

**Мануйлов Виктор Валерьевич**,  
магистрант, Ангарский государственный технический университет,  
e-mail: bik.vitek@mail.ru

**Никонова Валентина Сергеевна**,  
к.х.н, н.с., Иркутский институт химии им. Фаворского СО РАН,  
e-mail: valentina\_serg@inbox.ru

**Розенцвейг Игорь Борисович**,  
д.х.н., доцент, зав. лабораторией, Иркутский институт химии им. Фаворского СО РАН,  
e-mail: i\_roz@irioch.irk.ru

**Корчевин Николай Алексеевич**,  
д.х.н., профессор, Ангарский государственный технический университет,  
e-mail: korchevinNA@yandex.ru

## **ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ БИС(2-ХЛОРПРОПЕНИЛ)СУЛЬФИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХАЛЬКОГЕНОВ В СИСТЕМЕ ГИДРАЗИНГИДРАТ–КОН**

**Manuylov V.V., Nikonova V.S., Rozentsveig I.B., Korchevin N.A.**  
**BIS(2-CHLOROPROPENYL)SULFIDE HETEROCYCLIZATION UNDER THE  
ACTION OF CHALCOGENS IN HYDRAZINE HYDRATE–KOH**

**Аннотация.** Изучено направление гетероциклизации бис(2-хлорпропенил)сульфида при его взаимодействии с серой, селеном или теллуром в системе гидразингидрат–КОН. Обсуждается возможный механизм формирования различного типа гетероциклов.

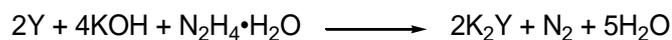
**Ключевые слова:** бис(2-хлорпропенил)сульфид, гидразингидрат–щелочь, сера, селен, теллур, 1,4-дихалькогенины.

**Abstract.** The sense of bis(2-chloropropenyl)sulfide heterocyclization at its interaction with sulfur, selen and tellur in the hydrazine hydrate–KOH system has been studied. The suggest plausible mechanism of different heterocycles formation is discussed.

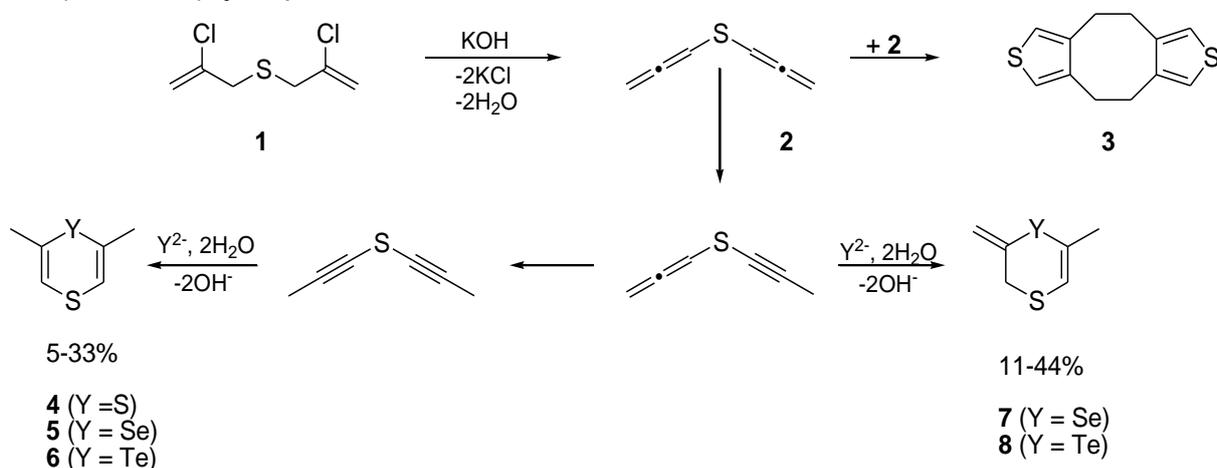
**Keywords:** bis(2-chloropropenyl)sulfide, hydrazine hydrate–KOH, sulfur, selen, tellur, 1,4-dichalcogenins.

Бис(2-хлорпропенил)сульфид **1** содержит несколько реакционноспособных центров, которые обеспечивают широкие перспективы его использования в органическом синтезе. Реализация синтетического потенциала сульфида **1** стала возможной после разработки удобных в препаративном отношении методов его синтеза [1, 2], исходя из 2,3-дихлорпропена – отхода ряда хлорорганических производств. Несмотря на то, что атом хлора в соединении **1** присоединен к  $sp^2$ -гибризованному атому углерода, дегидрохлорирование сульфида за счет присутствия атома серы по механизму E2 легко протекает уже при небольшом нагревании (40-50°C), что приводит к формированию алленовых фрагментов. Чрезвычайно реакционноспособный бис(алленил)сульфид **2** способен подвергаться спонтанной димеризации с образованием уникальной трициклической структуры циклооктадитиофена **3** [3]. Наиболее эффективно (выход 76%) дитиофен **3** образуется из сульфида в среде ацетонитриле при действии КОН. В этих же условиях в присутствии кислорода были получены и другие производные тиофены [3].

Нами впервые исследовано дегидрохлорирование сульфида **1** в системе гидразингидрат–KOH в присутствии элементарных халькогенов (S, Se, Te), которые в этой системе подвергаются восстановительной активации в соответствии со схемой:



Было обнаружено, что при полной конверсии сульфида дитиофен **3** образуется только в следовых количествах, а основными продуктами являются 2,6-диметилдитиин **4**, 2,6-диметилтиаселенин **5**, 2,6-диметилтиателлуриин **6** или их изомеры **7,8**, содержащие 2,3-дигидро-2-метиленовый фрагмент в 1,4-дихалькогениновом цикле. Механизм формирования указанных циклических структур можно представить с учетом участия в реакции продуктов аллен-ацетиленовой перегруппировки первоначально образующегося бис(алленил)сульфида **2**.



Наименее селективно происходит образование дитиина **4**, поскольку при этом образуются другие соединения, структура которых пока не установлена. Однако дигидрометиленовый изомер для Y=S не обнаружен. Среди пар изомеров **5, 7** и **6, 8** в существенном количестве образуется только селеновое производное **7**. Возможно это обусловлено более высокой реакционной способностью аниона  $Se^{2-}$  в ряду  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Te^{2-}$ . Аномально высокая реакционная способность анионов селена была отмечена ранее в реакциях нуклеофильного замещения [4].

Структура полученных продуктов **4–8** доказана совокупностью методов ИК и ЯМР спектроскопии, хроматомасс спектрометрии.

Спектральные и аналитические данные были получены с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования ИРИХ СО РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Леванова Е.П., Грабельных В.А., Руссавская Н.В., Клыба Л.В., Жанчипова Е.Р., Албанов А.И., Тарасова О.А., Корчевин Н.А. ЖОХ. 2009, 79, 925.
2. Леванова Е.П., Вахрина В.С., Грабельных В.А., Розенцвейг И.Б., Руссавская Н.В., Албанов А.И., Санжеева Е. Р., Корчевин Н.А. Особенности синтеза ненасыщенных сульфидов на основе (2-хлорпро-2-ен-1-ил)изотиуроний хлорида. ЖОрХ. 2015. Т.51, № 2. С.175-180.
3. Nikonova V.S., Korchevin N.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Albanov A.I., Rozentsveig I.B. Effective synthesis of hard-to-reach 3,4-disubstituted thiophene derivatives based on bis(2-chloropropenyl) sulfide // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2020. V. 56. N 10. P. 1292-1296.
4. Леванова Е.П., Вахрина В.С., Грабельных В.А., Розенцвейг И.Б., Руссавская Н.В., Албанов А.И., Клыба Л.В., Корчевин Н.А. Халькогенирование 1,4-дихлорбут-2-ина органическими дихалькогенидами в системе гидразингидрат-КОН. Известия АН. Серия химическая. 2015. №9, С.2380