), 159 $[\text{M-H}]^+$ (7), 134 $[\text{C}_8\text{H}_6\text{S}]^{++}$ (5), 128 $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^{++}$ (5), 115 $[\text{C}_9\text{H}_7]^+$ (21), 109 $[\text{PhS}]^+$ (3), 77 $[\text{Ph}]^+$ (3), 65 $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$ (3), 51 $[\text{C}_4\text{H}_3]^+$ (5). Найдено, %: C, 75.15; H, 4.76; S, 19.84. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}$. Вычислено, %: C, 74.95; H, 5.03; S, 20.01.

1-Бензилсульфанилбутен-1-ин-3 (28b) (идентифицирован в смеси с соединениями **27b**, **29b** и **30**). Это соединение получено с выходом 25% (опыт 8, табл. 3) при реакции 5.5 г (0.0223 моль) дибензилдисульфида, 6.26 г (0.112 моль) KOH, 5.49 г (0.0446 моль) дихлорбутина. При попытке подвергнуть полученную смесь вакуумной перегонке наблюдалось интенсивное разложение. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3284 ($\text{H-C}\equiv\text{C}$), 2090 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.35 д (1H, $\text{HC}\equiv$, $^4J_{\text{HH}}$ 2.3 Гц), 3.91 с (2H, SCH_2Ph), 5.40 д. д (1H, $\text{=CH-C}\equiv$, $^3J_{\text{HH}}$ 9.9 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 2.3 Гц), 6.50 д (1H, =CH-S , $^3J_{\text{HH}}$ 9.9 Гц), 7.12–7.32 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 37.4 (SCH_2Ph), 79.0 ($-\text{C}\equiv$), 85.3 ($\text{HC}\equiv$), 104.0 (CH=CHS), 127.1 (C_p), 128.5 (C_m), 128.9 (C_o), 137.5 (C_i), 140.8 (=CHS). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 174 $[\text{M}]^{++}$ (11), 173 $[\text{M-H}]^+$ (10), 91 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^+$ (64), 65 $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$ (10), 51 $[\text{C}_4\text{H}_3]^+$ (5).

1-Пропилсульфанилбутен-1-ин-3 (28с) (идентифицирован в смеси с другими продуктами реакции). Продукт получен с максимальным выходом 15% (опыт 11, табл. 3) с использованием 4.0 г (0.027 моль) дипропилдисульфида, 7.5 г (0.135 моль) KOH, 6.54 г (0.054 моль) дихлорбутина в 33 мл гидразингидрата. Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при 25 °С и 2 ч при 30–35 °С. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3284 ($\text{HC}\equiv$), 2091 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.04 (наложение на сигналы CH_3 -групп других продуктов) м (3H, CH_3), 1.54 м (2H, SCH_2CH_3), 2.82 т (2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.43 с (1H, $\text{HC}\equiv$), 5.50 д (1H, $\text{=CH-C}\equiv$, $^3J_{\text{HH}}$ 9.8 Гц), 6.62 д (1H, =CH-S , $^3J_{\text{HH}}$ 9.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.0 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 23.7 (CH_3CH_2), 35.8 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 89.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 103.4 ($-\text{CH-C}\equiv$), 142.4 (=CHSPr). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 126 $[\text{M}]^{++}$ (22), 111 $[\text{M-CH}_3]^+$ (2), 85 $[\text{C}_4\text{H}_5\text{S}]^+$ (13), 84 $[\text{C}_4\text{H}_4\text{S}]^{++}$ (22), 83 $[\text{C}_4\text{H}_3\text{S}]^{++}$ (17), 58 $[\text{C}_4\text{H}_{10}]^{++}$ (8), 47 $[\text{CH}_3\text{S}]^+$ (3).

4-Фенилсульфанилбутен-1-ин-3 (29a) (охарактеризован в смеси с 1-фенилсульфанилбут-1-ен-3-ином **28a**). Максимальный выход этого продукта 37% (опыт 2, табл. 3) наблюдался при использовании 5.46 г (0.025 моль) дифенилдисульфида, 7.0 г (0.125 моль) KOH и 6.15 г (0.05 моль) дихлорбутина в 30 мл гидразингидрата. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2159 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.46, 5.64 д. д (2H, $\text{CH}_2=\text{}$, $^2J_{\text{HH}} = 2.0$, $^3J_{\text{HH}}^{\text{цис}} = 11.3$, $^3J_{\text{HH}}^{\text{транс}} = 17.5$), 5.93 д. д (1H, $\text{=CH-C}\equiv$, $^3J_{\text{HH}}^{\text{цис}} = 11.3$ Гц, $^3J_{\text{HH}}^{\text{транс}} = 17.5$ Гц), 7.15, 7.22, 7.37 м (5H, SPh). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 76.3 ($\text{S-C}\equiv$), 97.0 ($-\text{C}\equiv\text{C-S}$), 116.7 ($\text{=CH-C}\equiv$), 126.2 (C_m), 126.5 (C_p), 126.7 (=CH_2), 129.2 (C_o), 132.6 (C_i). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 160 $[\text{M}]^{++}$ (12), 159 $[\text{M-H}]^+$ (6), 134 $[\text{C}_8\text{H}_6\text{S}]^{++}$ (5), 128 $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^{++}$ (5), 127 $[\text{C}_{10}\text{H}_7]^+$ (2), 116 $[\text{C}_9\text{H}_8]^{++}$ (6), 115 $[\text{C}_9\text{H}_7]^+$ (12), 109 $[\text{PhS}]^+$ (4), 77 $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ (4), 65 $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$ (2), 51 $[\text{C}_4\text{H}_3]^+$ (9), 50 $[\text{C}_4\text{H}_2]^{++}$ (4).

4-Бензилсульфанилбутен-1-ин-3 (29b) (охарактеризован в смеси с другими продуктами). Максимальный выход этого соединения 9% наблюдался в описанном выше опыте 8 (табл. 3). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2156 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.89 с (2H, SCH_2Ph), 5.33, 5.48 д. д (2H, $\text{CH}_2=$, $^3J_{\text{HH}}^{\text{транс}}$ 17.4 Гц, $^3J_{\text{HH}}^{\text{цис}}$ 11.1 Гц, $^2J_{\text{HH}}$ 2.2 Гц), 5.78 д. д (1H, $=\text{CH}-\text{C}\equiv$, $^3J_{\text{HH}}^{\text{транс}}$ 17.4 Гц, $^3J_{\text{HH}}^{\text{цис}}$ 11.1 Гц), 7.12-7.32 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 40.2 (SCH_2Ph), 79.9 ($\equiv\text{C}-\text{S}$), 94.2 ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{S}$), 116.9 ($=\text{CH}-\text{C}\equiv$), 125.6 ($=\text{CH}_2$), сигналы атомов углерода бензольного кольца находятся в интервале 127.0-137.5 м.д., однозначно их идентифицировать не удалось. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 174 $[\text{M}]^{+}$ (8), 173 $[\text{M}-\text{H}]^{+}$ (14), 141 $[\text{M}-\text{SH}]^{+}$, 91 $[\text{PhCH}_2]^{+}$ (58), 65 $[\text{C}_5\text{H}_5]^{+}$ (7), 51 $[\text{C}_4\text{H}_3]^{+}$ (4).

4-Пропилсульфанилбутен-1-ин-3 (29c) (охарактеризован в смеси с другими продуктами реакции). Это соединение получено с выходом 3% в опыте 11 (табл. 3). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2156 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.04 т (CH_3 , наложение с другими соединениями), 1.81 м (2H, SCH_2CH_3), 2.75 т (2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 5.42 д (1H, *цис*- $\text{CH}_2=$, $^3J_{\text{HH}}$ 11.1 Гц), 5.58 д (1H, *транс*- $\text{CH}_2=$, $^3J_{\text{HH}}$ 17.3 Гц), 5.80 д. д (1H, $=\text{CH}-$, $^3J_{\text{HH}}^{\text{цис}}$ 11.1 Гц, $^3J_{\text{HH}}^{\text{транс}}$ 17.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 12.8 (CH_3), 22.6 (MeCH_2), 37.1 (SCH_2), 89.0, 99.9 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 104.3 ($\text{CH}_2=$), 125.1 ($=\text{CH}-$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 126 $[\text{M}]^{+}$ (23), 111 $[\text{M}-\text{CH}_3]^{+}$ (2), 97 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{S}]^{+}$ (7), 85 $[\text{C}_4\text{H}_5\text{S}]^{+}$ (5), 84 $[\text{C}_4\text{H}_4\text{S}]^{+}$ (14), 83 $[\text{C}_4\text{H}_3\text{S}]^{+}$ (6), 82 $[\text{M}-\text{S}]^{+}$ (9), 81 $[\text{M}-\text{SH}]^{+}$ (5), 58 $[\text{C}_4\text{H}_{10}]^{+}$ (7).

3(5)-Метилпиразол (30) выделен в индивидуальном состоянии. Его спектральные характеристики полностью идентичны данным работы [148].

3.3. Синтез ненасыщенных сераорганических соединений на основе домино-реакций алкандитиолятов с

Реакция 2,3-дихлор-1-пропена с алкандитиолятами. В раствор гидроксида калия (0.27 моль) в 70 мл гидразин-гидрата при 50-60°C вводили 0.054 моль тиокола. Реакционную смесь перемешивали 2-3 ч при 85-90°C, охлаждали до температуры опыта (30, 0 или 60°C) и поддерживая необходимую температуру добавляли по каплям 2,3-дихлорпропен в количестве, отвечающему необходимому соотношению 2:1 (0.054 или 0.108 моль). Реакционную смесь перемешивали при заданной температуре от 3 до 10.5 ч, затем довели до комнатной, добавили 50 мл воды и экстрагировали дихлорметаном (3x50 мл). Экстракты объединяли, сушили безводным MgSO_4 . После удаления растворителя под вакуумом водоструйного насоса получали остаток, который подвергали анализу и разделению с использованием вакуумной перегонки.

5-Метил-2,3-дигидро-1,4-дитиин (35a). Получен с выходом 68% в реакции этандитиолята калия **34a** с дихлорпропеном при 30-35°C (мольное соотношение 1:1, 3 ч) и с

выходом 66% при 60°C (6.5 ч). Т.кип. 93-95°C (10 мм рт.ст.) {Т.кип. 80-82°C (27 мм рт.ст.) [154]}. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3013, 2967, 2919, 2908, 2869, 2844, 2820, 1587 ($\nu_{C=C}$), 1442, 1430, 1415, 1374, 1287, 1252, 1173, 1128, 1100, 1033, 1010, 923, 900, 872, 817, 768, 689, 664, 622, 520, 456. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.90 д (3H, Me, ⁴J 1.2 Гц), 3.07 м, 3.19 м (4H, CH₂CH₂), 5.81 уш.кв (1H, HC=, ⁴J 1.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 25.06 (Me), 25.36 (C-2), 27.94 (C-3), 108.21 (C-6), 124.08 (C-5). Масс-спектр, m/z (I , % от полного ионного тока, характеристика иона): 132 (24) [M]⁺, 117 (5) [M-Me]⁺, 104 (10) [M-C₂H₄]⁺, 99 (3) [M-SH]⁺, 97 (2) [M-H₂S-H]⁺, 86 (3) [M-CH₂S]⁺, 84 (2) [C₄H₂S]⁺, 71 (5) [C₃H₃S]⁺, 64 (2) [S₂]⁺, 59 (18) [C₂H₃S]⁺, 58 (4) [C₂H₂S]⁺, 49 (3) [MeSH₂]⁺. Найдено, %: C 45.36; H 6.18; S 49.00. C₅H₈S₂. Вычислено, %: C 45.41; H 6.10; S 48.49.

6-Метил-2,3-дигидро-4Н-1,5-дитиепин (35b). Получен с выходом 46% в реакции 1,3-пропандитиолята калия **34b** с дихлорпропеном при 30-35°C и мольном соотношении реагентов 1:1 (3 ч) и с выходом 47% при 60°C (8 ч). Т.кип. 65-66°C (2.5 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2997, 2966, 2927, 2908, 2843, 1592, 1568, 1429, 1413, 1373, 1301, 1256, 1156, 1093, 1033, 1011, 978, 937, 910, 867, 815, 771, 746, 689, 660, 607, 459. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.88 д (3H, Me, ⁴J 1.0 Гц), 2.13 квинтет (2H, 3-CH₂, ³J 6.0 Гц), 3.37 т (2H, 2-CH₂, ³J 6.0 Гц), 3.41 т (2H, 4-CH₂, ³J 6.0 Гц), 5.71 уш.кв (1H, HC=, ⁴J 1.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 26.31 (Me), 31.40 (3-C), 31.52 (4-C), 31.70 (2-C), 114.91 (7-C), 131.99 (6-C). Масс-спектр, m/z (I , % от полного ионного тока, характеристика иона): 146 (19) [M]⁺, 131 (1) [M-Me]⁺, 117 (8) [M-C₂H₅]⁺, 113 (2) [M-SH]⁺, 106 (5) [C₃H₆S₂]⁺, 105 (3), 84 (3) [C₄H₄S]⁺, 79 (3) [MeS₂]⁺, 73 (7) [C₃H₅S]⁺, 72 (4), 71 (6), 64 (4) [S₂]⁺, 59 (8) [C₂H₃S]⁺, 49 (7) [MeSH₂]⁺. Найдено, %: C 48.80; H 6.87; S 44.11. C₆H₁₀S₂. Вычислено, %: C 49.27; H 6.89; S 43.84.

1,2-Бис(2-хлор-1-пропен-3-илсульфанил)этан (36a). Получен с выходом 68% в реакции этандитиолята калия **34a** с 2,3-дихлорпропеном при 0°C (9 ч) и мольном соотношении реагентов **34a**: дихлорпропен=1:2. Выходы в других условиях указаны в тексте. Т.кип. 126-127°C (2 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3022, 2954, 2916, 2849, 1627 ($\nu_{C=C}$), 1422, 1410, 1381, 1274, 1237, 1202, 1114, 890, 836, 754, 679, 629, 520. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.72 с (4H, CH₂CH₂), 3.39 с (4H, C(Cl)CH₂), 5.30 с (2H, HC= в цис-положении к Cl), 5.39 с (2H, HC= в транс-положении к Cl). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 30.73 (CH₂CH₂), 39.84 (=C(Cl)CH₂), 114.57 (H₂C=), 138.34 (=CCl). Масс-спектр, m/z (I , % от полного ионного тока, характеристика иона): 244 [M]⁺ (для ³⁷Cl), 242 [M]⁺ (для ³⁵Cl, I суммарно ~1% от полного ионного тока), 209 [M-Cl]⁺ (для ³⁷Cl), 207 [M-Cl]⁺ (для ³⁵Cl, I суммарно ~1.5% от полного ионного тока), 169 (5) [M-75]⁺ (для ³⁷Cl), 167 (11) [M-75]⁺ (для ³⁵Cl), 137 (5) [M-75-S]⁺ (для ³⁷Cl), 135 (13) [M-75-S]⁺ (для ³⁵Cl), 109 (2) [C₃H₄SCl]⁺ (для ³⁷Cl), 107 (6) [C₃H₄SCl]⁺ (для ³⁵Cl), 99 (3) [M-107-HCl]⁺, 85 (6) [99-CH₂]⁺, 77 (1.7) [C₃H₄Cl]⁺ (для

^{37}Cl), 75 (5.3) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}]^+$ (для ^{35}Cl), 57 (1), 59 (2.3), 49 (1.5). Найдено, %: С 39.42; Н 4.88; Cl 28.73; S 25.94. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 39.51; Н 4.97; Cl 29.15; S 26.36.

Фракция, полученная при выделении соединения **36a**, выкипающая при температуре 123-125°C (2 мм рт. ст.), по данным ГЖХ, ЯМР ^1H и хроматомасс-спектрометрии содержала ~ 15% 1-алленилсульфанил-2-(2-хлор-1-пропен-3-ил-сульфанил)этана **37a**. Продукт **37a** в индивидуальном состоянии не выделен. Он охарактеризован совокупностью спектральных методов в смеси с соединением **36a**. ИК спектр соединения **37**, ν , см^{-1} : 1941($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1638, 1627($\text{C}=\text{C}$), остальные полосы соответствуют спектру биссульфида **36a**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.76 м [2H, $\text{CH}_2\text{S}(\text{Cl-пропенил})$], 2.83 м [2H, $\text{CH}_2\text{S}(\text{алленил})$], 3.39 с (2H, $\text{SCH}_2\text{-CCl=}$), 5.02 д (2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$, 4J 6.4 Гц), 5.31 с, 5.40 с (2H, $\text{CH}_2=\text{CCl-}$), 5.74 т (1H, $-\text{CH}=\text{C}=\text{C}$, 4J 6.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.92 [$\text{CH}_2\text{S}(\text{пропенил})$], 31.73 [$\text{CH}_2\text{S}(\text{алленил})$], 39.85 ($\text{SCH}_2\text{-CCl=}$), 80.83 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 86.52 ($-\text{CH}=\text{C}=\text{C}$), 114.48 ($\text{CH}_2=\text{CCl-}$), 140.24 ($\text{CH}_2=\text{CCl-}$), 205.66 ($=\text{C}=\text{C}$). Масс-спектр, m/z (I , % от полного ионного тока, характеристика иона): 208 $[\text{M}]^{+}$ (для ^{37}Cl), 206 $[\text{M}]^{+}$ (для ^{35}Cl , суммарная интенсивность меньше 1%), 180 $[\text{M}-28]^{+}$ (для ^{37}Cl), 178 $[\text{M}-28]^{+}$ (для ^{35}Cl), 171 (2) $[\text{M}-\text{Cl}]^{+}$, 145 (3) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}]^{+}$, 143 (4) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}]^{+}$, 137 (2.5) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_3\text{S}]^{+}$ (для ^{37}Cl), 135 (7) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_3\text{S}]^{+}$ (для ^{35}Cl), 131 (25) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}]^{+}$, 103 (8) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^{+}$, 99 (4) $[\text{C}_5\text{H}_7\text{S}]^{+}$, 85 (4) $[\text{C}_5\text{H}_7\text{S}]^{+}$, 71 (7) $[\text{C}_3\text{H}_3\text{S}]^{+}$, 65 (3) $[\text{HS}]^{+}$, 59 (6) $[\text{C}_2\text{H}_3\text{S}]^{+}$.

1,3-Бис(2-хлор-1-пропен-3-илсульфанил)пропан (36b). Этот продукт получен с выходом 48% в реакции пропандитиолята калия **34b** с дихлорпропеном при 0°C (10 ч) и мольном соотношении реагентов **34b**:дихлорпропен=1:2. Т.кип. 142-143°C (2 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1627($\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.85 квинтет (2H, CCH_2C , 3J 7.1 Гц), 2.61 т (4H, SCH_2CC , 3J 7.1 Гц), 3.35 с (4H, $\text{SCH}_2\text{CCl=}$), 5.28 с, 5.36 с (4H, $\text{H}_2\text{C=}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 28.29 (CCH_2C), 30.17 (SCH_2CC), 39.75 ($\text{SCH}_2\text{CCl=}$), 114.29 ($\text{H}_2\text{C=}$), 138.48 ($-\text{CCl=}$). Масс-спектр: молекулярный ион с m/z 256 (для ^{35}Cl) имеет очень малую интенсивность. Максимальные пики, m/z : 183 $[\text{M}-75]^{+}$ (для ^{37}Cl) и 181 $[\text{M}-75]^{+}$ (для ^{35}Cl). Найдено, %: С 42.02; Н 5.59; Cl 27.28; S 24.90. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 42.02; Н 5.49; Cl 27.56; S 24.93.

Фракция с т.кип. 135-140°C (2 мм рт. ст.) по данным ГЖХ, ЯМР ^1H и хроматомасс-спектрометрии содержит около 10% 1-алленилсульфанил-3-(2-хлор-1-пропен-3-илсульфанил)пропан **37b**. В индивидуальном состоянии продукт **37b** не выделен. ИК спектр соединения **37b**, ν , см^{-1} : 1941($\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{C}}$). Масс-спектр, m/z : 220 $[\text{M}]^{+}$ (для ^{35}Cl), 185 $[\text{M}-\text{Cl}]^{+}$, 145 $[\text{M}-75]^{+}$.

1,4-Бис(2-хлор-1-пропен-3-илсульфанил)бутан (36c) образуется с выходом ~15% при 60°C (9 ч) и с выходом 32% при 0°C (10.5 ч). Т.кип. 158-160°C (2.5 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1627 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.68 м (4H, SCH_2CH_2), 2.51 т (4H, SCH_2CH_2 , 3J 6.5 Гц), 3.34

с (4H, SCH₂CCl=), 5.27, 5.35 с (4H, H₂C=). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 27.79 (SCH₂CH₂), 30.81 (SCH₂CH₂), 39.63 (SCH₂CCl=), 114.06 (H₂C=), 138.51 (-CCl=). Масс-спектр: молекулярный ион с *m/z* 270 (для ³⁵Cl) имеет очень низкую интенсивность. Максимальные пики, *m/z* 197, 195 [M-75]⁺ (соответственно для ³⁷Cl и ³⁵Cl), 120 [C₄H₈S₂]⁺, 119 [C₄H₇S₂]⁺, 87 [C₄H₇S]⁺, 85 [C₄H₅S]⁺, 75 [C₃H₄Cl]⁺. Найдено, %: С 44.20; Н 5.97; Cl 25.87; S 23.35. C₁₀H₁₆Cl₂S₂. Вычислено, %: С 44.27; Н 5.94; Cl 26.14; S 23.64.

1,5-Бис(2-хлор-1-пропен-3-илсульфанил)пентан (36d), 1-алленилсульфанил-4-(2-хлор-1-пропен-3-илсульфанил)бутан (37с) и 1-алленилсульфанил-5-(2-хлор-1-пропен-3-илсульфанил)пентан (37d) идентифицированы в смеси продуктов методом хроматомасс-спектрометрии.

Соединение **36d**, выход ~35%, [M]⁺ 284, ν_(C=C) 1627 см⁻¹. Соединение **37с**, выход ~10%, [M]⁺ 234 (для ³⁵Cl), ν_(C=C) 1941 см⁻¹. Соединение **37d**, выход ~30%, [M]⁺ 248 (для ³⁵Cl), ν_(C=C) 1941 см⁻¹.

Бис(2-хлор-1-пропен-3-ил)сульфид (14) выделен из реакционной смеси, полученной при реакции поли(метилендисульфида) с дихлорпропеном в системе гидразин-гидрат-КОН при 0°C (10.5 ч), выход 52%. Т.кип. 78-79°C (4 мм рт.ст.). Спектральные характеристики полностью соответствуют данным работы [102].

Бис(2-хлор-1-пропен-3-илсульфанил)метан (38). Получен с выходом 5%. Т.кип. 82-84°C (4 мм рт.ст.). ИК спектр ν, см⁻¹: 1627(C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.49 с (4H, SCH₂CCl=), 3.63 с (2H, SCH₂S), 5.31 с, 5.36 с (2H, H₂C=). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 33.12 (SCH₂S), 37.75 (SCH₂CCl), 115.32 (H₂C=), 137.27 (=CCl-). Масс-спектр, *m/z* (*I*, % от полного ионного тока, характеристика иона): 228 [M]⁺ (для ³⁵Cl) имеет очень малую интенсивность, 195 (2) [M-Cl]⁺ (для ³⁷Cl), 193 (6) [M-Cl]⁺ (для ³⁵Cl), 155 (2) [M-75]⁺ (для ³⁷Cl), 153 (5) [M-75]⁺ (для ³⁵Cl), 147 (3), 123 (1), 122 (2), 121 (5), 120 (6), 119 (2), 118 (1), 117 (5), 109 (1), 107 (3), 91 (2), 89 (4), 86 (2), 85 [C₄H₅S]⁺ (16), 77 (3), 75 (7) [C₃H₄Cl]⁺, 73 (1), 71 (2), 49 (3), 47 (2), 46 (3). Найдено, %: С 36.35; Н 4.36; Cl 31.12; S 27.99. C₇H₁₀Cl₂S₂. Вычислено, %: С 36.68; Н 4.37; Cl 31.00; S 27.95. *M* 229.18.

2-Пропилиден-1,3-дитиолан (39). К раствору 12.2 г (0.217 моль) КОН в 54 мл гидразингидрата прибавляли 2.0 г (0.0217 моль) тиокола, полученный раствор перемешивали 2 ч при температуре 80–85°C, охлаждали до 25°C и добавляли по каплям 2.4 г (0.0217 моль) 1,3-дихлорпропена. Смесь перемешивали при температуре 25°C 2.5 ч, затем 2 ч при температуре 30–35°C. При комнатной температуре экстрагировали диэтиловым эфиром (3x50 мл), экстракт промывали водой, сушили MgSO₄. После удаления растворителя получено 1.75 г остатка, который представлял собой по данным ЯМР ¹H и хроматомасс-спектрометрии продукт **39**. Т.кип. 73°C (2 мм рт.ст.) (с разложением). ИК спектр (тонкий слой), ν, см⁻¹: 1605 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.75 д (3H, CH₃, ³J 6.8 Гц), фрагмент SCH₂CH₂S представляет

четырёхспиновую систему ядер AA'BB' (ср. [153]) и резонирует в виде двух мультиплетов при 3.29 и 3.37 м.д., 5.54 кв (1H, CH=, 3J 6.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 17.96 (CH₃), 37.10 (CH₂), 37.76 (CH₂), 111.10 (=CH), 135.71 (=C). Масс-спектр: m/z 132 $[M]^+$. Найдено, %: C 45.42; H 5.91. C₅H₈S₂. Вычислено, %: C 45.41; H 6.10.

1,10-Дихлор-4,7-дитиадека-1,9-диен (40). Получен с выходом 57% при температуре реакции -3÷3°C (9 ч, соотношение **40**–KOH 1:5). Т.кип. 133–135°C (2 мм рт.ст.). Смесь трех изомеров: Z, Z-, Z, E- и E, E-. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1623 (C=C). В спектре ЯМР ^1H однозначно разнести сигналы для трех изомеров не представилось возможным. Приводятся наблюдаемые сигналы, δ , м.д.: 2.64 с, 2.67 с, 2.70 с (4H, SCH₂CH₂S), 3.15 д (2H, SCH₂C=C, 3J 7.6 Гц, E-фрагмент), 3.34 д (2H, SCH₂C=C, 3J 7.6 Гц, Z-фрагмент), 5.90 м (2H, =CH–CH₂), 6.08 м, 6.17 м (2H, ClCH= E- и Z-фрагменты). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 27.33, 27.37, 30.54, 30.63, 30.74, 31.68, 31.72 (CH₂), 119.38, 119.43, 119.95, 119.99 (=CH–CH₂), 127.95, 129.52, 129.60 (ClCH=). На хроматограмме в хроматомасс-спектрометре проявляются 3 сигнала с 242 $[M]^+$ (для ^{35}Cl). Найдено, %: C 39.48; H 4.80; Cl 30.06; S 26.04. C₈H₁₂Cl₂S₂. Вычислено, %: C 39.51; H 4.97; Cl 29.15; S 26.36.

Бис(1-хлорпроп-1-ен-3-ил)сульфид (1) получен с выходом 8% в виде смеси изомеров Z-Z, Z-E и E-E в соотношении 0.9:1.0:0.3. Т.кип. смеси 73–93°C (2 мм рт.ст.). Спектральные характеристики приведены в работе [103].

3.4. Синтез алкенилсульфидов на основе изотиуруриновых солей

3.4.1. Синтез 2-(алкенилсульфанил)пиримидинов

Аллилизотиуруриный бромид (41a). Смесь 12.10 г (0.10 моль) аллилбромида, 7.61 г (0.10 моль) тиомочевины и 60 мл этанола кипятили 20 ч. После охлаждения реакционную массу смешивали с 60 мл диэтилового эфира, выпавший осадок отфильтровывали, промывали эфиром и сушили в вакууме. Выход 19.17 г (97%), т. пл. 74–76°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3307, 3254 (NH), 1639 (C=C), 681(C–S). Спектр ЯМР ^1H (D₂O), δ , м.д.: 3.83 д.д (2H, CH₂S, 3J 6.5, 4J 1.1 Гц), 5.32 м (1H, =CH₂, $^3J_{\text{цис}}$ 10.2, 2J 1.1, 4J 1.1 Гц), 5.43 м (1H, =CH₂, $^3J_{\text{транс}}$ 17.1, 2J 1.1, 4J 1.1 Гц), 5.94 м (1H, =CH-, 3J 6.5, $^3J_{\text{цис}}$ 10.2, $^3J_{\text{транс}}$ 17.1 Гц), 8.44 уш.с (NH₂). Спектр ЯМР ^{13}C (D₂O), δ , м.д.: 33.1 (SCH₂), 119.9 (CH₂=), 131.6 (CH=), 169.3 (SCN). Найдено, %: C 24.57; H 4.61; Br 40.62; N 14.19; S 16.75. C₄H₉BrN₂S. Вычислено, %: C 24.38; H 4.60; Br 40.54; N 14.21; S 16.27.

(2-Хлорпроп-2-ен-1-ил)изотиуруриный хлорид (41b). Смесь 22.19 г (0.20 моль) 2,3-дихлорпроп-1-ена и 15.22 г (0.20 моль) тиомочевины в 120 мл этанола кипятили 17 ч. Реакционную массу обрабатывали аналогично предыдущему. Выход 33.60 г (90%), т. пл. 135–137°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3274, 3187 (N–H), 1656 (C=C), 721 (C–Cl), 629 (C–S). Спектр

ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 4.45 с (2H, SCH_2), 5.46 д (1H, $=\text{CH}$, 2J 1.3 Гц), 5.81 д (1H, $=\text{CH}$, 2J 1.3 Гц), 9.41 уш.с (2H, NH_2), 9.54 уш.с (2H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 37.9 (CH_2S), 118.1 ($=\text{CH}_2$), 135.6 ($=\text{CCl}$), 168.6 (SCN). Найдено, %: С 25.61; Н 4.27; Cl 37.86; N 15.07; S 17.24. $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 25.68; Н 4.31; Cl 37.90; N 14.97; S 17.14.

(2Z) и (2E)-(3-Хлорбут-2-ен-1-ил)изотиуроний хлориды (41с). Смесь 6.25 г (0.05 моль) 1,3-дихлор-2-бутена, 3.85 г (0.50 моль) тиомочевины и 30 мл этанола кипятили 9.5 ч. Далее реакцию массу обрабатывали, как при получении соединения **41а**. Выход 8.28 г (82%), т. пл. 121-122°C. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3206 (N–H), 1656 (C=C), 716 (C–Cl), 700 (C–S). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.14 с (3H, CH_3 , Z-изомер), 2.16 д (3H, CH_3 , E-изомер), 3.97 д (2H, CH_2S , Z-изомер, 3J 7.5 Гц), 4.03 д (2H, CH_2S , E-изомер, 3J 7.5 Гц), 5.87 т (1H, $=\text{CH}$, Z-изомер, 3J 7.5 Гц), 5.72 т (1H, $=\text{CH}$, E-изомер, 3J 7.5 Гц), 9.39 уш.с (4H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 25.8 (CH_3 , Z-изомер), 29.0 (CH_2S , Z-изомер), 119.2 ($=\text{CH}$ -, Z-изомер), 135.9 ($=\text{CCl}$, Z-изомер), 169.7 (SCN, Z-изомер). Найдено, %: С 30.07; Н 5.10; Cl 35.00; N 14.06; S 16.41. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 29.86; Н 5.01; Cl 35.26; N 13.93; S 15.94.

(2Z)- и (2E)-(3-Хлорпроп-2-ен-1-ил)изотиуроний хлорид (3). Смесь 5.55 г (0.05 моль) 1,3-дихлорпроп-1-ена, 3.85 г (0.05 моль) тиомочевины в 30 мл этанола кипятили 12 ч. При смешивании охлажденной реакционной массы с 50 мл диэтилового эфира соединение **3**, представляющее собой смесь E- и Z-изомеров, выпадало в виде желтого маслообразного вещества, которое отделяли декантацией и сушили в вакууме. Выход 8.51 г (91%). ИК спектр (микрослой), ν , см^{-1} : 3289, 3192 (N–H), 1649 (C=C), 707 (C–Cl), 675 (C–S). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д., Z-изомер.: 4.07 д (2H, CH_2S , 3J 7.7 Гц), 6.12 д. т (1H, $=\text{CH}$, 3J 7.0, 3J 7.7 Гц), 6.61 д (1H, $=\text{CHCl}$, 3J 7.0 Гц), 9.40 уш. с (4H, NH_2); E-изомер: 4.05 д (2H, CH_2S , 3J 7.7 Гц), 6.03 д. т (1H, $=\text{CH}$, 3J 13.2 Гц, 3J 7.7 Гц), 6.73 д (1H, $=\text{CHCl}$, 3J 13.2 Гц), 9.40 уш.с (4H, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д., Z-изомер.: 30.6 (CH_2S), 122.8 ($=\text{CHCl}$), 128.1 ($=\text{CH}$), 169.3 (SCN); E-изомер: 27.6 (CH_2S), 124.1 ($=\text{CHCl}$), 125.4 ($=\text{CH}$), 169.8 (SCN). Найдено, %: С 25.66; Н 4.17; Cl 32.31; N 15.01; S 17.18. $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 25.68; Н 4.31; Cl 37.90; N 14.97; S 17.14.

4,6-Диметил-2-(проп-2-ен-1-илсульфанил)пиримидин (42а). Смесь 2.50 г (0.013 моль) соли **41а**, 2.08 г (0.025 моль) ацетата натрия и 2.54 г (0.025 моль) ацетилацетона в 20 мл ледяной уксусной кислоты кипятили 14 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь отфильтровывали, осадок на фильтре промывали ледяной уксусной кислотой. От фильтрата отгоняли уксусную кислоту в вакууме (40 мм. рт. ст.), темно-коричневый остаток растворяли в воде, продукт реакции экстрагировали CH_2Cl_2 (3x20 мл), экстракт сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель в вакууме. Остаток, по данным физико-химических методов, представлял собой чистое вещество. Выход 1.89 г (83%). Светло-желтая жидкость, т.кип. 114-115°C (2 мм рт.ст.). ИК спектр (микрослой), ν , см^{-1} : 3082-3057, 3008-2923 (C–H), 1582 (C=C).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.37 с (6H, CH_3), 3.80 д (2H, SCH_2 , 3J 6.7 Гц), 5.07 д. д (1H, $=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{цис}}$ 10.4, 2J 1.3 Гц), 5.28 д. д (1H, $=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{транс}}$ 17.0, 2J 1.3 Гц), 5.96 м (1H, $=\text{CH}-$, $^3J_{\text{цис}}$ 10.4, $^3J_{\text{транс}}$ 17.0, 3J 6.7 Гц), 6.66 с (1H, CH-5). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 23.7 (CH_3), 33.6 ($=\text{CH}_2$), 115.5 ($=\text{CH}-$), 133.9 (CH-5), 166.8 (C-4, C-6), 170.6 (C-2). Масс-спектр, m/z : 180 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 59.88; H 6.72; N 15.60; S 17.68. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 59.96; H 6.71; N 15.54; S 17.79.

4,6-Диметил-2-[(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)сульфанил]пиримидин (42b) синтезирован аналогично из 2.50 г (0.013 моль) соединения **41b** и 2.67 г (0.027 моль) ацетилацетона. Выход 2.53 г (88%). Светло-желтая жидкость, т.кип. 117-120°C (2 мм рт.ст.). ИК спектр (микрослой), ν , см^{-1} : 3055, 2959-2852 (C-H), 1583, 1536 (C=C), 765 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.37 с (6H, CH_3), 4.08 с (2H, CH_2S), 5.24 с и 5.54 с (2H, $=\text{CH}_2$), 6.69 с (1H, CH-5). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 23.7 (CH_3), 38.1 (CH_2S), 114.4 ($=\text{CH}_2$), 115.9 (C^5), 138.2 ($=\text{CCl}$), 167.1 (C^4 , C^6), 169.5 (C^2). Масс-спектр, m/z : 215 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 50.38; H 5.11; Cl 16.72; N 13.21; S 14.53. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 50.34; H 5.16; Cl 16.51; N 13.05; S 14.93.

4,6-Диметил-2-[(2Z) и (2E)-3-хлорбут-2-ен-1-ил]сульфанил}пиримидин (42c). Смесь изомеров. Синтезирован аналогично из 2.50 г (0.012 моль) соединения **41c** и 2.49 г (0.025 моль) ацетилацетона. Выход 2.48 г (87%). Светло-желтая жидкость, т.кип. 128-129°C (2 мм рт.ст.). ИК спектр (микрослой), ν , см^{-1} : 2921 (C-H), 1582, 1536 (C=C), 765 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.09 с (E), 2.18 с (Z) (3H, $\text{CH}_3\text{CCl}=\text{}$), 2.38 с (6H, CH_3), 3.77 д, 3.89 д (2H, SCH_2 E-изомер, 3J 8.1 Гц; SCH_2 , Z-изомер, 3J 7.2 Гц), 5.74 т, 5.85 т (1H, $=\text{CH}-$, Z-изомер, 3J 7.2 Гц; $=\text{CH}-$, E-изомер, 3J 8.1 Гц), 6.67 с (Z), 6.68 с (E) (1H, CH⁵). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 23.8 (CH_3), 26.1 ($\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{}$), 29.0 (CH_2S , E-изомер), 29.1 (CH_2S , Z-изомер), 115.6 (C^5), 115.8 (C^5 , E-изомер), 121.9 ($=\text{CH}-$, Z-изомер), 123.5 ($=\text{CH}-$, E-изомер), 132.8 ($-\text{CCl}=\text{}$), 167.0 (C^4 , C^6), 170.8 (C^2). Масс-спектр, m/z : 228 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 52.60; H 5.88; Cl 15.36; N 12.22; S 13.92. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 52.51; H 5.73; Cl 15.50; N 12.25; S 14.02.

4,6-Диметил-2-[(2E)- и (2Z)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]сульфанил}пиримидин (42d). Смесь изомеров синтезирована аналогично соединению **42a** из 2.53 г (0.014 моль) соли **3** и 2.70 г (0.027 моль) ацетилацетона. Выход 2.32 г (81%). Светло-желтая жидкость, т.кип. 122-123°C (2 мм рт. ст.). ИК спектр (микрослой), ν , см^{-1} : 3063, 2960-2924 (C-H), 1583, 1536 (C=C), 765 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.38 с (6H, CH_3), 3.77 д, 3.94 д (2H, CH_2S , Z-изомер, 3J 7.6 Гц; CH_2S , E-изомер, 3J 6.9 Гц), 6.05 д. т, 6.07 д. т (1H, $=\text{CH}-$, E-изомер, 3J 6.9, 3J 13.2 Гц; $=\text{CH}-$, Z-изомер, 3J 7.6, 3J 7.2 Гц), 6.10 д, 6.24 д (1H, $\text{ClCH}=\text{}$, E-изомер, 3J 13.2 Гц, $\text{ClCH}=\text{}$, Z-изомер, 3J 7.2 Гц), 6.68 с, 6.69 с (1H, C^5H , E-изомер, C^5H , Z-изомер). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 23.7 (CH_3), 27.1 (CH_2S , E-изомер), 30.6 (CH_2S , Z-изомер), 115.6 ($=\text{CH}-$, E-изомер), 115.8 ($=\text{CH}-$, Z-изомер), 120.1 ($\text{ClCH}=\text{}$, E-изомер), 120.4 ($\text{ClCH}=\text{}$, Z-изомер), 127.9 (C^5H , E-изомер), 129.2 (C^5H ,

Z-изомер), 166.9 (C⁴, C⁶), 169.7 (C², Z-изомер), 170.2 (C², E-изомер). Масс-спектр, m/z : 214 [M]⁺. Найдено, %: C 50.33; H 5.28; Cl 15.97; N 13.00; S 14.88. C₉H₁₁ClN₂S. Вычислено, %: C 50.34; H 5.16; Cl 16.51; N 13.05; S 14.93.

2-(Проп-2-ен-1-илсульфанил)-4-(тиофен-2-ил)-6-(трифторметил)пиримидин (43a) получали аналогично соединению **42a** из 2.50 г (0.013 моль) проп-2-ен-1-илизотиуроний бромида **41a** и 2.82 г (0.013 моль) 1,3-дикетона. Выход 2.93 г (77%), т.пл. 38-40°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3085, 2953-2851 (C–H), 1663, 1583, 1531 (C=C), 1432, 1404, 1388 (C–F). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 3.84 д. т (2H, CH₂S, ³J 7.0, ⁴J = 1.1 Гц), 5.13 д. д. т (1H, =CH₂, ³J_{цис} 10, ²J 1.1, ⁴J 1.1 Гц), 5.36 д. д. т (1H, =CH₂, ³J_{транс} 17, ²J 1.1, ⁴J 1.1 Гц), 5.98 д. д. т (1H, =CH-, ³J_{транс} 17.0, ³J_{цис} 10.0, ³J 7.0 Гц), 7.13 д. д (1H, H⁴, ³J 5.0, ²J 3.8 Гц), 7.55 д (1H, H⁵, ³J 5.0 Гц), 7.78 д (1H, H³, ³J 3.8 Гц), 7.42 с (1H, H⁵). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 34.0 (CH₂S), 105.9 (C⁵), 118.2 (=CH₂), 120.4 к (CF₃, ¹J_{C-F} 275.7 Гц), 128.7 (C⁴_{тиенил}), 129.1 (C³_{тиенил}), 131.9 (=CH-), 133.0 (C⁵_{тиенил}), 141.0 (C²_{тиенил}), 156.2 к (C⁶, ²J_{C-F} 36.0 Гц), 161.1 (C⁴), 173.3 (C²). Масс-спектр, m/z : 302 [M]⁺. Найдено, %: C 47.78; H 3.11; N 9.10; S 21.65. C₁₂H₉F₃N₂S₂. Вычислено, %: C 47.67; H 3.00; N 9.27; S 21.21.

4-(Тиен-2-ил)-6-(трифторметил)-2-[(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)сульфанил]пиримидин (43b) получали аналогично соединению **42a** из 2.00 г (0.011 моль) изотиурониевой соли **41b** и 2.38 г (0.011 моль) 1,3-дикетона. Выход 2.62 г (57%), т.пл. 91-93°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3094, 2994- 2918 (C–H), 1665, 1592, 1531 (C=C), 1143,1127 (C–F), 728 (C–Cl). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 4.12 с (2H, CH₂S), 5.30 д (1H, =CH₂, ²J 1.0 Гц), 5.63 д (1H, =CH₂, ²J 1.0 Гц), 7.17 д. д (1H, H⁴_{тиенил}, ³J 5.0, ³J 3.8 Гц), 7.47 с (1H, H⁵), 7.60 д (1H, H⁵_{тиенил}, ³J 5.0 Гц), 7.82 д (1H, H³_{тиенил}, ³J 3.8). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 38.6 (CH₂S), 106.4 к (C⁵, ³J_{C-F} 2.1 Гц), 115.2 (=CH₂), 120.4 к (CF₃, ¹J_{C-F} 275.5 Гц), 128.8 (C⁴_{тиенил}), 129.4 (C³_{тиенил}), 132.1 (C⁵_{тиенил}), 137.3 (=CCl), 140.8 (C²_{тиенил}), 155.9 к (C⁶, ²J_{C-F} 36.0 Гц), 161.3 (C⁴), 172.3 (C²). Масс-спектр, m/z : 336 [M]⁺. Найдено, %: C 42.93; H 2.27; N 8.31; S 19.13. C₁₂H₈ClF₃N₂S₂. Вычислено, %: C 42.80; H 2.39; N 8.32; S 19.04.

4-(Тиен-2-ил)-6-(трифторметил)-2-[(2Z) и (2E)-3-хлорбут-2-ен-1-ил]сульфанил}пиримидин (43c) получали аналогично из 1.50 г (0.007 моль) изотиурониевой соли **41c** и 1.66 г (0.007 моль) 1,3-дикетона. Выход 2.14 г (82%), т.пл. 84-85°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3110-3046, 2983-2850 (C–H), 1660,1590, 1529 (C=C), 1180, 1146, 1125 (C–F), 719 (C–Cl). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д., Z-изомер: 2.12 с (3H, CH₃), 3.95 д (2H, CH₂S, ³J 7.1 Гц), 5.83 т (2H, =CH-, ³J 7.1 Гц), 7.17 д. д (1H, H⁴_{тиенил}, ³J 4.8 Гц, ³J 3.3 Гц), 7.45 с (1H, H⁵), 7.58 д (1H, H⁵_{тиенил}, ³J 4.8 Гц), 7.82 д (1H, H³_{тиенил}, ³J 3.3 Гц). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д., E-изомер: 2.18 с (3H, CH₃), 3.80 д (2H, CH₂S, ³J 7.1 Гц), 5.90 т (2H, =CH-, ³J 7.1 Гц), 7.17 д. д (1H, H⁴_{тиенил}, ³J 4.8

Гц, 3J 3.3 Гц), 7.45 с (1H, H⁵), 7.58 д (1H, H⁵_{тиенил}, 3J 4.8 Гц), 7.82 д (1H, H³_{тиенил}, 3J 3.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м.д., Z-изомер: 26.2 (CH₃), 29.6 (CH₂S), 106.1 к (C⁵, $^3J_{\text{C-F}}$ 2.7 Гц), 120.5 к (CF₃, $^1J_{\text{C-F}}$ 275.7 Гц), 121.1 (=CH-), 128.8 (C⁴_{тиенил}), 129.3 (C³_{тиенил}), 132.0 (C⁵_{тиенил}), 134.1 (Cl-C=), 141.1 (C²_{тиенил}), 156.23 к (C⁶, $^2J_{\text{C-F}}$ 36.0 Гц), 161.23 (C⁴), 173.71 (C²). Масс-спектр, m/z : 350 [M]⁺. Найдено, %: С 44.67; Н 2.79; N 7.98; S 18.46. C₁₃H₁₀ClF₃N₂S₂. Вычислено, %: С 44.51; Н 2.87; N 7.99; S 18.28.

4-(Тиофен-2-ил)-6-(трифторметил)-2-[(2E) и (2Z)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]сульфанил}пиримидин (43d) получали аналогично из 2.00 г (0.011 моль) изотиуруниевой соли **3** и 2.38 г (0.011 моль) 1,3-дикетона. Выход 2.10 г (58%), т.пл. 79°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3086-2938 (C-H), 1627, 1581, 1538 (C=C), 1182, 1147, 1116 (C-F), 725 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м.д.: 3.83 д (2H, CH₂S, Z-изомер, 3J 7.7 Гц), 4.00 д (2H, CH₂S, E-изомер, 3J 6.5 Гц), 6.07 д. т (1H, =CH-, E-изомер, 3J 6.5 Гц, 3J 13.2 Гц), 6.15 д. т (1H, =CH-, Z-изомер, 3J 7.1 Гц, 3J 7.7 Гц), 6.18 д (1H, ClCH=, Z-изомер, 3J 7.1 Гц), 6.37 д (1H, ClCH=, E-изомер, 3J 13.2 Гц), 7.17 д. д (1H, H⁴_{тиенил}, Z-изомер, 3J 2.1, 3J 3.8 Гц), 7.18 д. д (1H, H⁴_{тиенил}, E-изомер, 3J 2.1, 3J 3.8 Гц), 7.47 с (1H, C⁵, Z-изомер), 7.48 с (1H, C⁵, E-изомер), 7.59 д (1H, H⁵_{тиенил}, Z-изомер, 3J 3.8 Гц), 7.60 д (1H, H⁵_{тиенил}, E-изомер, 3J 3.8 Гц), 7.82 д (1H, H³_{тиенил}, Z-изомер, 3J 2.1 Гц), 7.83 д (1H, H³_{тиенил}, E-изомер, 3J 2.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м.д.: 27.5 (SCH₂, E-изомер), 31.1 (SCH₂, Z-изомер), 106.1 к (C⁵, Z-изомер, $^3J_{\text{C-F}}$ 2.2 Гц), 106.3 к (C⁵, E-изомер, $^3J_{\text{C-F}}$ 2.2 Гц), 120.4 к (CF₃, $^1J_{\text{C-F}}$ 257.4 Гц), 121.3 (ClCH=, Z-изомер), 121.6 (ClCH=, E-изомер), 127.1 (=CH-, Z-изомер), 128.3 (=CH-, E-изомер), 128.8 (C⁴_{тиенил}, Z-изомер), 128.8 (C⁴_{тиенил}, E-изомер), 129.3 (C³_{тиенил}, Z-изомер), 129.3 (C³_{тиенил}, E-изомер), 132.1 (C⁵_{тиенил}, Z-изомер), 132.1 (C⁵_{тиенил}, E-изомер), 140.8 (C²_{тиенил}, E-изомер), 140.9 (C²_{тиенил}, Z-изомер), 156.1 к (C⁶, E-изомер, $^2J_{\text{C-F}}$ 36.2 Гц), 156.2 к (C⁶, Z-изомер, $^2J_{\text{C-F}}$ 36.2 Гц), 161.2 (C⁴, Z-изомер), 161.3 (C⁴, E-изомер), 173.3 (C², Z-изомер), 172.6 (C², E-изомер). Масс-спектр, m/z : 336 [M]⁺. Найдено, %: С 42.95; Н 2.28; N 8.11; S 18.94. C₁₁H₈ClF₃N₂S₂. Вычислено, %: С 42.80; Н 2.39; N 8.32; S 19.04.

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

Общая методика синтеза несимметричных сульфидов. К эквимольной смеси 3 г (0.016 моль) изотиуруниевой соли **41b** и 0.016 моль органического галогенида при перемешивании прибавляли по каплям раствор КОН в гидразингидрате (мольное соотношение **41b**:КОН=1:2). Реакционную смесь перемешивали 10.5 ч при 20–25°C. Для обработки к смеси прибавляли воду (30 мл) и экстрагировали 2 раза хлористым метиленом (3×30 мл) и 1 раз эфиром. Экстракты объединяли, сушили MgSO₄. Целевой продукт выделяли из остатка, полученного после удаления растворителя.

2-Хлор-3-(пропилсульфанил)проп-1-ен (44a) получен с выходом 61%, т.кип. 52-54°C (4 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.98 т (3H, CH_3 , 3J 7.3 Гц), 1.60 сек (2H, CCH_2C , 3J 7.3 Гц), 2.48 т (2H, SCH_2Et , 3J 7.3 Гц), 3.34 с (2H, $=\text{CCH}_2\text{S}$), 5.28 д и 5.35 д (2H, $\text{CH}_2=$, 2J 1.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.45 (Me), 22.49 (CH_2Me), 33.64 (SCH_2Et), 39.86 ($=\text{CCH}_2\text{S}$), 114.08 ($=\text{CH}_2$), 138.89 ($=\text{CCl}$). Масс-спектр, m/z (I , % от полного ионного тока), характеристика иона: 152 (5.5) $[M]^+$ (^{37}Cl), 150 (15.2) $[M]^+$ (^{35}Cl), 123 (0.7) $[M-\text{Et}]^+$ (^{37}Cl), 121 (2.2) $[M-\text{Et}]^+$ (^{35}Cl), 110 (1.4) $[M-\text{C}_3\text{H}_6]^+$ (^{37}Cl), 108 (4.1) $[M-\text{C}_3\text{H}_8]^+$ (^{35}Cl), 85 (15.4) $[\text{C}_4\text{H}_5\text{S}]^+$, 75 (9.4) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}]^+$ (^{35}Cl), 74 (23.4) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{S}]^+$, 73 (8.7) $[\text{C}_3\text{H}_3\text{S}]^+$. Найдено, %: С 47.95; Н 7.63; Cl 23.38; S 20.96. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClS}$. Вычислено, %: С 47.83; Н 7.36; Cl 23.53; S 21.28.

2-Хлор-3-(2'-гидроксиэтилсульфанил)проп-1-ен (44b) получен с выходом 87%, т.кип. 92°C (3 мм рт.ст.) {литературные данные: 92-95°C (3 мм рт.ст.) [185]}. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1628 ($\text{C}=\text{C}$), 3369 (ОН), литературные данные [185]: 1635 ($\text{C}=\text{C}$), 3355 (ОН). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.67 уш.с (1H, ОН), 2.72 т (2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 3J 6.1 Гц), 3.39 с (2H, $\text{SCH}_2\text{C}=\text{}$), 3.73 т (2H, OCH_2 , 3J 6.1 Гц), 5.30 уш.с (1H), 5.38 уш.с (1H, $\text{CH}_2=$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 34.32 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 39.61 ($\text{SCH}_2\text{C}=\text{}$), 60.56 (CH_2O), 114.75 ($=\text{CH}_2$), 138.44 ($=\text{CCl}$). Масс-спектр, m/z (I , % от полного ионного тока), характеристика иона: 154 (4.7) $[M]^+$ (^{37}Cl), 152 (13.1) $[M]^+$ (^{35}Cl), 123 (1.3) $[M-\text{CH}_2\text{OH}]^+$ (^{37}Cl), 121 (3.8) $[M-\text{CH}_2\text{OH}]^+$ (^{35}Cl), 109 (1.6) $[M-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$ (^{37}Cl), 108 (4.7) $[M-\text{EtOH}]^+$ (^{37}Cl), 107 (2.4) $[M-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$ (^{35}Cl), 106 (6.6) $[M-\text{EtOH}]^+$ (^{35}Cl), 99 (1.8) $[\text{C}_5\text{H}_7\text{S}]^+$, 85 (12.7) $[\text{C}_4\text{H}_5\text{S}]^+$, 79 (0.8) $[\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}]^+$ (^{37}Cl), 77 (4.5) $[\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}]^+$ (^{35}Cl) и $[\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}]^+$ (^{37}Cl), 76 (2.8) $[\text{C}_3\text{H}_6\text{S}]^+$, 75 (6.6) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}]^+$ (^{35}Cl), 73 (2.7) $[\text{C}_3\text{H}_3\text{S}]^+$, 71 (2.7), 61 (2.0), 59 (2.4), 49 (1.8), 47 (4.6). Найдено, %: С 39.69; Н 5.86; Cl 23.37; S 21.02. $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClOS}$. Вычислено, %: С 39.34; Н 5.91; Cl 23.23; S 21.00.

2-Хлор-3-(2'-хлорэтилсульфанил)проп-1-ен (44c) получен из изотиурониевой соли **41b** и дихлорэтана, взятых в соотношении 1:3. Выход 90%, т.кип. 94-98°C (5 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.86 т (2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 3J 7.0 Гц), 3.41 с (2H, $\text{SCH}_2\text{C}=\text{}$), 3.63 т (2H, CH_2Cl , 3J 7.0 Гц), 5.33 уш. с (1H), 5.39 уш. с (1H, $\text{CH}_2=$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 33.40 (SCH_2CH_2), 40.15 ($\text{SCH}_2\text{C}=\text{}$), 42.81 (CH_2Cl), 115.09 ($\text{CH}_2=$), 138.23 ($=\text{CCl}$). Масс-спектр, m/z (I , % от полного ионного тока), характеристика иона: 174 (1.5), 172 (8.4), 170 (11.5) $[M]^+$ для двух атомов ^{37}Cl и ^{35}Cl), 137 (1.4) $[M-\text{Cl}]^+$ (^{37}Cl), 135 (4.5) $[M-\text{Cl}]^+$ (^{35}Cl), 123 (2.6) $[M-\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ (^{37}Cl), 121 (7.0) $[M-\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ (^{35}Cl), 109 (1.5) $[M-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ (^{37}Cl), 107 (2.0) $[M-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ (^{35}Cl), 96 (2.6) $[\text{C}_2\text{H}_3\text{ClS}]^+$ (^{37}Cl), 94 (6.9) $[\text{C}_2\text{H}_3\text{ClS}]^+$ (^{35}Cl), 85 (13.1) $[\text{C}_4\text{H}_5\text{S}]^+$, 77 (3.0) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}]^+$ (^{37}Cl), 75 (6.8) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}]^+$ (^{35}Cl), 73 (2.8) $[\text{C}_3\text{H}_3\text{S}]^+$, 71 (2.7), 63 (3.0), 49 (1.5), 47 (1.4). Найдено, %: С 35.06; Н 4.56; Cl 41.44; S 18.96. $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 35.10; Н 4.71; Cl 41.45; S 18.74.

Бис(2-хлорпроп-1-ен-3-ил)сульфид (14) получен с выходом 88%, т.кип. 78-79°C (4 мм рт.ст.) {литературные данные: 78-79°C (4 мм рт.ст.) [102]}. Спектральные характеристики

полностью соответствуют литературным [102, 118], а данные элементного анализа совпадают с литературными [102].

2-Хлор-3-(проп-1-ен-3-илсульфанил)проп-1-ен (44d) получен с выходом 64%, т.кип. 49-50°C (4 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.13 д. т (2H, $\text{SCH}_2\text{CH=}$, 3J 7.1 Гц, 4J 0.9 Гц), 3.30 д (2H, $\text{SCH}_2\text{CCl=}$, 4J 0.8 Гц), 5.09 д.д.т (1H, $E\text{-CH=CH-CH}_2$, $J_{\text{транс}}$ 16.9 Гц, 2J 1.5 Гц, 4J 0.9 Гц), 5.13 д.д.т (1H, $Z\text{-CH=CH-CH}_2$, $J_{\text{цис}}$ 9.9 Гц, 2J 1.5 Гц, 4J 0.9 Гц), 5.30 д (1H, $E\text{-CH=CCl}$, 2J 1.3 Гц), 5.33 д.т (1H, $Z\text{-CH=CCl}$, 2J 1.3 Гц, 4J 0.8 Гц), 5.76 д. д. т (1H, $\text{CH}_2\text{CH=CH}$, $J_{\text{транс}}$ 16.9 Гц, $J_{\text{цис}}$ 9.9 Гц, 3J 7.1 Гц). Масс-спектр, m/z (I , % от полного ионного тока), характеристика иона: 148 (следы) $[M]^+$ (^{35}Cl), 113 (30.1) $[M\text{-Cl}]^+$, 106 (2.8) $[\text{C}_3\text{H}_3\text{ClS}]^+$, 85 (3.1), 79 (8.4), 77 (2.8), 75 (4.3) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}]^+$, 73 (10.2) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{S}]^+$, 72 (9.6) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{S}]^+$, 71 (9.6) $[\text{C}_3\text{H}_3\text{S}]^+$, 67 (1.9), 47 (3.7). Найдено, %: С 48.44; Н 6.25; Cl 23.35; S 21.63. $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClS}$. Вычислено, %: С 48.48; Н 6.10; Cl 23.85; S 21.57.

2-Хлор-3-(1-хлорпроп-1-ен-3-илсульфанил)проп-1-ен (44e) получен в виде смеси Z - и E -изомеров в соотношении 1:0.9. Выход 93%, т.кип. 64-65°C (2 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1628, 1636 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: Z -изомер: 3.32 д. д (2H, $\text{SCH}_2\text{CH=}$, 3J 7.4 Гц, 4J 1.3 Гц), 3.34 уш. с (2H, $\text{SCH}_2\text{CCl=}$), 5.31 д (1H, $Z\text{-CH=CClCH}_2$, 2J 1.4 Гц), 5.42 д. т (1H, $E\text{-CH=CClCH}_2$, 2J 1.4 Гц), 5.84 д. т (1H, $\text{SCH}_2\text{CH=CHCl}$, $^3J_{\text{цис}}$ 7.1 Гц, $^3J_{\text{CH-CH}_2}$ 7.4 Гц), 6.16 д.т (1H, $\text{SCH}_2\text{CH=CHCl}$, $^3J_{\text{цис}}$ 7.1 Гц, $^3J_{\text{транс}}$ 13.2 Гц); E -изомер: 3.13 д. д (2H, $\text{SCH}_2\text{CH=CH}$, 3J 7.6 Гц, 4J 1.2 Гц), 3.32 уш. с (2H, $\text{CH}_2\text{CCl=}$), 5.30 д (1H, $Z\text{-CH=C(Cl)-CH}_2$, 2J 1.4 Гц), 5.34 д. т (1H, $E\text{-CH=C(Cl)-CH}_2$, $^2J \sim ^4J$ 1.4 Гц), 5.88 д. т (1H, $\text{CH}_2\text{CH=CH}$, $^3J_{\text{CH-CH}_2}$ 7.6 Гц, $^3J_{\text{транс}}$ 13.2 Гц), 6.07 д.т (1H, $\text{CH}_2\text{CH=CH}$, $^3J_{\text{транс}}$ 13.2 Гц, $^4J_{\text{CH-CH}_2}$ 1.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: Z -изомер: 27.10 ($\text{SCH}_2\text{CH=CH}$), 38.73 ($\text{SCH}_2\text{CCl=}$), 114.31 ($=\text{CH}_2$), 120.30 ($\text{SCH}_2\text{CH=CH}$), 127.57 (ClCH=CH), 138.02 ($=\text{CCl-CH}_2$); E -изомер: 30.74 ($\text{SCH}_2\text{CH=CH}$), 38.12 ($\text{SCH}_2\text{CCl=}$), 114.31 ($\text{CH}_2=$), 119.97 ($\text{SCH}_2\text{-CH=CH}$), 128.84 (ClCH=CH), 138.02 ($=\text{CCl-CH}_2$). Масс-спектр, m/z (I , % от полного ионного тока), характеристика иона: 186 (0.4) $[M]^+$ (^{37}Cl , ^{35}Cl), 184 (2.4) $[M]^+$ (^{37}Cl , ^{35}Cl), 182 (3.5) $[M]^+$ (^{37}Cl , ^{35}Cl), 149 (4.6) $[M\text{-Cl}]^+$ (^{37}Cl), 147 (12.0) $[M\text{-Cl}]^+$ (^{35}Cl), 111 (7.2), 109 (2.8), 108 (5.7), 107 (6.6), 106 (14.0) $[\text{C}_3\text{H}_3\text{ClS}]^+$, 85 (2.0) $[\text{C}_4\text{H}_5\text{S}]^+$, 77 (8.3) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}]^+$ (^{37}Cl), 75 (21.2) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}]^+$ (^{35}Cl), 71 (6.1), 49 (3.3). Найдено, %: С 39.38; Н 4.25; Cl 38.64; S 17.51. $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 39.36; Н 4.40; Cl 38.73; S 17.51.

2-Хлор-3-бензилсульфанилпроп-1-ен (11) получен с выходом 90%, т.кип. 92-95°C (1.5 мм рт.ст.) {литературные данные: 89-92°C (1.5 мм рт.ст.) [118]}. Спектральные характеристики полностью соответствуют литературным [102, 118], а данные элементного анализа совпадают с литературными [118].

2-Хлор-3-карбоксиметилсульфанилпроп-1-ен (44f) получен с выходом 81%, т.кип. 122-123°C (2 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1628, 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 3107 (OH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.26 с (2H, CH_2COOH), 3.54 уш. с (2H, $\text{SCH}_2\text{C}=\text{C}$), 5.35 уш. с и 5.39 уш. с (4H, $\text{CH}_2=$), 11.60 уш. с

(ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 31.61 ($\text{SCH}_2\text{C}=\text{C}$), 39.89 (SCH_2COOH), 115.98 ($\text{CH}_2=$), 136.76 ($=\text{CCl}-$), 176.03 (COOH). Масс-спектр, m/z (I , % от полного ионного тока), характеристика иона: 168 (7.5) $[\text{M}]^{++}$ (^{37}Cl), 166 (20.0) $[\text{M}]^{++}$ (^{35}Cl), 123 (0.7) $[\text{M}-\text{COOH}]^+$ (^{37}Cl), 121 (2.2) $[\text{M}-\text{COOH}]^+$ (^{35}Cl), 109 (8.5) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{ClS}]^+$ (^{37}Cl), 107 (23.5) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{ClS}]^+$ (^{35}Cl), 85 (9.4) $[\text{M}-\text{HCl}-\text{COOH}]^+$, 77 (2.7) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}]^+$ (^{37}Cl), 75 (5.6) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}]^+$ (^{35}Cl), 71 (3.6), 60 (4.8), 57 (1.7), 49 (1.9), 47 (3.6), 46 (4.4). Найдено, %: С 36.12; Н 4.37; Cl 21.06; S 19.55. $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 36.04; Н 4.23; Cl 21.28; S 19.24.

1,2-Бис(2-хлорпроп-1-ен-3-илсульфанил)этан (36a). Соединение **36a** получено из 4.0 г (21.4 ммоль) изотиуруниевой соли **41b**, 1.06 г (10.7 ммоль) 1,2-дихлорэтана и 2.4 г (42.8 ммоль) КОН, растворенных в 10 мл гидразингидрата. После перемешивания в течение 22 ч при температуре 25°C реакционная смесь была обработана как описано выше. Остаток после удаления экстрагента (1.97 г) представлял собой практически чистое соединение **36a** (выход 76%). Спектральные характеристики полностью идентичны данным, представленным в работе [151].

Реакция изотиуруниевой соли (41b) с этилхлорацетатом. Смесь 4.0 г (0.0214 моль) изотиуруниевой соли **41b**, 2.62 г (0.0214 моль) этилхлорацетата после прибавления раствора 2.4 г (0.0428 моль) КОН в 10 мл гидразингидрата перемешивали 16 ч при температуре 25°C. Обработка, проведенная как описано выше, дает 2.16 г (2-хлор-1-пропен-3-илсульфанил)гидразида уксусной кислота **45** (60%). Т.кип. 174-178°C (2 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3312, 3277, 3208 (NH, NH_2), 1661 (C=O), 1628 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.22 с (2H, SCH_2CO), 3.45 с (2H, $\text{SCH}_2\text{C}=\text{C}$), 4.09 уш. с (2H, NH_2), 5.33 уш. с (1H, Z-CH=CCl), 5.40 уш. с (1H, E-CH=CCl), 8.49 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 32.55 ($\text{SCH}_2\text{C}=\text{C}$), 40.25 (SCH_2CO), 115.73 ($\text{CH}_2=$), 169.32 (CONH). Масс-спектр, m/z (I , % от полного ионного тока), характеристика иона: 181 (0.3) $[\text{M}-\text{H}]^+$ (^{37}Cl), 179 (0.5) $[\text{M}-\text{H}]^+$ (^{35}Cl), 168 (2.8) $[\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{SCH}_2\text{CON}^+\text{H}_3]$ (^{37}Cl), 166 (7.4) $[\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{SCH}_2\text{CON}^+\text{H}_3]$ (^{35}Cl), 151 (6.0) $[\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{SCH}_2\text{C}\equiv\text{O}^+]$ (^{37}Cl), 149 (8.3) $[\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{SCH}_2\text{C}\equiv\text{O}^+]$ (^{35}Cl), 137 (1.1), 121 (0.9), 116 (3.7), 114 (3.2), 109 (4.0) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{ClS}]^+$ (^{37}Cl), 107 (10.3) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{ClS}]^+$ (^{35}Cl), 104 (2.9), 103 (4.6), 85 (3.7) $[\text{C}_4\text{H}_5\text{S}]^+$, 79 (2.8), 77 (7.5) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}]^+$ (^{37}Cl), 75 (14.8) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}]^+$ (^{35}Cl), 71 (3.2), 64 (1.7), 49 (3.1). Найдено, %: С 33.13; Н 5.17; N 15.11; Cl 20.24; S 17.47. $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClN}_2\text{OS}$. Вычислено, %: С 33.24; Н 5.02; N 15.51; Cl 19.62; S 17.75. Реакционная смесь после экстракционного отделения соединения **45** была подкислена 30 мл конц. HCl (pH 0-1) и снова экстрагирована CH_2Cl_2 (2x30 мл). После удаления растворителя из экстракта получено 0.39 г (11%) сульфида **44f**, идентичного соединению, полученному в реакции хлоруксусной кислоты с изотиуруниевой солью **41b**.

Бис[2-(2-хлорпроп-1-ен-3-илсульфанил)этил]дисульфид (46a). К раствору 0.24 г (0.0076 моль) серы в смеси 1.5 мл гидразингидрата и 0.15 г этаноламина, полученному при 60-65°C в течение 2 ч, при температуре 40-45°C прибавляли по каплям 1.3 г (0.0076 моль) сульфида **44c**. Полученную смесь перемешивали при 40-50°C 13 ч, разбавляли 10 мл воды и экстрагировали CH₂Cl₂ (2x30 мл). После удаления растворителя получено 0.86 г остатка, содержащего по данным ЯМР ¹H исходный сульфид **44c** и целевой продукт **46a** (0.765 г, выход 60%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1627 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.86 м (4H, SCH₂CH₂S), 3.39 уш. с (2H, SCH₂CCl=), 5.32 уш. с и 5.40 уш. с (4H, CH₂=). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 30.85 (SCH₂CH₂SS), 38.17 (CH₂SS), 40.04 (SCH₂CCl=), 114.93 (CH₂=), 138.35 (=CCl). Масс-спектр, m/z (I , % от полного ионного тока), характеристика иона: молекулярный ион с m/z 334 (³⁵Cl) имеет очень низкую интенсивность, 169 (0.6) [C₅H₈ClS₂]⁺ (³⁷Cl), 167 (1.9) [C₅H₈ClS₂]⁺ (³⁵Cl), 137 (15.4) [C₅H₈ClS]⁺ (³⁷Cl), 135 (41.5) [C₅H₈ClS]⁺ (³⁵Cl), 124 (3.0) [C₂H₄S₃]⁺, 109 (3.4) [C₃H₄ClS]⁺ (³⁷Cl), 107 (10.2) [C₃H₄ClS]⁺ (³⁵Cl), 99 (5.6) [C₅H₇S]⁺, 92 (3.4) [C₂H₄S₂]⁺, 77 (2.1) [C₃H₄Cl]⁺ (³⁷Cl), 75 [C₃H₄Cl]⁺ (³⁵Cl), 59 (4.7), 47 (1.7). Методом хроматомасс-спектрометрии в остатке обнаружено присутствие следовых количеств моносulfида **47**. Масс-спектр, m/z (I , % от полного ионного тока), характеристика иона: молекулярный ион с m/z 302 (³⁵Cl) отсутствует, 201 (1.4) [C₅H₈ClS₃]⁺ (³⁷Cl), 199 (3.1) [C₅H₈ClS₃]⁺ (³⁵Cl), 137 (12.5) [C₅H₈ClS]⁺ (³⁷Cl), 135 (33.6) [C₅H₈ClS]⁺ (³⁵Cl), 124 (4.2) [C₂H₄S₃]⁺, 109 (3.8) [C₃H₄ClS]⁺ (³⁷Cl), 107 (10.7) [C₃H₄ClS]⁺ (³⁵Cl), 99 (5.5) [C₅H₇S]⁺, 92 (2.1) [C₂H₄S₂]⁺, 77 (3.1) [C₃H₄Cl]⁺ (³⁷Cl), 75 (8.6) [C₃H₄Cl]⁺ (³⁵Cl), 59 (5.2), 47 (2.1).

Бис[2-(2-хлорпроп-1-ен-3-илсульфанил)этил]диселенид (46b). К раствору K₂Se₂, полученному из 0.92 г (0.0117 моль) селена, 2 мл воды, 0.309 г гидразингидрата (0.0062 моль) и 0.66 г (0.0117 моль) КОН при 85°C в течение 3 ч, при 20°C прибавляли по каплям 2.0 г (0.0117 моль) сульфида **44c**. Реакционную смесь перемешивали 6.5 ч при 45-50°C, охлаждали и экстрагировали CH₂Cl₂ (3x10 мл). После обработки экстракта получено 1.91 г остатка, представляющего собой по данным ЯМР ¹H диселенид **46b** с примесью (~ 10%) исходного сульфида **44c**. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1627 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.89 м (4H, CH₂Se), 3.09 м (4H, SCH₂CH₂), 3.40 с (4H, SCH₂CCl=), 5.31 с (1H) и 5.40 с (1H) (CH₂=). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 28.44 (J_{C-Se} 75 Гц, CH₂Se), 32.73 (SCH₂CH₂), 39.87 (SCH₂CCl=), 114.76 (CH₂=), 138.45 (=CCl). Спектр ЯМР ⁷⁷Se, δ , м.д.: 394.3, т (²J_{Se-H} 16.1 Гц). В спектре ЯМР ⁷⁷Se обнаружены дополнительно два слабых сигнала, отвечающие резонансу ядер селена в цепочке CH₂SeSeSeCH₂: 562.8 м. д., с (центральный атом селена), 487.8 м. д., т (CH₂Se, ²J_{Se-H} 15.2 Гц). Хроматомасс-спектр соединений **46b** и **48** получить не удалось, очевидно, из-за их неустойчивости в условиях хроматографирования.

3.5. 2-Хлорпроп-1-ен-3-ил сульфиды в реакции дегидрохлорирования

1-Бензилсульфанил-1-пропин (13) и [(2-хлорпроп-1-ен-1-ил)сульфанилметил]бензол (49). В течение 20 ч перемешивали 4 г (0.02 моль) бензилхлорпропенилсульфида **11** и 15 г (0.267 моль) КОН в 30 мл этанола. Далее реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали дихлорметаном (3х20 мл). Экстракт отделяли от водной фазы, сушили над безводным сульфатом магния и разгоняли в вакууме. Получено 0.6 г фракции с температурой кипения 124–126°C (4 мм рт.ст.). По данным ЯМР ^1H фракция состояла из соединений **13** и **49** в соотношении 65:35. Спектр ЯМР ^1H соединения **13** полностью идентичен представленному выше. Спектр ЯМР ^1H соединения **49**, δ , м.д.: 2.07 с (3H, CH_3), 3.82 с (2H, SCH_2), 6.03 с (1H, CH), 7.27, 7.33 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C соединения **49**, δ , м.д.: 21.78 (CH_3), 38.21 (SCH_2), 119.80 (CH), 126.95(C_p), 128.24 (C_m), 128.41 (C_o), 129.67 (CCl), 137.50 (C_i).

1-Бензилсульфанил-1-пропин (13) и 1-бензилсульфанилпропадиен (12). Приливали 3.0 г (0.015 моль) бензилхлорпропенилсульфида **11** к 12.7 г (0.226 моль) КОН. Реакционную массу нагревали при 10 мм рт.ст., отгоняя жидкую фракцию с температурой кипения 120–122°C, бесцветная жидкость, выход 1.57 г (64%). ИК спектр, микрослой, ν , см^{-1} : 2203 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$). По данным ЯМР ^1H , получена смесь соединений **13** и **12** в соотношении 97:3. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C представлены выше. Спектральные характеристики полностью идентичны представленным в работе [118].

1-Этилсульфанил-1-пропин (50a) и 1-этилсульфанилпропадиен (51a). Синтезированы аналогично предыдущему из 1.0 г (0.0073 моль) этилхлорпропенилсульфида и 6.1 г (0.11 моль) КОН. Реакционную массу нагревали и при атмосферном давлении отгоняли смесь продуктов, кипящую при 96–98°C, бесцветная жидкость, выход 0.46 г (63%). По данным ЯМР ^1H , получена смесь соединений **50a** и **51a** в соотношении 96:4. ИК спектр, микрослой, ν , см^{-1} : 2200 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H соединения **50a**, δ , м.д.: 1.34 т (3H, CH_2CH_3), 1.92 с (3H, $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), 2.62 АВ (2H, 2J 7.3 Гц, CH_2S). Спектр ЯМР ^{13}C соединения **50a**, δ , м.д.: 5.00 (CH_3), 14.73 (CH_3), 29.60 (CH_2S), 67.19 ($\equiv\text{C}-\text{S}$), 90.14 ($\equiv\text{C}-\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^1H соединения **51a**, δ , м.д.: 1.26 т (3H, CH_2CH_3), 2.60 д (2H, CH_2S), 4.95 д (2H, 4J 6.4 Гц, $\text{CH}_2=$), 5.72 т (1H, $=\text{CHS}$, 4J 6.4 Гц). Найдено, %: С 60.05; Н 7.99; S 31.93. $\text{C}_5\text{H}_8\text{S}$. Вычислено, %: С 59.94; Н 8.05; S 32.01. Спектральные характеристики полностью идентичны представленным в работе [211].

1-Пропилсульфанил-1-пропин (50b) и 1-пропилсульфанилпропадиен (51b). Синтезированы аналогично предыдущему из 1.0 г (0.0066 моль) пропилхлорпропенилсульфида и 5.6 г (0.1 моль) КОН. Реакционную массу нагревали и при атмосферном давлении отгоняли смесь продуктов, кипящую при 108°C, бесцветная жидкость, выход 0.33 г (43%). ИК спектр, микрослой, ν , см^{-1} : 2200 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$). По данным ЯМР ^1H , получена смесь соединений

50b и **51b** в соотношении 96:4. Спектр ЯМР ^1H соединения **50b**, δ , м.д.: 0.96 т (3H, CH_2CH_3), 1.69 м (2H, CH_2), 1.89 с (3H, CH_3), 2.58 т (2H, CH_2S). Спектр ЯМР ^{13}C соединения **50b**, δ , м.д.: 5.03 (CH_3), 13.25 (CH_3), 22.73 (CH_2), 37.39 (CH_2S), 67.55 ($\equiv\text{C-S}$), 89.43 ($\equiv\text{C-CH}_3$). Спектр ЯМР ^1H соединения **51b**, δ , м. д.: 0.92 т (3H, CH_3), 1.59 м (2H, CH_2), 2.42 т (2H, CH_2S), 4.92 д (2H, 4J 6.4 Гц, $\text{H}_2\text{C=}$), 5.70 т (1H, 4J 6.4 Гц, $=\text{CHS}$). Спектр ЯМР ^{13}C соединения **51b**, δ , м.д.: 13.28 (CH_3), 22.54 (CH_2), 34.32 (CH_2S), 80.32 ($=\text{CH}_2$), 87.56 ($=\text{CHS}$), 205.8 ($=\text{C=}$). Найдено, %: С 63.05; Н 9.07; S 27.85. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}$. Вычислено, %: С 63.10; Н 8.83; S 28.08.

1-Фенилсульфанил-1-пропин (**50c**) и 1-фенилсульфанилпропадиен (**51c**).

Синтезированы аналогично из 1.5 г (0.0081 моль) фенилхлорпропенилсульфида и 6.8 г (0.122 моль) КОН. Реакционную массу нагревали при 10 мм рт.ст., отгоняя жидкую фракцию, кипящую при 108°C , бесцветная жидкость, выход 1.11 г (92%). По данным ЯМР ^1H , получена смесь соединений **50c** и **51c** в соотношении 95:5. ИК спектр, микрослой, ν , cm^{-1} : 2198 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1941 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H соединения **50c**, δ , м.д.: 2.14 с (3H, CH_3), 7.23, 7.76 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C соединения **50c**, δ , м.д.: 5.77 (CH_3), 64.52 ($\equiv\text{C-S}$), 95.84 ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv$), 126.51 (C_m), 126.73 (C_p), 129.64 (C_o), 134.22 (C_i). Спектр ЯМР ^1H соединения **51c**, δ , м.д.: 5.02 д (2H, 4J 6.2 Гц, $\text{H}_2\text{C=}$), 6.00 т (1H, 4J 6.2 Гц, $=\text{CH-S}$), 7.23 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C соединения **51c**, δ , м.д.: 79.31 ($\text{H}_2\text{C=}$), 86.59 ($=\text{CH-S}$), 209.94 ($=\text{C=}$). Найдено, %: С 73.13; Н 5.40; S 21.43. $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}$. Вычислено, %: С 72.93; Н 5.44; S 21.63. Спектральные характеристики полностью идентичны представленным в работе [119].

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

1,1,2-трихлор-2-[2-хлор-2-(метилсульфанил)этинил]циклопропан (52a**)**. К смеси 0.57 г (0.0046 моль) метилхлорпропенилсульфида, 15 мл хлороформа и 0.006 г (3×10^{-5} моль) ТЭБАХ при интенсивном перемешивании добавляли по каплям 15.5 г 50% раствора КОН. Реакционную массу перемешивали в течение 2 ч, далее разбавляли водой (50 мл), экстрагировали хлороформом (3x30 мл), органический слой сушили безводным MgSO_4 . После удаления осушителя и растворителя остаток хроматографировали на колонке (SiO_2 , 2.0×35 см, элюент – гексан). *E*-изомер **52a**: выход 0.24 г (21%); бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.12, 2.15 (AB, 2H, 2J 9.0 Гц, CH_2), 2.50 (с, 3H, CH_3), 6.30 (с, 1H, $=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 15.93 (CH_3), 36.54 (CH_2), 47.21 (CCl), 63.28 (CCl_2), 126.03 ($=\text{CH}$), 140.04 ($=\text{CCl}$). Найдено, %: С, 28.43; Н, 2.48; Cl, 56.12; S, 12.95. Вычислено, %: С, 28.60; Н, 2.40; Cl, 56.28; S, 12.72.

Z-изомер **52a**: выход 0.11 г (10%); белые кристаллы. Т. пл. 45°C . Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.12, 2.15 (AB, 2H, 2J = 9.0 Гц, CH_2), 2.43 (с, 3H, CH_3), 6.10 (с, 1H, $=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ ,

м.д.: 17.10 (CH₃), 36.40 (CH₂), 47.31 (CCl), 62.87 (CCl₂), 120.92 (=CH), 140.57 (=CCl). Найдено, %: С, 28.55; Н, 2.35; Cl, 56.04; S, 13.03. Вычислено, %: С, 28.60; Н, 2.40; Cl, 56.28; S, 12.72.

1,1,2-трихлор-2-[2-хлор-2-(пропилсульфанил)этенил]циклопропан (52b). Получен аналогичным образом из 0.5 г (0.0033 моль) пропилахлорпропенилсульфида. Реакцию осуществляли в 10 мл хлороформа при действии 11.2 г 50%-ного раствора КОН в присутствии 0.004 г (2×10⁻⁵ моль) ТЭБАХ. *E*-изомер **52b**: выход 0.12 г (12%); бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.02 (т, 3H, CH₃), 1.66 (м, 2H, CH₂), 2.07, 2.11 (AB, 2H, ²J 9.1 Гц, CH₂), 2.86, 2.97 (м, 2H, CH₂S), 6.28 (с, 1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 13.27 (CH₃), 23.40 (CH₂), 35.45 (CH₂S), 37.21 (CH₂), 47.82 (CCl), 63.76 (CCl₂), 127.68 (=CH), 139.76 (=CCl). Найдено, %: С, 34.75; Н, 3.34; Cl, 50.20; S, 11.70. C₈H₁₀Cl₄S. Вычислено, %: С, 34.31; Н, 3.60; Cl, 50.64; S, 11.45.

Z-изомер **52b**: выход 0.09 г (10%); бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.00 (т, 3H, CH₃), 1.64 (м, 2H, CH₂), 2.07, 2.10 (AB, 2H, ²J = 9.1 Гц, CH₂), 2.82 (м, 2H, CH₂S), 6.24 (с, 1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 13.18 (CH₃), 22.32 (CH₂), 35.47 (CH₂S), 36.78 (CH₂), 47.80 (CCl), 63.26 (CCl₂), 124.76 (=CH), 139.88 (=CCl). C₈H₁₀Cl₄S. Найдено, %: С, 34.28; Н, 3.73; Cl, 50.44; S, 11.54. Вычислено, %: С, 34.31; Н, 3.60; Cl, 50.64; S, 11.45.

1,1,2-трихлор-2-[2-хлор-2-(бутилсульфанил)этенил]циклопропан (52c). Получен аналогичным образом из 0.85 г (0.0052 моль) бутилахлорпропенилсульфида. Реакцию проводили в 15 мл хлороформа при действии 17.3 г 50%-ного раствора КОН в присутствии 0.007 г (3×10⁻⁵ моль) ТЭБАХ. *E*-изомер **52c**: выход 0.31 г (20%); бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.95 (т, 3H, CH₃), 1.46 (м, 2H, CH₂), 1.63 (м, 2H, CH₂), 2.09, 2.13 (AB, 2H, ²J = 9.2 Гц, CH₂), 2.90, 3.01 (м, 2H, CH₂S), 6.30 (с, 1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 13.63 (CH₃), 21.81 (CH₂), 32.01 (CH₂), 33.21 (CH₂S), 37.22 (CH₂), 47.82 (CCl), 63.79 (CCl₂), 127.71 (=CH), 139.80 (=CCl). Найдено, %: С, 36.59; Н, 4.10; Cl, 48.35; S, 10.96. C₉H₁₂Cl₄S. Вычислено, %: С, 36.76; Н, 4.11; Cl, 48.22; S, 10.90.

Z-изомер **52c**: выход 0.39 г (25%); бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.94 (т, 3H, CH₃), 1.45 (м, 2H, CH₂), 1.62 (м, 2H, CH₂), 2.09, 2.13 (AB, 2H, ²J = 9.0 Гц, CH₂), 2.87 (м, 2H, CH₂S), 6.26 (с, 1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 13.00 (CH₃), 21.10 (CH₂), 30.22 (CH₂), 32.57 (CH₂S), 36.13 (CH₂), 47.16 (CCl), 62.63 (CCl₂), 123.94 (=CH), 139.29 (=CCl). Найдено, %: С, 36.55; Н, 4.23; Cl, 48.10; S, 11.10. C₉H₁₂Cl₄S. Вычислено, %: С, 36.76; Н, 4.11; Cl, 48.22; S, 10.90.

{[1-хлор-2-(1,2,2-трихлорциклопропил)этенил]сульфанил}бензол (52d). Получен аналогичным образом из 1.0 г (0.0054 моль) фенилахлорпропенилсульфида. Реакцию проводили в 16 мл хлороформа при действии 18 г 50%-ного раствора КОН в присутствии 0.007 г (3×10⁻⁵ моль) ТЭБАХ. *E*-изомер **52d**: выход 0.31 г (18%); белые кристаллы. Т. пл. 76°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.18, 2.24 (AB, 2H, ²J = 9.2 Гц, CH₂), 6.49 (с, 1H, =CH), 7.39, 7.49 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 37.16 (CH₂), 47.85 (CCl), 63.66 (CCl₂), 128.84 (=CH), 130.06 (C_p), 129.40 (C_o),

132.50 (C_m), 130.76 (C_{ipso}), 139.55 ($=CCl$). Найдено, %: C, 42.10; H, 2.30; Cl, 45.27; S, 10.32. $C_{11}H_8Cl_4S$. Вычислено, %: C, 42.07; H, 2.57; Cl, 45.15; S, 10.21.

Z-изомер **52d**: выход 0.15 г (9%); белые кристаллы. Т. пл. 54°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.10, 2.16 (AB, 2H, $^2J = 9.2$ Гц, CH_2), 6.25 (с, 1H, $=CH$), 7.39, 7.49 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 36.68 (CH_2), 47.69 (CCl), 63.23 (CCl_2), 126.02 ($=CH$), 129.35 (C_p), 129.67 (C_o), 133.15 (C_m), 130.86 (C_{ipso}), 138.38 ($=CCl$). Найдено, %: C, 41.83; H, 2.85; Cl, 45.17; S, 10.10. $C_{11}H_8Cl_4S$. Вычислено, %: C, 42.07; H, 2.57; Cl, 45.15; S, 10.21.

{{1-хлор-2-(1,2,2-трихлорциклопропил)этинил]сульфанил}метил)бензол (52e).

Получен аналогичным образом из 2.0 г (0.0101 моль) бензилхлорпропенилсульфида. Реакцию проводили в 30 мл хлороформа при действии 34 г 50%-ного раствора КОН в присутствии 0.014 г (6×10^{-5} моль) ТЭБАХ. *E*-изомер **53e**: выход 0.65 г (20%); белые кристаллы. Т. пл. 58°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.37, 1.87 (AB, 2H, $^2J = 9.2$ Гц, CH_2), 3.99, 4.27 (AB, 2H, $^2J = 13.5$ Гц, CH_2S), 6.40 (с, 1H, $=CH$), 7.29 (м, 1H, CH_p), 7.30 (м, 2H, CH_m), 7.30 (м, 2H, CH_o). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 37.07 (CH_2), 37.90 (CH_2S), 47.57 (CCl), 63.64 (CCl_2), 127.93 ($=CH$), 128.91 (C_p), 129.00 (C_o), 131.06 (C_m), 137.31 (C_{ipso}), 138.81 ($=CCl$). Найдено, %: C, 44.03; H, 2.95; Cl, 42.97; S, 10.03. $C_{12}H_{10}Cl_4S$. Вычислено, %: C, 43.94; H, 3.07; Cl, 43.22; S, 9.77.

Z-изомер **52e**: Выход: 0.34 г (10%); бесцветная жидкость. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.02, 2.07 (AB, 2H, $^2J = 9.1$ Гц, CH_2), 4.08, 4.11 (AB, 2H, $^2J = 15.4$ Гц, CH_2S), 6.23 (с, 1H, $=CH$), 7.30 (м, 1H, CH_p), 7.31 (м, 2H, CH_m), 7.31 (м, 2H, CH_o). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 36.65 (CH_2), 38.19 (CH_2S), 47.52 (CCl), 63.03 (CCl_2), 127.52 ($=CH$), 127.71 (C_p), 128.75 (C_o), 128.97 (C_m), 136.00 (C_{ipso}), 138.9 ($=CCl$). Найдено, %: C, 43.75; H, 3.13; Cl, 43.10; S, 9.96. $C_{12}H_{10}Cl_4S$. Вычислено, %: C, 43.94; H, 3.07; Cl, 43.22; S, 9.77.

1,1,2-трихлор-2-[2-хлор-2-[(2-хлорэтил)сульфанил]этинил]циклопропан (52f).

Получен аналогичным образом из 0.7 г (0.0041 моль) хлорпропенил(хлорэтил)сульфида. Реакцию проводили в 15 мл хлороформа при действии 14 г 50%-ного раствора КОН в присутствии 0.007 г (3×10^{-5} моль) ТЭБАХ. *E*-изомер **52f**: выход 0.143 г (12%); бесцветная жидкость. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.07, 2.10 (AB, 2H, $^2J = 9.3$ Гц, CH_2), 3.19 (м, 2H, CH_2S), 3.62 (м, 2H, CH_2Cl), 6.41 (с, 1H, $=CH$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 34.75 (CH_2S), 36.50 (CH_2), 41.87 (CH_2Cl), 47.34 (CCl), 62.94 (CCl_2), 127.94 ($=CH$), 137.49 ($=CCl$). Найдено, %: C, 28.02; H, 2.31; Cl, 59.15; S, 10.50. $C_7H_8Cl_5S$. Вычислено, %: C, 27.98; H, 2.35; Cl, 59.00; S, 10.67.

Z-изомер **52f**: выход 0.169 г (14%); бесцветная жидкость. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.08, 2.15 (AB, 2H, $^2J = 9.1$ Гц, CH_2), 3.18 (м, 2H, CH_2S), 3.62 (м, 2H, CH_2Cl), 6.33 (с, 1H, $=CH$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 34.80 (CH_2S), 36.96 (CH_2), 42.45 (CH_2Cl), 47.34 (CCl), 63.49 (CCl_2), 129.29 ($=CH$), 137.49 ($=CCl$). Найдено, %: C, 28.13; H, 2.37; Cl, 58.77; S, 10.72. $C_7H_7Cl_5S$. Вычислено, %: C, 27.98; H, 2.35; Cl, 59.00; S, 10.67.

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_2S_2 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 селеновыми аналогами выявлены основные закономерности последовательностей превращений, глубина протекания которых в одинаковых условиях существенно изменяется 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-дихлорбутина-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. Устойчивость 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. Методом твердофазного дегидрохлорирования, получены 1-(органилсульфанил)пропины, которые существуют в термодинамическом равновесии с алленовыми изомерами. 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–KOH.

7. Осуществлен синтез новых 2-органисульфанилзамещенных 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 блестящие низкопористые никелевые покрытия с высоким выходом по току.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Получение и свойства органических соединений серы / под ред. Л. И. Беленького. – М.: Химия, 1998. – 560 с.
2. Бартон, Д. Общая органическая химия. Т. 5. Соединения фосфора и серы / Д. Бартон и У. Д. Оллис; под ред. Н. К. Кочеткова. – М.: Химия, 1983. – 720 с.
3. McGarrigle, E. M. Chalcogenides as organocatalysts / E. M. McGarrigle, E. L. Myers, O. Illa, M. A. Shaw, S. L. Riches, V. K. Aggarwal // Chem. Rev. – 2007. – V. 107, N 12. – P. 5841-5883.
4. McReynolds, M. D. Synthesis of phosphorus and sulfur heterocycles via ring-closing olefin metathesis / M. D. McReynolds, J. M. Dougherty, P. R. Hanson // Chem. Rev. – 2004. – V. 104, N 5. – P. 2239-2258.
5. Lin, Y. A. Allyl sulfides are privileged substrates in aqueous cross-metathesis: application to site-selective protein modification / Y. A. Lin, J. M. Chalker, N. Floyd, G. J. L. Bernardes, B. G. Davis // J. Am Chem. Soc. – 2008. – V. 130, N 30. – P. 9642-9643.
6. Gavrilova, G. M. Divinyl sulfide and its selenium and tellurium analogs as starting materials for the preparation of polyfunctional alkyl, aromatic, and heteroaromatic vinyl chalcogenides / G. M. Gavrilova, S. V. Amosova // Heteroat. Chem. – 2006. – V. 17, N 6. – P. 491-498.
7. Yus, M. Direct transformation of allylic and benzylic thiols, thioethers, and disulfides into organolithium compounds / M. Yus, P. Martinez, D. Guijarro // Synth Commun. – 2003. – V. 33, N 13. – P. 2365-2376.
8. Takeda, T. Highly stereoselective construction of multiple stereogenic centers using allylic sulfides / T. Takeda, Y. Yatsumonji, T. Nishimura, T. Sugita, A. Tsubouchi // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. – 2011. – V. 186, N 5. – P. 1229-1233.
9. Lin, Y. A. The allylic chalcogen effect in olefin metathesis / Y. A. Lin, B. G. Davis // Beilstein J. Org. Chem. – 2010. – V. 6. – C. 1219-1228.
10. Shinada, T. Syntheses of Gabosine A, B, D, and E from allyl sulfide derived from (-)-quinic Acid / T. Shinada, T. Fuji, Y. Ohtani, Y. Yoshida, Y. Ohfuné // Synlett. – 2002. – N 8. – P. 1341-1343.
11. Воронков, М. Г. Переработка промышленных хлор- и серосодержащих отходов / М. Г. Воронков, Л. А. Татарова, К. С. Трофимова, Е. И. Верхозина, А. К. Халиуллин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – V. 9, N 3. – С. 393-403.
12. Krijghsheld, K.R. Assessment of the impact of the emission of certain organochlorine compounds on the aquatic environment: part II: allylchloride, 1,3- and 2,3-dichloropropene / K.R. Krijghsheld, A. van der Gen // Chemosphere. – 1986. – V. 15, N 7. – P. 861-880.

13. Трофимов, Б. А. Гетероатомные производные ацетилена: новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты / Б. А. Трофимов. – М.: Наука, 1981. – 319 с.
14. Beletskaya, I. P. Unusual influence of the structures of transition metal complexes on catalytic C–S and C–Se bond formation under homogeneous and heterogeneous conditions / I. P. Beletskaya, V. P. Ananikov // Eur. J. Org. Chem. – 2007. – N 21. – P. 3431-3444.
15. Chandanshive, J. Z. Regiocontrolled synthesis of ring-fused thieno[2,3-c]pyrazoles through 1,3-dipolar cycloaddition of nitrile imines with sulfur-based acetylenes / J. Z. Chandanshive, B. F. Bonini, D. Gentili, M. Fochi, L. Bernardi, M. C. Franchini // Eur. J. Org. Chem. – 2010. – N 33. – P. 6440-6447.
16. Motto, J. M. Synthetic scope, computational chemistry and mechanism of a base induced 5-*endo* cyclization of benzyl alkynyl sulfides / J. M. Motto, A. Castillo, A. Greer, L. K. Montemayer, E. E. Sheepwash, A. L. Schwan // Tetrahedron. – 2011. – V. 67, N 5. – P. 1002-1010.
17. Zeni, G. A convenient preparation of chalcogenoenynes from β -bromovinyl ketene chalcogenoacetals / G. Zeni, M. P. Stracke, E. Lissner, A. L. Braga // Synlett. – 2003. – № 12. – P. 1880-1882.
18. Zaburdaeva, E. A. Oxidation of organic sulfides and disulfides with a *tert*-butyl hydroperoxide-aluminum tri-*tert*-butoxide system / E. A. Zaburdaeva, V. A. Dodonov // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2011. – V. 60, N 1. – P. 185-187.
19. Hoshi, M. The hydroboration of 1-alkylthio-1-alkynes, and its application to the syntheses of S-alkyl alkanethioates and (Z)-1-alkylthio-1-alkenes / M. Hoshi, Y. Masuda, A. Arase // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1990. – V. 63, N 2. – P. 447-452.
20. Zheng, W. Stereoselective hydrozirconation of alkynylsulfide and regioselective synthesis of haloalkenyl sulfide via electrophile-switched halogenation of thioalkenyl zirconocene / W. Zheng, Y. Hong, P. Wang, F. Zheng, Y. Zhang, W. Wang // Tetrahedron Lett. – 2013. – V. 54, N 28. – P. 3643-3646.
21. Dabdoub, M. J. Hydrochalcogenation of phenylthioacetylenes. Synthesis of mixed (Z)-trisubstituted 1,2-bis(organylchalcogeno)-1-alkenes / M. J. Dabdoub, V. B. Dabdoub., M. A. Pereira // Tetrahedron Lett. – 2001. – V. 42, N 28. – P. 1595-1597.
22. Benisch, C. (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^2 -bis(*tert*-butylsulfonyl)acetylene](carbonyl)-cobalt: An electrophilic reagent to yield CpCo-stabilized cyclobutadiene derivatives / C. Benisch, R. Gleiter, T. H. Staeb, B. Nuber, T. Oeser, H. Pritzkow, F. Rominger // J. Organomet. Chem. – 2002. – V. 641, N 1-2. – P. 102-112.
23. Martynov, A. V. Methylalumination of 1-organylthio-1-alkynes / A.V. Martynov, V. A. Potapov, S. V. Amosova, L. Hevesi // Sulfur Lett. – 2000. – V. 23, N 5. – P. 253-258.

24. Fressigné, C. Influence of the acetylenic substituent on the intramolecular carbolithiation of alkynes: a DFT theoretical study / C. Fressigné, R. Lhermet, A.-L. Girard, M. Durandetti, J. Maddaluno // *J. Org. Chem.* – 2013. – V. 78, N 19. – P. 9659-9669.
25. Радченко, С. И. Ацетиленовые эфиры и их аналоги / С. И. Радченко, А. А. Петров // *Усп. хим.* – 1989. – Т. 58, Вып. 10. – P. 1671-1702.
26. Magriotis, P.A. Phenylthioacetylene / P.A. Magriotis, J.T. Brown // *Org. Synth.* – 1995. – V. 72, N 6. – P. 252-259.
27. Spanka, C. Alkynyl silyl sulfides as versatile thioketene equivalents / C. Spanka, E. Schaumann // *Synlett.* – 2014. – № 25. – P. 2415-2428.
28. Gleiter, R. Alkynes between main group elements: from dumbbells via rods to squares and tubes / R. Gleiter, D. B. Werz // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110, N 7. – P. 4447-4488.
29. Toulgoat, F. Direct trifluoromethylthiolation reactions: The “Renaissance” of an old concept / F. Toulgoat, S. Alazet, T. Billard // *Eur. J. Org. Chem.* – 2014. – N. 12. – P. 2415-2428.
30. Perin, G. Synthesis of vinyl selenides / G. Perin, E. J. Lenardão, R. G. Jacob, R. B. Panatieri // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109, N 3. – P. 1277-1301.
31. Дьячкова, С. Г. Органилтио(хлор)ацетилены / С. Г. Дьячкова. – Иркутск: Изд. ИРНИТУ, 2016. – 218 с.
32. Arens, J. F. Chemistry of acetylenic ethers. XXIII. Some reactions of acetylenic thioethers / J. F. Arens, H. C. Volger, T. Doornbos, J. Bonema, J. W. Greidanus, J. H. Van Der Hende // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1956. – V. 75, N 12. – P. 1459-1472.
33. Arens, J. F. Chemistry of acetylenic ethers. XVI. Acetylenic thioethers / J. F. Arens, T. Doornbos // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1956. – V. 75, N 4. – P. 481-486.
34. Brandsma, L. Chemistry of acetylenic ethers. LIX. Alk-1-enyl alk-1-ynyl ethers, thioethers and selenoethers thioethers / L. Brandsma, J. F. Arens // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1962. – V. 81, N 6. – P. 539-548.
35. Brandsma, L. Chemistry of acetylenic ethers. XLIX. Vinylthioethyne and some of its derivatives / L. Brandsma, J. F. Arens // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1961. – V. 80, N 3. – P. 237-240.
36. Truce, W. E. Acetylenic sulfur compounds. I. Preparation and characterization of p-tolylmercaptoacetylene and 1-phenyl-2-phenylmercaptoacetylene / W. E. Truce, H. E. Hill, M. M. Boudakian // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – V. 78, N 12. – P. 2760-2762.
37. Fiandanese, V. Sequential cross-coupling reactions as a versatile synthetic tool / V. Fiandanese // *Pure and Appl. Chem.* – 1990. – V. 62, N 10. – P. 1987-1992.
38. Magriotis, P.A. Stereoselective construction and synthetic applications of phenylthio substituted iodoolefins / P.A. Magriotis, T.J. Doyle, K.D. Kim // *Tetrahedron Lett.* – 1990. – V. 31, N 18. – P. 2541-2544.

39. Пат. US 3062893 A. Fluoroalkylthioacetylenes / J. F. Harris Jr., R. M. Joyce Jr.; заявитель и патентообладатель Du Pont – N 74666; заявл. 08.12.1960; опубл. 06.11.1962.
40. Backer, H. J. Additions nucleophiles au bis-tertiobutylsulfonyl acétylène I: (Propriétés du groupe sulfonyle XLI) / H. J. Backer, J. Strating // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1954. – V. 73, N 7. – P. 565-568.
41. Ni, Z. A concise synthetic strategy to alkynyl sulfides via transition-metal-free catalyzed C–S coupling of 1,1-dibromo-1-alkenes with thiophenols / Z. Ni, S. Wang, H. Mao, Y. Pan // Tetrahedron Lett. – 2012. – V. 53, N 30. – P. 3907-3910.
42. Nooi, J.R. Chemistry of acetylenic ethers. LVIII. Alkylation of chloroethyne and ethoxyethyne / J.R. Nooi, J. F. Arens // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1962. – V. 81, N 5. – P. 533-538.
43. Commerçon, A. Substitution des halogéno-1 alcynes par les dérivés organométalliques du cuivre. Accès a une nouvelle classe de synthons: application á la synthèse du bombykol / A. Commerçon, J. F. Normant, J. Villieras // Tetrahedron. – 1980. – V. 36, N 9. – P. 1215-1221.
44. Brandsma, L. Chemistry of acetylenic ethers. LVI. Di-(alk-1-ynyl) ether and thioethers / L. Brandsma, J. F. Arens // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1962. – V. 81, N 6. – P. 510-516.
45. Brandsma, L. Chemistry of acetylenic ethers. L. Di(alk-1-ynyl)sulphides / L. Brandsma, J. F. Arens // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1961. – V. 80, N 3. – P. 241-243.
46. Parham, W. E. Heterocyclic vinyl esters. XII. The synthesis of arylmercaptoacetylenes ana a new cleavage reaction of benzo-1,4-dithiadine / W. E. Parham, P. E. Stright // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78, N 18. – P. 4783-4787.
47. Parham, W. E. The reaction of bis-(substituted-mercapto)-ethylenes with n-butyllithium / W. E. Parham, R. F. Motter, G. L. O. Mayo // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – V. 81, N 13. – P. 3386-3391.
48. Boonstra, H. J. Chemistry of acetylenic ethers. XLII. A simplified method for the preparation of acetylenic thioethers; a number of new reactions of these compounds / H. J. Boonstra, J. F. Arens // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1960. – V. 79, N 8. – P. 866-887.
49. Kumar, S. A novel anionic domino process for synthesis of o-cyanoaryl-1-methylthio/alkyl/aryl/heteroaryl acetylenes / S. Kumar, S. Peruncheralathan, H. Ila, H. Junjappa // Org. Lett. – 2008. – V. 10, N 5. – P. 965-968.
50. Marchueta, I. Assymetric Pauson-Khand reactions using camphor-derived chelating thiols as chiral controllers / I. Marchueta, E. Montenegro, D. Panov, M. Poch, X. Verdager, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. Riera // J. Org. Chem. – 2001. – V. 66, N 19. – P. 6400-6409.
51. Su, Q. One-pot preparation of arylethynyl sulfides and bis(arylethynyl)sulfides / Q. Su, Z.-J. Zhao, F. Xu, P.-C. Lou, K. Zhang, D.-X. Xie, L. Shi, Q.-Y. Cai, Z.-H. Peng, D.-L. An // Eur. J. Org. Chem. – 2013. – V. 8. – P. 1551-1557.

52. Ogawa, A. Convenient method for the preparation of 1-phenylthio-3-alken-1-ynes and 4-hydroxy-1-phenylthio-1,2-alkadienes from a common precursor / A. Ogawa, K. Sakagami, A. Shima, H. Suzuki, S. Komiya, Y. Katano, O. Mitsunobu // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – V. 43, N 36. – P. 6387-6389.
53. Gray, V. J. Transition-metal-free synthesis of ynol ethers and thioynol ethers via displacement at sp centers: A revised mechanistic pathway / V. J. Gray, J. Cuthbertson, J. D. Wilden // *J. Org. Chem.* – 2014. – V. 79, N 12. – P. 5869-5874.
54. Schmidt, M. Über die reaktion von natriumphenylazetylid mit elementarem schwefel / M. Schmidt, V. Potschka // *Naturwissenschaften.* – 1963. – V. 50, N 7. – P. 302-302.
55. Brandsma, L. Chemistry of acetylenic ethers. LXI. A simple method for the preparation of acetylenic thioethers, selenoethers and telluroethers (Preliminary publication) / L. Brandsma, H. Wijers, J. F. Arens // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1962. – V. 81, N 7. – P. 583-584.
56. Zheng, W. A one-pot synthesis of alkynyl sulfides from terminal alkynes / W. Zheng, F. Zheng, Y. Hong, L. Hu // *Heteroat. Chem.* – 2012. – V. 23, N 1. – P. 105-110.
57. Sukhai, R. S. A convenient synthesis of 1,3-dithioles, 1,3-thiaselenoles and 1,3-thiatelluroles / R. S. Sukhai, W. Verboom, J. Meijer, M. J. M. Schoufs, L. Brandsma // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1981. – V. 100, N 1. – P. 10-13.
58. Wijers, H. E. Chemistry of acetylenic ethers 80. 1-acylthio-1-alkynes, a new class of compounds / H. E. Wijers, P. P. Montijn, L. Brandsma, J. F. Arens // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1965. – V. 84, N 10. – P. 1284-1288.
59. Петров, А. А. Алкилтиоенины и их аналоги. Синтез и свойства винилацетиленовых тио-, селено- и теллурозэфиров / А. А. Петров, С. И. Радченко, К. С. Мингалева, И. Г. Савич, В. Б. Лебедев // *ЖОХ.* – 1964. – Т. 34, Вып. 6. – С. 1899-1905.
60. Brandsma, L. Chemistry of acetylenic ethers 80. Preparation of 1-alkynyl thioethers and 1-alkynyl selenoethers from sodium alkynylides, sulfur or selenium and alkyl halides / L. Brandsma, H. E. Wijers, C. Jonker // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1963. – V. 82, N 2. – P. 208-216.
61. Silveira, C. C. Stereoselective synthesis of alkynyl vinyl chalcogenides via Horner-Wittig reaction / C. C. Silveira, F. Rinaldi, R. C. Guandagnin, A. L. Braga // *Synthesis.* – 2009. – N 3. – P. 469-473.
62. Nooi, J. R. Chemistry of acetylenic ethers. LI. Intoduction of alkylthio groups into acetylenic compounds and into other compounds with reactive hydrogen atoms by means of disulfides / J. R. Nooi, J. F. Arens // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1961. – V. 80, N 3. – P. 244-256.

63. Maezaki, N. Pd-catalyzed asymmetric sulfinylzincation of 1-alkynoates using of 1-alkynyl sulfoxides bearing a chiral auxiliary / N. Maezaki, S. Yagi, S. Ohsawa, H. Ohishi, T. Tanaka // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2002. – V. 13, N 18. – P. 1961-1964.
64. McConachie, L. K. A novel base-induced cyclization of selected benzyl alkynyl sulfides for the synthesis of 2-aryl-2,3-dihydrothiophenes / L. K. McConachie, A. L. Schwan // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41, N 30. – P. 5637-5641.
65. Isobe, M. Methodology for stereochemical control in bioactive natural product synthesis -new methods toward enediyne antitumor antibiotics / M. Isobe, T. Nishikawa, A. Herunsalee, T. Tsukiyama, Y. Hirose, K.-I. Shimokawa, T. Goto // *Pure and Appl. Chem.* – 1990. – V. 62, N 10. – P. 2007-2012.
66. Takeda, H. Preparation of 1-alkynyl-2-(trimethylsilyl)ethyl sulfides as thiolate anion precursors for self-assembled monolayers / H. Takeda, S. Shimada, S. Ohnishi, F. Nakanishi, H. Matsuda // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V. 39, N 22. – P. 3701-3704.
67. Zhang, H. Dibenzo macrocyclic acetylenic sulfide and a comparable silane / H. Zhang, K. T. Lam, Y. L. Chen, T. Mo, C. C. Kwok, W. Y. Wong, M. S. Wong, A. W. M. Lee // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – V. 43, N 11. – P. 2079-2082.
68. Klein, T. R. Versatile route to functionalized 1H-2-benzothiopyrans and 1H-2-naphthothiopyrans by electrophilic cyclization of bis(arylmethylthio)acetylenes: 2-benzo- and 2-naphthothiopyrylium salts / T. R. Klein, M. Bergemann, N. A. M. Yehia, E. Fanghänel // *J. Org. Chem.* – 1998. – V. 63, N 14. – P. 4626-4631.
69. Alazet, S. Base-catalyzed electrophilic trifluoromethylthiolation of terminal alkynes / S. Alazet, L. Zimmer, T. Billard // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V. 52, N 41. – P. 10814-10817.
70. Baert, F. Electrophilic trifluoromethanesulfanylation of organometallic species / F. Baert, J. Colomb, T. Billard // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51, N 41. – P. 10382-10385.
71. Bieber, L. W. Short and efficient preparation of alkynyl selenides, sulfides and tellurides from terminal alkynes / L. W. Bieber, M. F. da Silva, P. H. Menezes // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – V. 45, N 13. – P. 2735-2737.
72. Braga, A. L. Alkynyl sulfides and selenides from alkynyl bromides and diorganoyl chalcogenides promoted by copper (I) iodide / A. L. Braga, A. Reckziegel, P. H. Meneres, H. A. Stefani // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – V. 34, N 3. – P. 393-394.
73. Yang, Y. Cu(I)-catalyzed aerobic cross-dehydrogenative coupling of terminal alkynes with thiols for the construction of alkynyl sulfides / Y. Yang, W. Dong, Y. Guo, R. M. Rioux // *Green Chem.* – 2013. – V. 15, N 11. – P. 3170-3175.

74. Brachet, E. Stereoselective palladium-catalyzed alkenylation and alkynylation of thioglycosides / E. Brachet, J.-D. Brion, M. Alami, S. Messaoudi // *Adv. Synth. Catal.* – 2013. – V. 355, N 13. – P. 2627-2636.
75. Brachet, E. Nickel-catalyzed arylation, alkenylation and alkynylation of unprotected thioglycosides at room temperature / E. Brachet, J.-D. Brion, M. Alami, S. Messaoudi // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V. 19, N 45. – P. 15276-15280.
76. Henke, A. Cu and Ag catalyzed oxidative arylthiation of terminal acetylenes / A. Henke, J. Srogl // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46, N 36. – P. 6819-6821.
77. Frei, R. Fast and highly chemoselective alkynylation of thiols with hypervalent iodine reagents enabled through a low energy barrier concerted mechanism / R. Frei, M. D. Wodrich, D. P. Hari, P.-A. Borin, C. Chauvier, J. Waser // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136, N 47. – P. 16563-16573.
78. Fischer, D. R. Synthesis of 1-alkynyl thiocyanates / D. R. Fischer, B. L. Williamson, P. J. Stang // *Synlett.* – 1992. – N 6. – P. 535-536.
79. Kitamura, T. A novel hypervalent iodine reagent prepared from o-iodosylbenzoic acid and trifluoromethanesulfonic acid. Preparation and reactions of alkynyl(o-carboxyphenyl)iodonium triflates / T. Kitamura, K. Nagata, H. Taniguchi // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – V. 36, N 7. – P. 1081-1084.
80. Shao, X. An electrophilic hypervalent iodine reagent for trifluoromethylthiolation / X. Shao, X. Wang, T. Yang, L. Lu, Q. Shen // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V. 52, N 12. – P. 3457-3460.
81. Ochiai, M. Synthesis of 1-alkynyl(diphenyl)onium salts of group 16 elements via heteroatom transfer reaction of 1-alkynyl(diphenyl)- λ^3 -iodanes / M. Ochiai, T. Nagaoka, T. Sueda, J. Yan, D.-W. Chen, K. Miyamoto // *Org. Biomol. Chem.* – 2003. – V. 1, N 9. – P. 1517-1521.
82. Raap, R. The reaction of 1,2,3-thiadiazoles with base. I. A new route to 1-alkynyl thioethers / R. Raap, R. G. Micetich // *Can. J. Chem.* – 1968. – V. 46, N 13. – P. 1057-1063.
83. Voets, M. Synthesis of alkynyl sulfides resulting from a novel ring cleavage of 5-chloro-1,2,3-thiadiazoles in the presence of organometallic reagents / M. Voets, M. Smet, W. Dehaen // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1: Org. and BioOrg. Chem.* – 1999. – V. 11. – P. 1473-1475.
84. Petrov, M. L. 4-(1-adamantyl)-1,2,3-thiadiazole as a source of adamantylethynyl sulfides / M. L. Petrov, A. A. Shchipalkin, V. A. Kuznetsov // *Russ. J. Org. Chem.* – 2007. – V. 43, N 4. – P. 630-632.
85. Beloglazkina, E. K. New method of synthesis of β -haloalkyl alkynyl sulfides: reaction of alkynesulfenamides with olefins in the presence of phosphoryl halides / E. K. Beloglazkina, M. A. Belova, N. S. Dubinina, I. A. Garkusha, A. K. Buryak, N. V. Zyk // *Russ. J. Org. Chem.* – 2005. – V. 41, N 7. – P. 956-961.

86. Zhu, S.-Q. Oxidative trifluoromethylthiolation of terminal alkynes with AgSCF₃: A convenient approach to alkynyl trifluoromethyl sulfides / S.-Q. Zhu, X.-H. Xu, F.-L. Qing // *Eur. J. Org. Chem.* – 2014. – N 21. – P. 4453-4456.
87. Chen, C. Metal-free oxidative trifluoromethylthiolation of terminal alkynes with CF₃SiMe₃ and elemental sulfur / C. Chen, L. Chu, F.-L. Qing // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134, N 30. – P. 12454-12457.
88. Safa, K. D. Synthesis of thioalkyne-substituted thiazolidine-2-thiones using tris(trimethylsilyl)methyl lithium and carbon disulfide / K. D. Safa, M. Alyari // *Synthesis*. – 2015. – V. 47, N 2. – P. 256-262.
89. Кричевский, Л. А. Синтез и щелочное расщепление S-замещенных тиацетиленовых спиртов / Л. А. Кричевский, А. В. Щелкунов // *ЖОрХ*. – 1971. – Т. 7, Вып. 9. – С. 1888-1890.
90. Щелкунов, А. В. Новые варианты синтеза этинилсульфидов / А. В. Щелкунов, Л. А. Кричевский, М. Ф. Шостаковский // *Доклады АН СССР*. – 1983. – Т. 268, Вып. 6. – С. 1419-1422.
91. Munavalli, S. Reaction of ethynylcyclopentanol with trifluoromethylsulfonyl chloride / S. Munavalli, D. K. Rohrbaugh, D. I. Rossman, H. D. Durst // *J. Fluorine Chem.* – 1999. – V. 98, N 1. – P. 3-9.
92. Shchipalkin, A. A. New synthesis of 4-(1-adamantyl)-2-aryl-1,3-thiazoles from 4-(1-adamantyl)-1,2,3-thiadiazole / A. A. Shchipalkin, M. L. Petrov, V. A. Kuznetsov // *Russ. J. Org. Chem.* – 2011. – V. 47, N 12. – P. 1878-1881.
93. Mayer, R. Synthese der 1,3-dithiol-2-thione ("isotrithione") / R. Mayer, B. Gebhardt, J. Fabian, A. K. Müller // *Angew. Chem.* – 1964. – V. 76, N 3. – P. 143-144.
94. Jin, H. Room temperature and metal-free synthesis of 1,1-dithio-1-alkenes from 1,1-dibromo-1-alkenes and thiols / H. Jin, Y. Yang, C. Kuang, Q. Yang // *Synlett*. – 2011. – N 19. – P. 2886-2890.
95. Schuijl, P. J. W. Preparation of thioamides from alkynethiolates and amines / P. J. W. Schuijl, L. Brandsma // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. – 1968. – V. 87, N 1. – P. 38-40.
96. Mayer, R. Organische schwefelverbindungen. 81. Zur einwirkung von schwefelkohlenstoff und schwefel auf phenylacetylen / R. Mayer, B. Hunger, R. Prousa, A.-K. Müller // *J. Prakt. Chem.* – 1967. – V. 5-6, N 1. – P. 294-301.
97. Schuijl, P. J. W. Preparation of dithioesters from alkynethiolates and thiols. Evidence for the intermediate occurrence of thioketenes / P. J. W. Schuijl, L. Brandsma, J. F. Arens // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. – 1966. – V. 85, N 9. – P. 889-894.

98. Дроздов, А. А. Неорганическая химия. Т. 2: Химия непереходных элементов / А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: Изд. центр «Академия», 2004. – 368 с.
99. Реакции серы с органическими соединениями / под ред. М. Г. Воронкова. – Новосибирск: Наука (Сибирское отделение), 1979. – 367 с.
100. Дерягина, Э. Н. Синтез халькогенорганических соединений в основно-восстановительных системах / Э. Н. Дерягина, Н. В. Руссавская, Л. К. Паперная, Е. П. Леванова, Э. Н. Сухомазова, Н. А. Корчевин // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. – Вып. 11. – С. 2395-2405.
101. Дерягина, Э. Н. Тиолирование полиэлектрофилов серой в системе гидразин-гидрат-амин / Э. Н. Дерягина, Е. П. Леванова, В. А. Грабельных, Э. Н. Сухомазова, Н. В. Руссавская, Н. А. Корчевин // ЖОХ. – 2005. – Т. 75, Вып. 2. – С. 220-225.
102. Леванова, Е. П. Реакции 2,3-дихлор-1-пропена с серой и теллуром в системе гидразингидрат – КОН / Е. П. Леванова, В. А. Грабельных, Н. В. Руссавская, Л. В. Клыба, Е. Р. Жанчипова, А. И. Албанов, О. А. Тарасова, Н. А. Корчевин // ЖОХ. – 2009. – Т. 79, Вып. 6. – С. 925-929.
103. 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.
104. 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. – Р. 440-444.
105. 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.
106. Леванова, Е. П. Реакция 2,3-дихлор-1-пропена с серой в системе гидразингидрат-моноэтаноламин / Е. П. Леванова, В. А. Грабельных, Н. В. Руссавская, И. Б. Розенцвейг, О. А. Тарасова, Н. А. Корчевин // ЖОХ. – 2011. – Т. 81, Вып. 3. – Р. 516-517.
107. Платэ, Н. А. Основы химии и технологии мономеров / Н. А. Платэ, Е. В. Славинский. – М.: Наука, 2002. – 696 с.
108. 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.
109. Sun, D.-Q. An Economical approach to the synthesis of unsaturated thiacyclopentanes / D.-Q. Sun, J.-K. Yang // Synthesis. – 2011. – N 15. – P. 2454-2458.
110. Meijer, J. Chemistry of acetylenic ethers 102: Reaction of di(1-alkynyl) sulfides with sodium sulfide, selenide and telluride. Formation of 1,4-dithiins, 1,4-thiaselenins and 1,4-thiatellurins / J. Meijer, P. Vermeer, H. D. Verkruijsse, L. Brandsma // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1973. – V. 92, N 12. – P. 1326-1330.
111. Grant, A.S. A convenient, one-step synthesis of 1,4-dithiin / A. S. Grant, S. Faraji-Dana, E. Graham // J. Sulf. Chem. – 2009. – V. 30, N 2. – P. 135-136.
112. 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.
113. Леванова, Е. П. Домино-реакция 2,3-дихлор-1-пропена с дифенилдисульфидом в системе гидразингидрат – КОН / Е. П. Леванова, В. А. Грабельных, А. В. Елаев, Н. В. Руссавская, Л. В. Клыба, А. И. Албанов, О. А. Тарасова, Н. А. Корчевин // ЖОХ. – 2013. – Т. 83, Вып. 7. – С. 1088-1092.
114. Tarbell, D. S. The Basic isomerization of allyl aryl sulfides to propenyl aryl sulfides / D. S. Tarbell, M. A. McCall // J. Am. Chem. Soc. – 1952. – V. 74, N 1. – P. 48-56.
115. Дерягина, Э. Н. Изомеризационные процессы при синтезе несимметричных аллилхалькогенидов / Э. Н. Дерягина, Н. А. Корчевин // Изв. АН. Сер. хим. – 1996, Вып. 1. – С. 223-233.
116. Химия ацетиленовых соединений / под ред. Г. Г. Вийе. – М.: Химия, 1973. – 414 с.
117. Воловенко, Ю. М. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков / Ю. М. Воловенко, В. Г. Карцев, И. В. Комаров, А. В. Туров, В. П. Хиля. – М.: Изд. МБФНП, 2011. – 704 с.
118. 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.
119. 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.
120. Dickstein, J. I. Nucleophilic Attacks on Acetylenes. The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond. Part 2 / Dickstein J.I., Miller S.I., Ed. S. Patai. – New York: Wiley J., 1978 – 813 p.
 121. Защитные группы в органической химии / под ред. Дж. МакОми. – М.: Мир, 1976. – 392 с.
 122. Кнорре, Д. Г. Биоорганическая химия / Д. Г. Кнорре, Т. С. Годовикова, С. Д. Мысина, О. С. Федорова. – Новосибирск: Изд. НГУ, 2011. – 480 с.
 123. Смит, В. А. Основы современного органического синтеза: учебное пособие / В. А. Смит, А. Д. Дильман. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 750 с.
 124. Руссавская, Н. В. Высокотемпературный органический синтез. XXXVI. Термолиз фенилорганилхалькогенидов в присутствии ацетилена / Н. В. Руссавская, Н. А. Корчевин, Э. Н. Сухомазова, Л. П. Турчанинова, Э. Н. Дерягина, М. Г. Воронков // ЖОрХ. – 1991. – Т. 27, Вып. 2. – С. 359-364.
 125. Корчевин, Н. А. Термические превращения аллил(2-тиенил)сульфида и селенида / Н. А. Корчевин, Э. Н. Сухомазова, Н. В. Руссавская, Л. П. Турчанинова, М. В. Сигалов, Л. В. Клыба, Э. Н. Дерягина, М. Г. Воронков // ХГС. – 1996. – Вып. 10. – С. 1312-1316.
 126. Corey, E. J. New synthesis of α,β -unsaturated aldehydes using 1,3-bis(methylthio)allyllithium / E. J. Corey, B. W. Ericson, R. Noyori // J. Am. Chem. Soc. – 1971. – V. 93, N 7. – P. 1724-1729.
 127. Фрейдлина, Р. Х. Взаимодействие 1,1-дихлорпропена-2 и кротонового альдегида с аллил(арил)меркаптанами / Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Терентьев, Р.Г. Петрова // Изв. АН СССР, отд. хим. наук. – 1962. – Вып. 2. – С. 282-286.
 128. Cohen, T. Preparative methods for β -acyl vinyl anion equivalents from enones or allyl sulfides / T. Cohen, D. A. Bennett, A. J. Mura // J. Org. Chem. – 1976. – V. 41, N 14. – P. 2506-2507.
 129. Renard, M. Preparation of 3-hydroxyl-vinyl selenides and 1,3-bis(seleno)-propenes / M. Renard, L. Hevesi // Tetrahedron. – 1985. – V. 41, N 24. – P. 5939-5954.
 130. Tanaka, K. A New and convenient synthetic method for cyclopropyl phenyl sulfides / K. Tanaka, H. Uneme, S. Matsue, A. Kaji // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1982. – V. 55, N 9. – P. 2965-2972.
 131. Reich, H. J. Selenium-stabilized carbanions. Synthesis of enals and silyl enones using 1,3-bis(phenylseleno)propene / H. J. Reich, M. C. Clark, W. W. Willis Jr. // J. Org. Chem. – 1982. – V. 47, N 9. – P. 1618-1623.
 132. 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.
133. 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.
 134. Боровлев, И. В. Органическая химия: термины и основные реакции / И. В. Боровлев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 359 с.
 135. Nishimura, T. Comparison of the reaction of benzylammonium N-methylides with that of benzylsulfonium S-methylides / T. Nishimura, C. Zhang, Y. Maeda, N. Shirai, Sh. Ikeda, Y. Sato // Chem. Pharm. Bull. – 1999. – V. 47, N 2. – P. 267-272.
 136. Садеков, И. Д. Химия теллуриорганических соединений / И. Д. Садеков, А. А. Максименко, В. И. Минкин. – Ростов-на-Дону: Изд. Ростовского университета, 1983. – 319 с.
 137. Zefirov, N. S. X-philic reactions / N. S. Zefirov, D. I. Makhon'kov // Chem. Rev. – 1982. – V. 82, N 6. – P. 615-624.
 138. Шостаковский, М. Ф. Химия диацетилена / М.Ф. Шостаковский, А. В. Богданова. – М.: Наука, 1971. – 524 с.
 139. Кудякова, Р. Н. Исследования в области производных диацетилена. XXXVI. Новый метод синтеза 1-алкилтио-1-бутен-3-инов и изучение их поведения в реакциях бромирования и Манниха / Р. Н. Кудякова, А. Н. Волков // ЖОрХ. – 1977. – Т. 13, Вып. 5. – С. 934-938.
 140. Волков, А. Н. Исследование в области производных диацетилена. XLIV. Стереоспецифическое транс-присоединение арил- и бензилмеркаптанов к диацетилену в аммиаке и аминах / А. Н. Волков, К. А. Волкова, Е. П. Леванова, Б. А. Трофимов // ЖОрХ. – 1982. – Т. 18, Вып. 10. – С. 2049-2053.
 141. Pourcelot, G. Dérivés propargyliques, alléniques, et acétyléniques des éléments de la colonne VIb. Préparation / G. Pourcelot, P. Cadot // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1966. – N 9. – P. 3016-3024.
 142. Loughlin, W. A. Preparation of some novel butyl, butenyl, butadienyl and butynyl sulfone electrophiles for use in enolate trapping studies / W. A. Loughlin, R. K. Haynes // Aust. J. Chem. – 1995. – V. 48, N 3. – P. 651-661.
 143. Besace, Y. Amino-1 aryloxy-4 butyne-2 / Y. Besace // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1971. – N 5. – P. 1793-1796.
 144. Zeni, G. Vinylic tellurides: from preparation to their applicability in organic synthesis / G. Zeni, D. S. Liidtkke, R. B. Panatieri, A. L. Braga // Chem. Rev. – 2006. – V. 106, N 3. – P. 1032-1076.

145. Реутов, О. А. Органическая химия. Ч. 1 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 567 с.
146. Табер, А. М. Алленовые углеводороды: получение, свойства, применение / А. М. Табер, Е. А. Мушина, Б. А. Кренцель. – М.: Наука, 1987. – 205 с.
147. Рязанцев, В. А. Взаимодействие арилсульфенил- и арилселенилхлоридов с триметилоловонилацетиленом / В. А. Рязанцев, М. Д. Стадничук, А. А. Петров // ЖОХ. – 1980. – V. 50, Вып. 3. – С. 694-695.
148. Леванова, Е. П. Новый метод синтеза 3(5)-метилпиразола / Е. П. Леванова, В. А. Грабельных, К. А. Волкова, Н. В. Руссавская, Л. В. Клыба, А. И. Албанов, Н. А. Корчевин // ХГС. – 2009. – Вып. 8. – С. 1265-1266.
149. Розенцвейг, И. Б. Неожиданное взаимодействие дибензилдисульфида с гидразином / И. Б. Розенцвейг, А. В. Попов, Е. В. Кондрашов, Г. Г. Левковская // ЖОрХ. – 2009. – Т. 45, Вып. 5. – С. 806-806.
150. Пат. 2545876 US. Alkenylene bisisothiuronium compounds / L. R. W. Clemence, M. T. Leffler; заявитель и патентообладатель Abbott Lab – N 49854; заявл. 17.09.1948; опубл. 20.03.1951.
151. 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. Sulfur Chem. – 2014. – V. 35, N 2. – P. 179-187.
152. 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.
153. Trofimov, B. A. Some features of the reduction of poly(methylene sulfides) and poly(methylene polysulfides) / B. A. Trofimov, E. N. Sukhomazova, N. V. Russavskaya, O. V. Alekminskaya, E. N. Deryagina, G. F. Myachina, S. A. Korzhova, T. A. Skotheim // Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 2000. – V. 162, N 1. – P. 51-63.
154. Chen, C. H. A new synthesis of dihydro-1,4-dithiin / C.H. Chen // Tetrahedron. Lett. – 1976. – V. 17, N 1. – P. 25-28.
155. Andersen, N. H. Dithiane chemistry. III. The addition of Grignard reagents to substituted ketene dithioacetals / N. H. Andersen, P. F. Duffy, A. D. Denniston, D. E. Crotjahn // Tetrahedron Lett. – 1978. – V. 19, N 45. – P. 4315-4318.

156. Okuyama, T. Isolation of dithiolanylium salts and their conversion to ketene dithioacetals and ortho esters / T. Okuyama, W. Fujiwara, T. Fueno // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1986. – V. 59, N 2. – P. 453-456.
157. Wedel, T. Alkylidene[1,3]dithiolane-1,3-dioxides as potent Michael-type acceptors / T. Wedel, J. Podlech // *Synlett.* – 2006. – N 13. – P. 2043-2046.
158. Yamada, J.-i. New trends in the synthesis of π -electron donors for molecular conductors and superconductors / J.-i. Yamada, H. Akutsu, H. Nishikawa, K. Kikuchi // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104, N 11. – P. 5057-5084.
159. 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.
160. Cosimelli, B. Derivatives of 4-amino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidine as novel, potent, and selective A₃ adenosine receptor antagonists / B. Cosimelli, G. Greco, M. Ehlaro, E. Novellino, F. Da Settimo, S. Taliani, C. La Motta, M. Bellandi, T. Tuccinardi, A. Martinelli, O. Ciampi, M. L. Trincavelli, C. Martini // *J. Med. Chem.* – 2008. – V. 51, N 6. – P. 1764-1770.
161. Cechin, S. R. Inhibitory effect of novel pyrimidines on ATP and ADP hydrolysis in synaptosomes from rat cerebral cortex / S. R. Cechin, M. R. C. Schetinger, N. Zanatta, C. C. Madruga, I. L. Pacholski, D. C. Flores, H. G. Bonacorso, M. A. P. Martins, V. M. Morsch // *Chem. Res. Toxicol.* – 2003. – V. 16, N 11. – P. 1433-1439.
162. D'Angelo, N.D. Discovery and optimization of a series of benzothiazole phosphoinositide 3-kinase (PI3K)/mammalian target of rapamycin (mTOR) Dual inhibitors / N. D. D'Angelo, T.-S. Kim, K. Andrews, S. K. Booker, S. Caenepeel, K. Chen, D. D'Amico, D. Freeman, J. Jiang, L. Liu, J. D. McCarter, T. San Miguel, E. L. Mullady, M. Schrag, R. Subramanian, J. Tang, R. C. Wahl, L. Wang, D. A. Whittington, T. Wu, N. Xi, Y. Xu, P. Yakowec, K. Yang, L. P. Zalameda, N. Zhang, P. Hughes, M. H. Norman // *J. Med. Chem.* – 2011. – V. 54, N 6. – P. 1789-1811.
163. Mai, A. 5-Alkyl-2-(alkylthio)-6-(2,6-dihalophenylmethyl)-3,4-dihydropyrimidin-4(3H)-ones: novel potent and selective dihydro-alkoxy-benzyl-oxopyrimidine derivatives / A. Mai, M. Artico, G. Sbardella, S. Massa, E. Novellino, G. Greco, A. G. Loi, E. Tramontano, M. E. Marongiu, P. La Colla // *J. Med. Chem.* – 1999. – V. 42, N 4. – P. 619-627.
164. Mai, A. Structure-based design, synthesis, and biological evaluation of conformationally restricted novel 2-alkylthio-6-[1-(2,6-difluorophenyl)alkyl]-3,4-dihydro-5-alkylpyrimidin-4(3H)-ones as non-nucleoside inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase / A. Mai, G. Sbardella, M. Artico, R. Ragno, S. Massa, E. Novellino, G. Greco, A. Lavecchia, C. Musiu, M. La Colla, C. Murgioni, P. La Colla, R. Loddo // *J. Med. Chem.* – 2001. – V. 44, N 16. – P. 2544-2554.

165. Laufer, S. A. From imidazoles to pyrimidines: new inhibitors of cytokine release/ S. A. Laufer, G. K. Wagner // *J. Med. Chem.* – 2002. – V. 45, N 13. – P. 2733-2554.
166. Parent, A. A. Blocking estrogen signaling after the hormone: pyrimidine-core inhibitors of estrogen receptor-coactivator binding / A. A. Parent, J. R. Gunther, J. A. Katzenellenbogen // *J. Med. Chem.* – 2008. – V. 51, N 20. – P. 6512-6530.
167. Hieke, M. Discovery and biological evaluation of a novel class of dual microsomal prostaglandin E_2 synthase-1/5-lipoxygenase inhibitors based on 2-[(4,6-diphenethoxypyrimidin-2-yl)thio]hexanoic acid / M. Hieke, C. Greiner, M. Dittrich, F. Reisen, G. Schneider, M. Schubert-Zsilavecz, O. Werz // *J. Med. Chem.* – 2011. – V. 54, N 13. – P. 4490-4507.
168. Seto, S. Design, synthesis, and structure–activity relationship studies of novel 2,4,6-trisubstituted-5-pyrimidinecarboxylic acids as peroxisome proliferator-activated receptor γ (PPAR γ) partial agonists with comparable antidiabetic efficacy to rosiglitazone / S. Seto, K. Okada, K. Kiyota, S. Isogai, M. Iwago, T. Shinozaki, Y. Kitamura, Y. Kohno, K. Murakami // *J. Med. Chem.* – 2010. – V. 53, N 13. – P. 5012-5024.
169. Freeman, F. Electrochemical oxidation of 2-pyrimidinethiols and theoretical study of their dimers, disulfides, sulfenyl radicals, and tautomers / F. Freeman, H. N. Po, T. S. Ho, X. Wang // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112, N 7. – P. 1643-1655.
170. Matloobi, M. Microwave-assisted solution- and solid-phase synthesis of 2-amino-4-arylpyrimidine derivatives / M. Matloobi, C. O. Kappe // *J. Comb. Chem.* – 2007. – V. 9, N 2. – P. 275-284.
171. Arvanitis, E. A. Solid-phase synthesis of 2,4-diaminopyrimidines via Lewis acid-mediated aromatic nucleophilic substitution / E. A. Arvanitis, N. Chadha, R. S. Pottorf, M. R. Player // *J. Comb. Chem.* – 2004. – V. 6, N 3. – P. 414-419.
172. Vanden Eynde, J. J. Polymer-assisted synthesis of ethyl 2-amino-4,6-diarylpyrimidine-5-carboxylates / J. J. Vanden Eynde, N. Labuche, Y. Van Haverbeke, L. Tietze // *ARKIVOC.* – 2003. – V. xv. –P. 22-28.
173. Watanabe, M. Synthesis and biological activity of methanesulfonamide pyrimidine- and N-methanesulfonyl pyrrole-substituted 3,5-dihydroxy-6-heptenoates, a novel series of HMG-CoA reductase inhibitors / M. Watanabe, H. Koike, T. Ishiba, T. Okada, S. Seo, K. Hirai // *Bioorg. Med. Chem.* – 1997. – V. 5, N 2. – P. 437-444.
174. Kim, D. C. Synthesis and biological evaluations of pyrazolo[3,4-d]pyrimidines as cyclin-dependent kinase 2 inhibitors / D. C. Kim, Y. R. Lee, B.-S. Yang, K. J. Shin, D. J. Kim, B. Y. Chung, K. H. Yoo // *Eur. J. Med. Chem.* – 2003. – V. 38, N 5. – P. 525-532.

175. Kaspárec, J. A convenient synthesis of trisubstituted pyrido[2,3-d]pyrimidin-7-ones / J. Kaspárec, J. L. Adams, J. Sisko, D. J. Silva // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – V. 44, N 24. – P. 4567-4570.
176. Obrecht, D. A Novel and efficient approach for the combinatorial synthesis of structurally diverse pyrimidines on solid support / D. Obrecht, C. Abrecht, A. Grieder, J. M. Villalgordo // *Helv. Chim. Acta.* – 1997. – V. 80, N 1. – P. 65-72.
177. Gayo, L. M. Traceless linker: oxidative activation and displacement of a sulfur-based linker / L. M. Gayo, M. J. Suto // *Tetrahedron Lett.* – 1997. – V. 38, N 2. – P. 211-214.
178. Maingot, L. Regioselective syntheses of 2,7-(het)arylpyrido[2,3-d]pyrimidines by an orthogonal cross-coupling strategy / L. Maingot, O. Dehbi, F. Buron, M. Aadil, M. Akssira, S. Routier, G. Guillaumet // *Synlett.* – 2012. – V. 23, N 17. – P. 2449-2452.
179. Itami, K. Sequential assembly strategy for tetrasubstituted olefin synthesis using vinyl 2-pyrimidyl sulfide as a platform / K. Itami, M. Mineno, N. Muraoka, J. Yoshida // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126, N 38. – P. 11778-11779.
180. Muraoka, N. Rapid synthesis of CDP840 with 2-pyrimidyl vinyl sulfide as a platform / N. Muraoka, M. Mineno, K. Itami, J. Yoshida // *J. Org. Chem.* – 2005. – V. 70, N 17. – P. 6933-6936.
181. Коваль, И. В. Сульфиды: синтез и свойства / И. В. Коваль // *Усп. хим.* – 1994. – Т. 63, Вып. 4. – С. 338-360.
182. Коваль, И. В. Сульфиды в органическом синтезе. Применение сульфидов / И. В. Коваль // *Усп. хим.* – 1994. – Т. 63, Вып. 2. – С. 154-176.
183. Беккер, Х. Органикум. Т. 1 / Х. Беккер, Г. Домшке, Э. Фангхенель, М. Фишер, К. Гевальд, Р. Майер, Д. Пафель, Г. Шмидт, К. Шветлик, В. Бергер, И. Фауст, Ф. Генц, Р. Глух, К. Мюллер, К. Шолльберг, Э. Зайлер, Г. Цеппенфельд. – М.: Химия, 1992. – 487 с.
184. Luzzio, F. A. Decomposition of S-alkylisothiuronium salts under anhydrous conditions - application to a facile preparation of nonsymmetrical dialkyl sulfides / F. A. Luzzio, A. D. Little // *Syn. Comm.* – 1984. – V. 14, N 3. – P. 209-214.
185. Hengchang, C. A Facile synthesis of unsymmetrical sulfides under phase transfer conditions / C. Hengchang, L. Zhengzhou, L. Wei // *Syn. Comm.* – 1990. – V. 20, N 21. – P. 3313-3316.
186. Bottini, A.T. Reactions with base of 2-propargylthioethanol and the 2-(2-haloallylthio)ethanols / A. T. Bottini, E. F. Böttner // *J. Org. Chem.* – 1966. – V. 31, N 2. – P. 385-388.
187. Пат. 2559614 РФ, C25D3/12. 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; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН – N 2014132336/02; заявл. 05.08.2014; опубл. 10.08.2015.
188. Бахчисайрайцян, Н. Г. Практикум по прикладной электрохимии / Н. Г. Бахчисайрайцян, Ю. В. Борисоглебский, Г. К. Буркат, В. Н. Варыпаев, Р. Г. Головчанская, Г. А. Кокарев, С. С. Кругликов, Г. Н. Начинов, В. Т. Новиков, Б. А. Равдель, Е. М. Румянцев, К. И. Тихонов, К. М. Тютин, Т. Е. Цупак, И. А. Шошина. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
189. Manarin, F. Electrophilic cyclization of 2-chalcogenealkynylanisoles: versatile access to 2-chalcogen-benzo[*b*]furans / F. Manarin, J. A. Roehrs., R. M. Gay., R. Brandão, P. H. Menezes, C. W. Nogueira, G. Zeni // *J. Org. Chem.* – 2009. – V. 74, N 5. – P. 2153-2162.
190. 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.
191. Fedoryński, M. Syntheses of gem-dihalocyclopropanes and their use in organic synthesis / M. Fedoryński // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103, N 4. – P. 1099-1132.
192. Halton, B. Cyclopropanes / B. Halton // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103, N 4. – P. 1327-1370.
193. Lebel, H. Stereoselective cyclopropanation reactions / H. Lebel, J.-F. Marcoux, C. Molinaro, A.B. Charette // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103, N 4. – P. 977-1050.
194. Bonderoff, S. A. Nazarov reactions of vinyl cyclopropylamines: An approach to the imino-Nazarov problem / S. A. Bonderoff, T. N. Grant, F. G. West, M. Tremblay // *Org. Lett.* – 2013. – V. 15, N 11. – P. 2888-2891.
195. Grant, T. N. Interrupted Nazarov reactions using dichlorocyclopropanes: A novel mode of arene trapping / T. N. Grant, F. G. West // *Org. Lett.* – 2007. – V. 9, N 19. – P. 3789-3792.
196. Grant, T.N. A new approach to the Nazarov reaction via sequential electrocyclic ring opening and ring closure / T.N. Grant, F.G. West // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, N 29. – P. 9348-9349.
197. Lenhardt, J. M. gem-Dichlorocyclopropanes as abundant and efficient mechanophores in polybutadiene copolymers under mechanical stress / J. M. Lenhardt, A. L. Black, S. L. Craig // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, N 31. – P. 10818-10819.
198. Wang, J. A remote stereochemical lever arm effect in polymer mechanochemistry/ J. Wang, T. B. Kouznetsova, Z. S. Kean, L. Fan, B. D. Mar, T. J. Martínez, S. L. Craig // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136, N 43. – P. 15162-15165.

199. Caruso, M. M. Mechanically-induced chemical changes in polymeric materials / M. M. Caruso, D. A. Davis, Q. Shen, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109, N 11. – P. 5755-5798.
200. Glazyrin, A. B. Properties of dichlorocyclopropane derivatives of syndiotactic 1,2-polybutadiene / A. B. Glazyrin, M. I. Abdullin, E. R. Gazizova // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2015. – V. 88, N 3. – P. 473-479.
201. Tsue, H. Large acceleration effect of photoinduced electron transfer in porphyrin-quinone dyads with a rigid spacer involving a dihalosubstituted three-membered ring / H. Tsue, H. Imahori, T. Kaneda, Y. Tanaka, T. Okada, K. Tamaki, Y. Sakata // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122, N 10. – P. 2279-2288.
202. Skattebøl, L. Insect juvenile hormone analogues and their biological activity on the sea lice (*lepeophtheirus salmonis*) / L. Skattebøl, Y. Stenstrøm, C. Syvertsen // *J. Agric. Food Chem.* – 2004. – V. 52, N 23. – P. 6944-6949.
203. Wada, K. Synthesis and fungicidal properties of cyclopropanecarboxamides / K. Wada, G. Hänßler, S. Kagabu, U. Kraatz, Y. Kurahashi, H. Sawada // *Agrochem. Discovery. Chapter 4.* – 2000. – P. 35-45.
204. Makosza, M. Reactions of organic anions. XXIV. Catalytic method for preparation of dichlorocyclopropane derivatives in aqueous medium / M. Makosza, M. Wawrzyniewicz // *Tetrahedron Lett.* – 1969. – V. 10, N 53. – P. 4659-4662.
205. Nomura, E. Calixarene-catalyzed generation of dichlorocarbene and its application of organic reactions: The catalytic action of octopus-type calix[6]arene / E. Nomura, H. Taniguchi, Y. Otsuji // *Bull Chem Soc Jpn.* – 1994. – V. 67, N 3. – P. 792-799.
206. Jayachandran, J. P. Selective dichlorocyclopropanation of dicyclopentadiene under controlled phase transfer catalysis conditions / J. P. Jayachandran, M. L. Wang // *Appl. Catal. A-Gen.* – 2001. – V. 206, N 1. – P. 19-28.
207. 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.
208. Свойства органических соединений. Справочник / под ред. А. А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.
209. Несмеянов, А. Н. Взаимодействие 1,1,1-трихлорпропена с меркаптанами / А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Р. Г. Петрова, А. Б. Терентьев // *ДАН СССР.* – 1959. – Т. 127, Вып. 3. – С. 575-577.

210. Brandsma, L. Chemistry of acetylenic ethers 70: Preparation of 1-alkynyl thioethers and 1-alkynyl selenoethers from sodium alkynylides, sulphur or selenium and alkyl halides / L. Brandsma, H. E. Wijers, M. C. Jonker // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1964. – V. 83, N 2. – P. 208-216.
211. Parham, W. E. Notes: heterocyclic vinyl ethers. XV. The Thermal stability of 1,4-dithiadene and its reaction with chlorine / W. E. Parham, B. Gadssy, R.A. Mikulec // J. Org. Chem. – 1959. – V. 24, N 11. – P. 1819-1822.