

Никонова Валентина Сергеевна,
к.х.н, м.н.с., Иркутский институт химии СО РАН им. Фаворского,
e-mail: valentina_serg@inbox.ru

Калиев Анвар Равильевич,
м.н.с., Иркутский институт химии СО РАН им. Фаворского
e-mail: lwarzl@gmail.com

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 2,3- И 1,3-ДИХЛОРПРОПЕНОВ С S-НУКЛЕОФИЛАМИ

Nikonova V.S., Kaliev A.R.

ACTIVITY OF 2,3- AND 1,3-DICHLOROPROPENES IN REACTIONS WITH S-NUCLEOPHILES

Аннотация. Реакция дихлорпропенов с S-нуклеофилами приводит к образованию труднодоступных органических производных серы, имеющих ациклическое или циклическое строение, содержащих разнообразные функциональные группы и представляющих интерес в качестве реагентов в органическом синтезе.

Ключевые слова: дихлорпропены, основно-восстановительная система, органические дихалькогениды, элементарная сера.

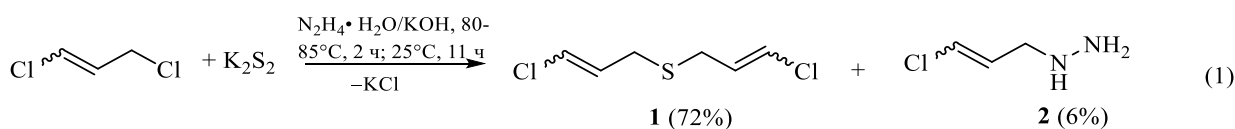
Abstract. The reaction of dichloropropenes with S-nucleophiles leads to the formation of hardly reachable organosulfur derivatives with acyclic or cyclic structure containing various functional groups that made them promising reagents in organic synthesis.

Keywords: dichloropropenes, redox system, organic dichalcogenides, elemental sulfur.

Важными представителями сераорганических соединений являются аллилсульфиды и винилсульфиды. Эти соединения встречаются в живой природе и широко используются в органическом синтезе [1].

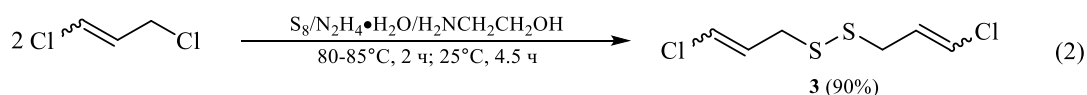
Целью настоящей работы является разработка методов получения сераорганических производных на базе реакций ненасыщенных дигалогенсодержащих электрофилов с S-нуклеофилами, генерируемыми *in situ* действием основно-восстановительной системы «гидразингидрат-основание» на элементарную серу и диорганилдисульфиды.

Изучена реакция 1,3-дихлорпропена (смесь E- и Z-изомеров в соотношении 1.1 : 1) с дисульфид-анионами, *insitu* генерированными из элементарной серы. Установлено, что при использовании KOH в качестве сопутствующего основания, в качестве продуктов были идентифицированы бис-(1-хлорпроп-1-ен-3-ил)сульфид **1** в виде смеси трех изомеров E-Z, E-E, Z-Z в соотношении 1.0 : 0.5 : 0.4 соответственно (схема 1).

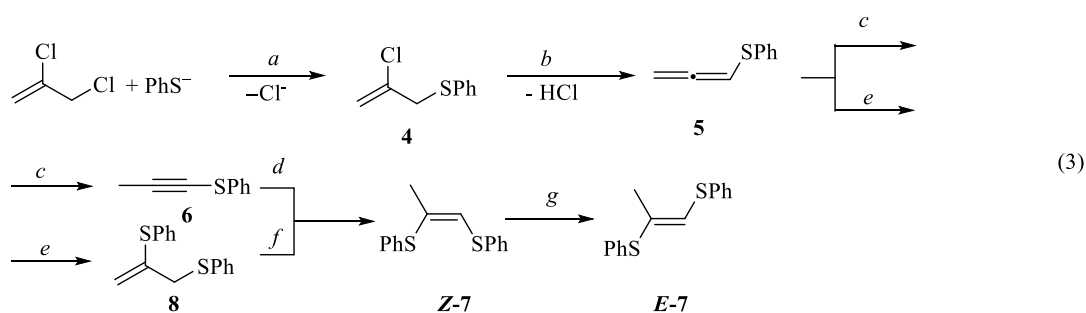


Соответствующий дисульфид **3** с высоким выходом был получен из 1,3-дихлорпропена при использовании для генерирования анионов S₂²⁻ основно-восстановительной системы гидразингидрат-моноэтаноламин (схема 2). Ди-

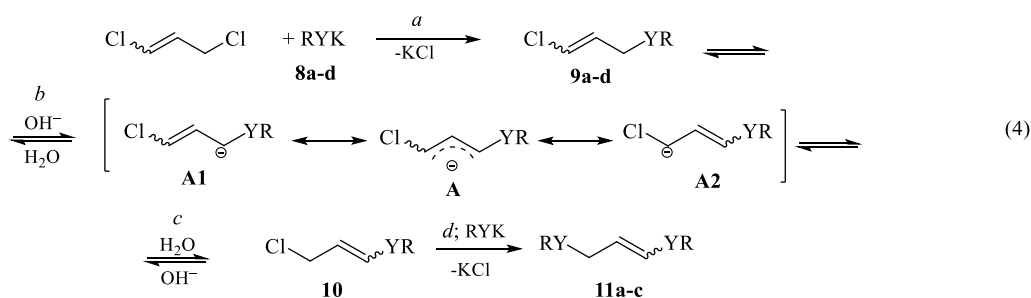
сульфид **3** образуется в виде изомеров *E-Z*, *E-E* и *Z-Z* в соотношении 1.2:0.5 :0.9 соответственно.



Изучено взаимодействие 2,3-дихлорпропена с тиофенолят- и бензилтиолят-анионами, генерированными из дифенилдисульфида и дибензилдисульфида, соответственно, в системе гидразингидрат – KOH. При таком способе генерирования тиофенолята калия превращения 2,3-дихлорпропена, по-видимому, включают следующие стадии (схема 3): нуклеофильное замещение атома хлора при sp^3 -гибридизованном атоме углерода (стадия а); дегидрохлорирование полученного продукта (стадия b); аллен-ацетиленовую перегруппировку (стадия с); присоединение анионов PhS- к тройной связи (стадия d); параллельное присоединение PhS- к алленовому соединению **5** (стадия e); изомеризация **8** в соединение *Z*-**7** (стадия f); изомеризация *Z*-**7** в *E*-**7** (стадия g) [1].



Реакция 1,3-дихлорпропена с халькогенолятами **8a–d** включает нуклеофильное замещение хлора при sp^3 -гибридизованном атоме углерода с образованием 1-хлор-3-халькогенилпроп-1-енов **9a–d** (стадия а), ионизацию хлорпропенов **9**, приводящую к карбанионам **A** (стадия b), аллильную перегруппировку карбанионов **A**, итогом которой являются 1-хлор-3-халькогенилпроп-1-ены **10** (стадия с), замещение хлора в аллильном положении соединений **10** с образованием 1,3-дихалькогенилпропенов **11** (стадия d) (схема 4).



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

ЛИТЕРАТУРА

1. Никонова В.С. Алкенил- и алкинилзамещенные сульфиды на основе ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов и S-нуклеофилов.: дис. канд. хим. наук: 02.00.03. Иркутск, 2018. 130 с.