

ция осуществляется хуже. В результате фосфазосоединения оказываются более электрофильными, причем это свойство так же, как нуклеофильность, подвержено модуляции со стороны заместителей R и Y.

Таким образом, различие свойств фосфазо- и фосфорильных соединений можно объяснить, исходя из различия в степени электронного перекрытия в группах P=N и P=O, определяющих основные свойства рассматриваемых соединений. Меньшая степень такого перекрытия в P=N-группе, определяемая меньшим числом свободных электронных пар на атоме азота, приводит к более резкому разделению зарядов на этой группе и, следовательно, к ее большей реакционной способности.

1. Сравнительная характеристика протонакцепторной способности в Н-связи соединений с P=N- и P=O-группами / И. Ф. Цымбал, Е. В. Рыльцев, Ю. П. Егоров и др. — Теорет. и эксперим. химия, 1981, 17, № 1, с. 44—51.
2. Пеньковский В. В., Пироженов В. В., Егоров Ю. П. Электронные эффекты заместителей в молекулах фосфазосоединений. — Теорет. и эксперим. химия, 1979, 15, № 2, с. 193—196.
3. Строение и протонакцепторная способность трифенилфосфазосоединений и дифенилкетиминов / Ю. П. Егоров, Е. В. Рыльцев, И. Ф. Цымбал, Г. А. Калягин. — Теорет. и эксперим. химия, 1976, 12, № 3, с. 336—341.
4. Тарасевич А. С., Пеньковский В. В., Егоров Ю. П. Изучение электронного строения фосфазосоединений методом ППДП/2. — Теорет. и эксперим. химия, 1977, 13, № 5, с. 589—598.

Институт органической химии
АН УССР

Поступила
19 апреля 1982 г.

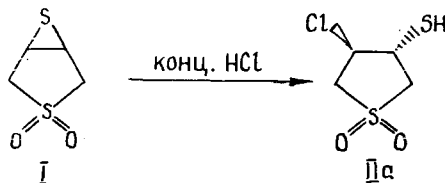
УДК 547.732/299/279.3.22.07.

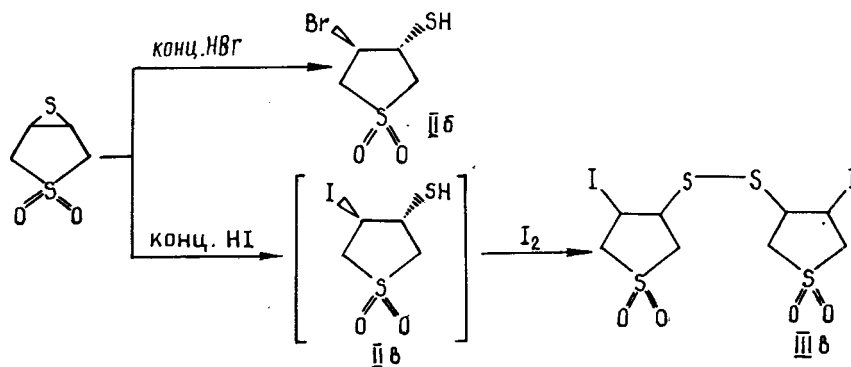
ВЗАМОДЕЙСТВИЕ 3,4-ТИИРАНОТИОЛАН-1,1-ДИОКСИДА С ГАЛОГЕНВОДОРОДАМИ

Ю. В. Безуглый, А. А. Тухарь, В. И. Слуцкий, Т. Э. Безменова

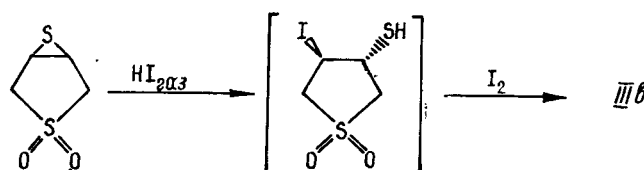
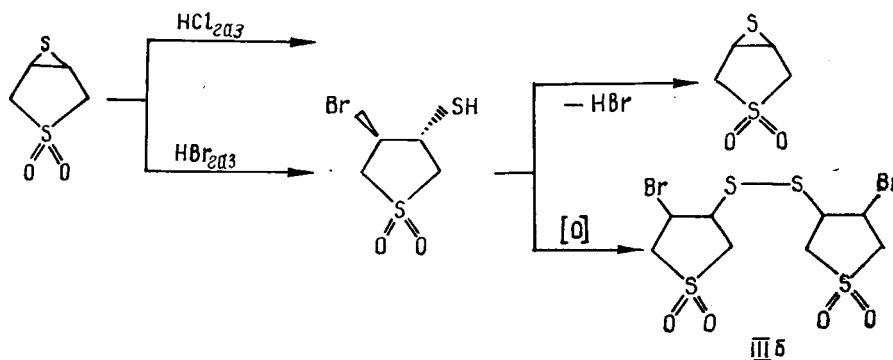
Известно, что эпитиосоединения склонны к полимерным превращениям в условиях катиотропного раскрытия цикла [1]. Однако галогенводороды в определенных условиях реагируют с тиранами, образуя преимущественно мономерные продукты [2, 3]. Интересно было изучить поведение в этой реакции нового бициклического соединения, 3,4-тиирапотиолан-1,1-диоксида (I) [4], для чего проведены реакции данного соединения с галогенводородами в различных растворителях.

Установлено, что при взаимодействии I с концентрированными хлористо-водородной и бромисто-водородной кислотами на холоду образуются соответствующие *транс*-3-галоген-4-тиолтиолан-1,1-диоксиды (IIa, б). Реакция I с хлористо-водородной кислотой катализируется небольшими количествами перхлората лития, тогда как взаимодействие с бромисто-водородной кислотой происходит без катализатора. В реакции соединения I с иодисто-водородной кислотой вместо ожидаемого *транс*-3-иод-4-тиолтиолан-1,1-диоксида (IIв) выделен [бис-(3-иод-1,1-диоксо-тиоланил)]-4,4'-дисульфид (IIIв). Образование его, очевидно, происходит вследствие окисления получающегося первоначально иодтиола IIв иодом, присутствующим в смеси вследствие частичного разложения иодисто-водородной кислоты:

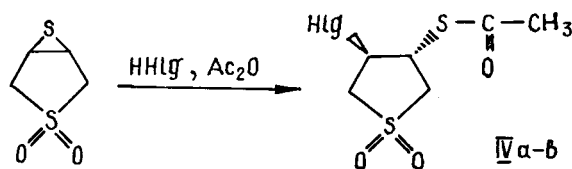




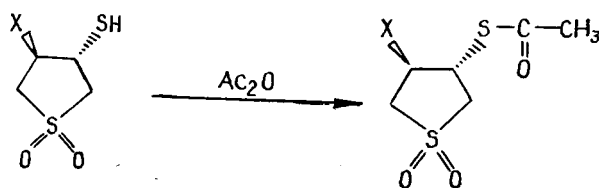
В неводных растворителях эписульфид I не реагирует с хлористым водородом в отсутствие влаги, а с бромистым водородом образует с хорошим выходом продукт IIб. Это соединение легко отщепляет бромистый водород с образованием исходного эписульфида I при стоянии в вакууме, а в присутствии окислителей превращается в [бис-(3-бром-1,1-диокситиоланил)]-4,4'-дисульфид (IIIб). При взаимодействии I с иодистым водородом наблюдается окрашивание раствора, из которого выделен только дисульфид IIIв.



В реакциях тирана I с галогенводородами в растворе уксусного ангидрида получены соответствующие *транс*-3-галоген-4-ацетилтиотиолан-1,1-диоксиды (IVа—в):



IV: α-Hlg = Cl; б - Hlg = Br; в - Hlg = I



X = Cl, Br

Структура синтезированных соединений подтверждена данными элементного состава (табл. 1), ИК- и ПМР-спектров (табл. 2, 3). Разность химических сдвигов метиленовых протонов в соединениях IVa—в указывает на *транс*-расположение заместителей на основании данных работы [5]. Соединения IIa, б при ацилировании уксусным ангидридом дают, соответственно, IVa, б, что указывает на *транс*-расположение атома галогена и тиольной группы в них.

Таблица 1
Характеристика соединений II—IV

Соединение	Метод	Выход, %	T _{пл.} , °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				S	Hal		S	Hal
IIa		91	97—98	34,22—34,50	19,14—19,34	C ₄ H ₇ ClO ₂ S ₂	34,32	19,04
IIб	A	63	92—93	27,98—28,30	33,87—33,99	C ₄ H ₇ BrO ₂ S ₂	27,71	34,63
	B	88						
IIIб	A	94	167—168	27,12—27,27	34,70—34,71	C ₈ H ₁₂ Br ₂ O ₄ S ₄	27,83	34,78
	B	97						
IIIв	A	95	159—159,5	24,20—24,52	45,53—45,77	C ₈ H ₁₂ I ₂ O ₄ S ₄	23,11	45,85
	B	68						
	B	89						
IVa	A	63	102—103	28,30—28,39	14,91—15,06	C ₆ H ₉ ClO ₃ S ₂	28,04	15,54
	B	97						
IVб	A	49	113—114	22,91—23,10	29,57—29,83	C ₆ H ₉ BrO ₃ S ₂	23,48	29,26
	B	98						
IVв		33	131,5—132,5	19,80—20,04	39,68—39,85	C ₆ H ₉ IO ₃ S ₂	20,00	39,69

Таблица 2
Данные ИК-спектров соединений II—IV, см⁻¹

Соединение	$\text{O}=\overset{\text{S}}{\parallel}=\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	C—Hal	S—H	S—S	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$
IIa	1130, 1320	1405	910	2565	—	—
IIб	1120, 1310	1400	565	2560	—	—
IIIб	1125, 1320	1400	585	—	595	—
IIIв	1130, 1315	1400	465	—	590	—
IVa	1120, 1300	1405	910	—	—	1705
IVб	1120, 1290	1405	575	—	—	1695
IVв	1120, 1285	1400	475	—	—	1685

Таблица 3
Химические сдвиги в спектрах ПМР, м. д. в (CD₃)₂C=O

Соединение	2-H	2-H'	Δδ	5-H	5-H'	Δδ	3-H	4-H
IIa	—	—	—	3,42	3,86	0,44	—	4,64
IVa	3,19	3,74	0,55	3,37	3,77	0,40	4,31	4,73
IVб	3,17	3,73	0,56	3,45	3,82	0,37	4,35	4,69
IVв	3,09	3,56	0,47	3,47	3,76	0,29	4,27	4,60

ИК-спектры сняты на спектрометре UR-20 в таблетках KBr, спектры ПМР — на спектрометре «Tesla BS-487 В» (80 МГц) с ГМДС в качестве внутреннего стандарта.

Транс-3-хлор-4-тиолтиолан-1,1-диоксид (IIa). 5,0 г (0,033 моля) I, 0,18 г (0,0016 моля) перхлората лития и 40 мл концентрированной соляной кислоты перемешивали при комнатной температуре в течение 7 сут. Раствор фильтровали. Экстрагировали про-

дукт хлороформом (3×15 мл). Экстракт сушили безводным сульфатом натрия и отгоняли хлороформ при атмосферном давлении. Вещество IIa промывали эфиром и сушили на воздухе. Кристаллизовали из этилового спирта.

Транс-3-бром-4-тиолтиолан-1,1-диоксид (IIб). А. 1,5 г (0,01 моля) I и 20 мл концентрированной бромисто-водородной кислоты перемешивали в темноте при комнатной температуре в течение 2 сут. Обработывали по методике синтеза соединения IIa. Кристаллизовали из хлороформа при сильном охлаждении.

Б. В хорошо перемешиваемую смесь 1,0 г (0,0066 моля) I и 20 мл хлороформа пропускали при комнатной температуре сухой бромистый водород до привеса в 0,0066 моля. Отгоняли хлороформ в вакууме водоструйного насоса. Соединение промывали эфиром и сушили на воздухе. Кристаллизовали из хлороформа при сильном охлаждении.

[Бис-(3-бром-1,1-диоксотииоланил)]-4,4'-дисульфид (IIIб). А. В смесь 1,6 г (0,007 моля) IIб, 15 мл диоксана и 1 мл воды продували при перемешивании воздух в течение 1 ч. Упаривали диоксан в вакууме водоструйного насоса. Продукт кристаллизовали из смеси диоксан — вода (1 : 2).

Б. Смесь 1,33 г (0,0057 моля) IIб, 20 мл хлороформа, 1,45 г (0,0057 моля) иода и 1 мл воды перемешивали до исчезновения бурой окраски. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Кристаллизовали из смеси диоксан — вода (1 : 2).

[Бис-(3-иод-1,1-диоксотииоланил)]-4,4'-дисульфид (IIIв). А. Смесь 1,5 (0,001 моля) I и 15 мл концентрированной иодисто-водородной кислоты перемешивали 3 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Кристаллизовали из ледяной уксусной кислоты.

Б. В смесь 1,0 г (0,0066 моля) I и 10 мл хлороформа пропускали сухой иодистый водород при комнатной температуре, сильно перемешивая, до привеса в 0,0066 моля. Окрашенный раствор упаривали в вакууме водоструйного насоса в токе азота. Масло затирали с диоксаном. Осадок отфильтровывали и сушили в вакууме в отсутствие кислорода. Кристаллизовали из ледяной уксусной кислоты.

В. В смесь 1,5 г (0,01 моля) I и 40 мл диоксана пропускали сухой иодистый водород до привеса в 0,01 моля при комнатной температуре, сильно перемешивая. Из темно-красного раствора высаживали водой белый осадок. Кристаллизовали из смеси диоксан — вода (1 : 2).

Транс-3-хлор-4-ацетилтиотиолан-1,1-диоксид (IVа). А. В смесь 6,0 г (0,04 моля) I и 50 мл уксусного ангидрида пропускали сухой хлористый водород с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 45°, до полного растворения осадка. Раствор упаривали в вакууме водоструйного насоса досуха. Осадок промывали эфиром и сушили на воздухе. Кристаллизовали из этилового спирта.

Б. Смесь 1,87 г (0,01 моля) IIa и 20 мл уксусного ангидрида перемешивали при комнатной температуре 20 мин. Упаривали смесь в вакууме водоструйного насоса досуха. Сухой остаток промывали эфиром и сушили на воздухе. Кристаллизовали из этилового спирта.

Транс-3-бром-4-ацетилтиотиолан-1,1-диоксид (IVб). А. В смесь 3,0 г (0,02 моля) I и 15 мл уксусного ангидрида пропускали сухой бромистый водород с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 35°, до полного растворения осадка. Обработывали по методике синтеза соединения IVa в условиях А.

Б. Смесь 2,3 г (0,01 моля) IIб и 20 мл уксусного ангидрида перемешивали 20 мин при комнатной температуре. Обработывали по методике синтеза соединения IVa в условиях Б.

Транс-3-иод-4-ацетилтиотиолан-1,1-диоксид (IV в). В смесь 1,5 г (0,01 моля) I и 40 мл уксусного ангидрида пропускали сухой иодистый водород, интенсивно перемешивая и охлаждая льдом, с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 25°, до полного растворения осадка. Обработывали по методике синтеза соединения IVa в условиях А.

Разложение транс-3-бром-4-тиолтиолан-1,1-диоксида (IIб). 1,5 г (0,0066 моля) IIб выдерживали в эксикаторе 7 ч при давлении 18 мм рт. ст. Остаток кристаллизовали из этилового спирта. Выход 95%. Вещество идентично 3,4-тиранотиолан-1,1-диоксиду [4].

1. Фокин А. В., Коломиец А. Ф. Химия тиранов.— М.: Наука, 1978.—236 с.
2. Фокин А. В., Коломиец А. Ф., Федюшина Т. И. О раскрытии тиранового цикла галогеноводородами.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 3, с. 670.
3. Odon A., Wylde I. Cinetiques et mecanismes d'ouverture des episulfures en milieu acide II.— Bull. Soc. chim. France, 1967, N 5, p. 1607.
4. А. с. 788650 (СССР). 3,4-Тиранотиолан-1,1-диоксид / Т. Э. Безменова, А. А. Тухарь, Ю. В. Безуглый, В. И. Слуцкий.— Опубл. в Б. И., 1981, № 48.
5. Спектры ПМР и структура 3,4- и 2,5-дизамещенных сульфоланов / Л. В. Спирихин, Р. А. Садыков, Б. В. Флехтер и др.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 5, с. 1029—1033.

Отделение нефтехимии Института физико-органической химии и углехимии АН УССР

Поступила
22 июня 1982 г.