

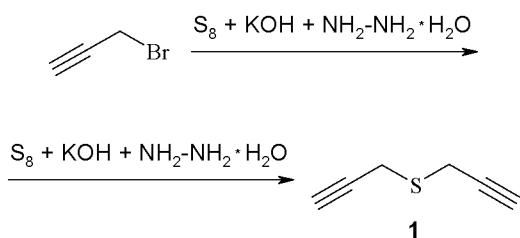
Е. С. СЫЧЕВА, Н. Б. КУРМАНКУЛОВ, К. Б. ЕРЖАНОВ

ПРИМЕНЕНИЕ СИСТЕМЫ S_8 -КОН-НН₂НН₂•Н₂О ДЛЯ СИНТЕЗА ДИПРОПАРГИЛСУЛЬФИДА И ПОЛУЧЕНИЕ ЕГО СУЛЬФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Осуществлен синтез ди(проп-2-инил)сульфида взаимодействием 3-бромопроп-1-ина с элементной серой, растворенной в системе гидразин-гидрат-гидроксид калия и получены триалкилсульфоний галогениды.

Наиболее доступным методом синтеза ди-пропаргилсульфида является взаимодействие сульфидов щелочных металлов с бромистым пропаргилом в водно-метанольной среде [1]. Теоретический и практический интерес представляет изучение возможности синтеза ди-пропаргилсульфида из элементной серы. С целью разработки прямого метода синтеза ди-пропаргилсульфида изучены реакции элементной серы с бромистым, хлористым пропаргилом в условиях межфазного катализа и сверхосновной среде и установлено, что в этих условиях происходит сильное осмоление реакционной массы и выход ди-пропаргилсульфида не превышает 40% [2].

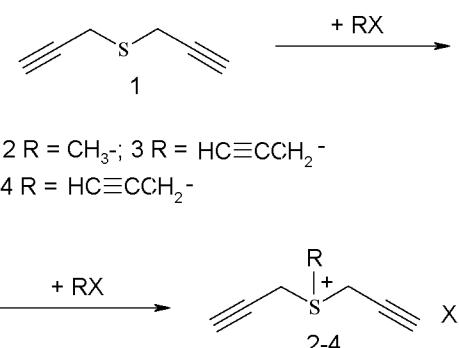
Авторами работы [3] разработан способ растворения и активации элементной серы в системе гидразингидрат-щелочь, позволяющий получать высококонцентрированные растворы полисульфидов щелочных металлов, использование которых для алкилирования высших алкилгалогенидов приводит к диалкилсульфидам, которые трудно получить иными путями. Нами также применена система S_8 -КОН-НН₂НН₂•Н₂О для получения ди-пропаргилсульфида. Реакцию проводили в две стадии: на первой стадии порциями вводили серу по мере ее растворения в раствор гидразингидрат-гидроксид калия и получали насыщенные темно-красные растворы; затем добавляли бромистый пропаргил до образования ди-пропаргилсульфида.



После обработки реакционной смеси выделен с выходом 77,7% ди(проп-2-инил)сульфид 1,

структура которого установлена с помощью данных ИК-, ЯМР ¹Н- и ЯМР ¹³С-спектроскопии. Наличие в ИК-спектре интенсивных полос поглощения при 3288 и 636 cm^{-1} , характерных для валентных колебаний терминальной ацетиленовой связи и тиоэфирной группы соответственно, а в ПМР-спектре – резонансных сигналов протона при ацетиленовой связи в области 2,28 м.д. в виде триплета с константой спин-спинового расщепления $J = 2,4$ Гц, метиленовых протонов в области 3,41 м.д. в виде дублета с $J = 2,4$ Гц, а также в ЯМР ¹³С-спектре резонансных сигналов углеродных атомов при 71,51 м.д. ($=CH$), 78,95 м.д. ($-C\equiv$) и 18,74 м.д. ($S-\text{CH}_2$) доказывает строение синтезированного сульфида 1.

Превращение сульфидной функции в сульфоневую является одним из важнейших синтетических приемов, широко применяемых в многоступенчатых органических синтезах [4]. В целях получения новых сульфоневых солей проведено взаимодействие ди-пропаргилсульфида с галогенпропаргилами и йодистым метилом в среде кипящего диэтилового эфира. В результате получены пропаргилсульфоневые соли – метил-ди(проп-2-инил)сульфония йодид 2 с выходом 32%, три(проп-2-инил)сульфония хлорид (43%) 3, три(проп-2-инил)сульфония йодид (50%) 4 в виде кристаллов.



Таким образом, показана возможность синтеза дипропаргилсульфида в системе сера–щелочь–гидразингидрат и получения новых пропаргилсульфониевых солей. Получены новые синтоны для дальнейших исследований и изучена их реакционная способность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ди(проп-2-инил)сульфид 1. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой, вносили гидроксид калия 2,6 г (0,046 моль), 10 мл гидразингидрата и при перемешивании порциями добавляли 1,5 г (0,046 моль) серы. Растворение завершалось в течение 1 ч. Затем реакционную массу нагревали до 70 °C в течение 2 ч, охлаждали и при 30 °C вводили 10,0 г (0,084 моль) бромистого пропаргила, массу перемешивали в течение 2 ч при температуре 30 °C. После окончания реакции в колбу добавляли 10 мл воды и экстрагировали эфиром (4x30 мл), объединенные эфирные экстракты сушили поташом и отгоняли эфир. В результате получили 3,6 г (77,7%) соединения 1 с т. кип. 42 °C/3 мм.

Метилди(проп-2-инил)сульфония йодид

2. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, вносили 0,5 г (4,54 ммоль) дипропаргилсульфида 1, в присутствии 10 мл диэтилового эфира добавляли 0,64 г (4,51 ммоль) метилийодида, смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре, кристаллический осадок промывали эфиром (3x15 мл). Получили 0,7 г (61,4%) соединения 2, т. пл. выше 250 °C. Формула C₇H₉SJ. Вычисле-

но, %: C 33,35, H 3,60, S 12,72, J 50,34. Найдено, %: C 34,52, H 3,00, J 49,79.

Три(проп-2-инил)сульфония хлорид 3. В аналогичных условиях из 0,6 г (5,45 ммоль) ди(проп-2-инил)сульфида 1 с 0,4 г (5,37 ммоль) хлористого пропаргила получили 0,36 г (35,6%) соединения 3. Формула C₉H₉SCl. Вычислено, %: C 58,53, H 4,91, S 17,36, Cl 19,20. Найдено, %: C 58,80, H 4,57, S 18,54, Cl 21,10.

Три(проп-2-инил)сульфония йодид 4. В аналогичных условиях из 1,0 г (9,08 ммоль) ди(проп-2-инил)сульфида 1 с 1,5 г (9,04 ммоль) пропаргилйодида получили 0,75 г (29,9%) соединения 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сато К. Изучение производных пропаргилового спирта. 1. О реакциях бромистого пропаргила // J. Chem. Soc. Japan. 1955. V. 76, N 12. P. 1404-1406.
2. Курманкулов Н.Б., Сычева Е.С., Ержанов К.Б., Мальшева С.Ф., Белогорлова Н.А. Синтез, превращения и свойства дипропаргилсульфидов // Химический журнал Казахстана. 2004. №4. С. 135-151.
3. Дерягина Э.Н., Козлов И.А., Вершаль В.В., Бабкин В.А. Высокоэффективные растворители и реагенты для элементной серы // Ж. общ. химии. 1996. Т. 66, вып. 8. С. 1279-1282.
4. Ненайденко В.Г., Баленкова Е.С. Новые синтетические возможности сульфониевых солей // Ж. орг. химии. 2003. Т. 39, № 3. С. 323-362.

Резюме

Ди(проп-2-инил)сульфиді синтезі 3-бромпроп-1-иннің күкірт элементімен гидразингидрат-калий гидрототығы жүйесінің ерітіндісінде әрекеттесуі арқылы іске асырылған және триалкилсульфон галогениды алынған.