

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 перекрывания в группах  $P=N$  и  $P=O$ , определяющих основные свойства рассматриваемых соединений. Меньшая степень такого перекрывания 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 протоноакцепторной способности в H-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., Пироженко В. В., Егоров Ю. П. Электронные эффекты заместителей в молекулах фосфазосоединений.— Теорет. и эксперим. химия, 1979, 15, № 2, с. 193—196.
3. Строение и протоноакцепторная 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.

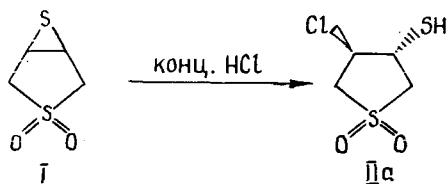
УДК 547.732'299'279.3.22.07.

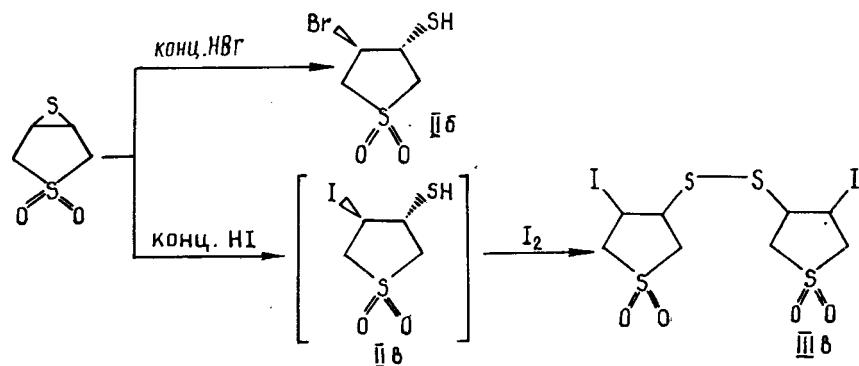
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3,4-ТИИРАНОТИОЛАН-1,1-ДИОКСИДА С ГАЛОГЕНВОДОРОДАМИ

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

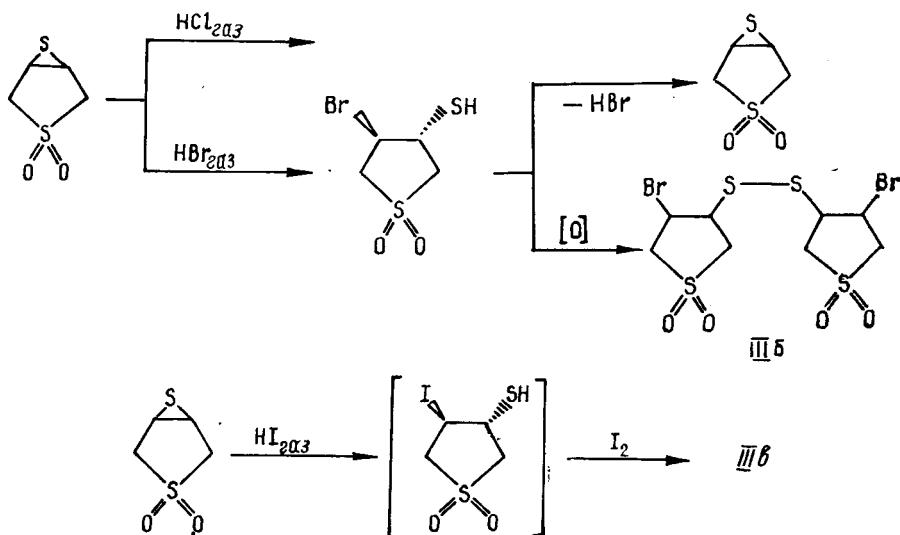
Известно, что эпитиосоединения склонны к полимерным превращениям в условиях катионотропного раскрытия цикла [1]. Однако галогенводороды в определенных условиях реагируют с тииранами, образуя преимущественно мономерные продукты [2, 3]. Интересно было изучить поведение в этой реакции нового бициклического соединения, 3,4-тииранотиолан-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 холода 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-диокситиоланил)]-4,4'-дисульфид (IIIв). Образование его, очевидно, происходит вследствие окисления получающегося первоначально иодтиола IIв иодом, присутствующим в смеси вследствие частичного разложения иодисто-водородной кислоты:

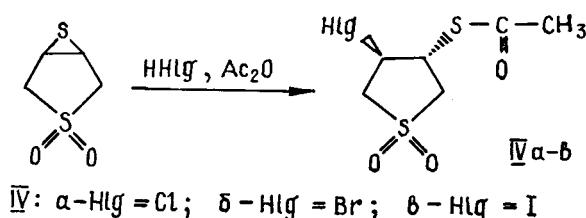




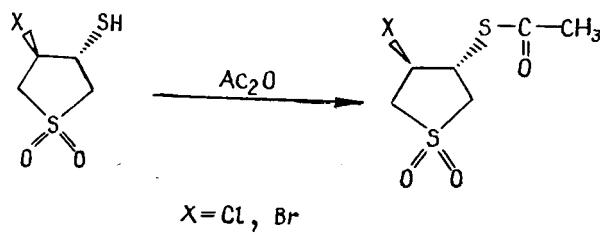
В неводных растворителях эписульфид I не реагирует с хлористым водородом в отсутствие влаги, а с бромистым водородом образует с хорошим выходом продукт IIб. Это соединение легко отщепляет бромистый водород с образованием исходного эписульфида I при стоянии в вакууме, а в присутствии окислителей превращается 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 тиiranов I с галогенводородами в растворе уксусного ангидрида получены соответствующие *транс*-3-галоген-4-ацетилтиолан-1,1-диоксиды (IVa—b):



IV:  $\alpha$ -Hlg = Cl;  $\delta$ -Hlg = Br;  $\beta$ -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, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				S	Hal		S	Hal
IIa		91	97—98	34,22—34,50	19,14—19,34	$\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S}_2$	34,32	19,04
IIб	A	63	92—93	27,98—28,30	33,87—33,99	$\text{C}_4\text{H}_7\text{BrO}_2\text{S}_2$	27,71	34,63
	Б	88						
IIIб	A	94	167—168	27,12—27,27	34,70—34,71	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_4\text{S}_4$	27,83	34,78
	Б	97						
IIIв	A	95	159—159,5	24,20—24,52	45,53—45,77	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{I}_2\text{O}_4\text{S}_4$	23,11	45,85
	Б	68						
	В	89						
IVa	A	63	102—103	28,30—28,39	14,91—15,06	$\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_3\text{S}_2$	28,04	15,54
	Б	97						
IVб	A	49	113—114	22,91—23,10	29,57—29,83	$\text{C}_6\text{H}_9\text{BrO}_3\text{S}_2$	23,48	29,26
	Б	98						
IVв		33	131,5—132,5	19,80—20,04	39,68—39,85	$\text{C}_6\text{H}_9\text{IO}_3\text{S}_2$	20,00	39,69

Таблица 2  
Данные ИК-спектров соединений II—IV,  $\text{см}^{-1}$

Соединение	$\text{O}=\text{S}=\text{O}$	$\text{C}-\text{H}$	$\text{C}-\text{Hal}$	$\text{S}-\text{H}$	$\text{S}-\text{S}$	$-\text{C}=\text{O}$
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  $(\text{CD}_3)_2\text{C=O}$

Соединение	2-Н	2-Н'	$\Delta\delta$	5-Н	5-Н'	$\Delta\delta$	3-Н	4-Н
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 B» (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 ( $3 \times 15$  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 (IIb).* 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. Обрабатывали 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-диокситиоланил)]-4,4'-дисульфид (IIIb).* А. В смесь 1,6 г (0,007 моля) IIb, 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) IIb, 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-диокситиоланил)]-4,4'-дисульфид (IIIb).* 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-ацетилтиолан-1,1-диоксид (IVa).* 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  $45^\circ$ , 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-ацетилтиолан-1,1-диоксид (IVb).* 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  $35^\circ$ , до полного растворения осадка. Обрабатывали по методике синтеза соединения IVa в условиях А.

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

*Транс-3-иод-4-ацетилтиолан-1,1-диоксид (IVc).* 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  $25^\circ$ , до полного растворения осадка. Обрабатывали по методике синтеза соединения IVa в условиях А.

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

1. Фокин А. В., Коломиц А. Ф. Химия тиiranов.— М.: Наука, 1978.—236 с.
2. Фокин А. В., Коломиц А. Ф., Федюшина Т. И. О раскрытии тиiranового цикла галогенводородами.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 3, с. 670.
3. Oddon A., Wyld I. Cinétiques et mecanismes d'ouverture des episulfures en milieux acide II.— Bull. Soc. chim. France, 1967, N 5, p. 1607.
4. А. с. 788650 (СССР). 3,4-Тииранотиолан-1,1-диоксид / Т. Э. Безменова, А. А. Тухар, 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.