

Е. Д. Савин, В. И. Неделькин, Д. В. Зверев

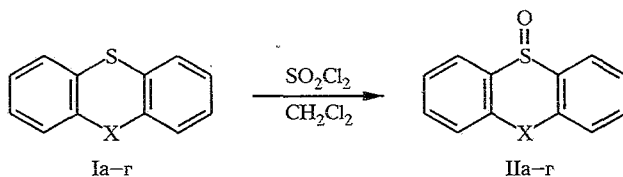
СУЛЬФУРИЛХЛОРИД В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗОТИОФЕНА, ФЕНОКСАТИИНА И ТИАНТРЕНА

Исследовано взаимодействие сульфурилхлорида с дибензотиофеном и родственными гетероциклическими системами. Показано, что в различных условиях реализуется С- или S-галогенирование гетероцикла. Синтезирован и охарактеризован ряд новых хлорпроизводных дибензотиофена, феноксатиина и тиантрена.

Общая проблема хлорирования конденсированных гетероциклов, содержащих сульфидную серу, состоит в том, что взаимодействие этих соединений с молекулярным хлором протекает формально как окисление за счет образования гидролитически нестойких интермедиатов сульфуранового типа, дающих в итоге соответствующие сульфоксиды [1, 2]. Ранее нами сообщалось о применении сульфурилхлорида в синтезе недоступных другими методами полихлорированных дибензотиофенов [3]: в отсутствие растворителя система сульфурилхлорид / катализатор Фриделя—Крафтса является эффективным С-хлорирующим агентом. В настоящей работе нами обобщены данные по взаимодействию сульфурилхлорида с дибензотиофеном, феноксатином и тиантреном (Ia—v) в различных условиях.

Исследование реакции в растворителях, инертных к действию сульфурилхлорида (хлороформ, четыреххлористый углерод, гексан, уксусная кислота), показало, что, как и в случае элементарного хлора, имеет место S-хлорирование гетероцикла с образованием сульфоксидов (IIa—г) (схема 1). Обработка тиантрена Iv двойным избытком сульфурилхлорида позволяет получить соединение с $T_{пл}$ 284...286 °С, являющееся, согласно литературным данным [4], *транс*-5,10-диоксидом тиантрена IIг. Сырой продукт указанной реакции плавится в интервале 270...272 °С, что связано с образованием смеси *транс*- и *цис*-изомеров IIг. Последний обладает лучшей растворимостью по сравнению со своим *транс*-аналогом и может быть выделен из смеси экстракцией хлороформом.

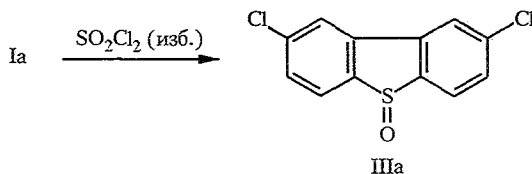
Схема 1



а X = простая связь, б X = O, в X = S, г X = SO

Нами было замечено, что увеличение количества сульфурилхлорида в случае дибензотиофена и проведение процесса при температуре кипения реакционной смеси приводит к образованию S-оксида 2,8-дихлородибензотиофена (IIIa) с выходом до 65% (схема 2). Для других изученных соединений I подобный эффект не наблюдался.

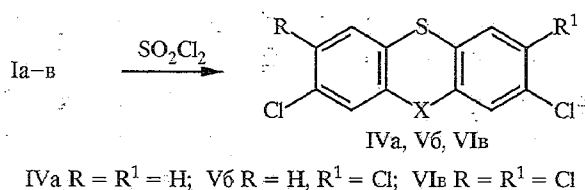
Схема 2



Интересно также отметить различия в картинах масс-спектрометрической фрагментации рассматриваемых сульфоксидов. Для S-оксидов дибензотиофена IIa и IIIa характерны интенсивные пики, отвечающие ионам $[M-O]^+$, при отсутствии пиков молекулярного иона. При фрагментации S-оксида IIb основным является ион $[M-SO]^+$, а в случае производных тиантрена IIв,г наряду с молекулярным ионом образуются ионы $[M-O]^+$ и $[M-SO]^+$.

Нами исследовалось также взаимодействие циклических сульфидов Ia—в с сульфурилхлоридом в отсутствие растворителя (метод А). В общем случае, при температуре 0...25 °С, образуется смесь C-галогенированных продуктов, содержащая, по данным масс-спектрометрии, от ди- до тетрахлоропроизводного, причем преимущественное образование одного из них зависит от реакционной способности исходного соединения I: в случае Ia образуется 2,8-дихлородибензотиофен (IVa), Ib — 2, 3, 8-трихлорофеноксатиин (Vb), Iv — 2, 3, 7, 8-тетрахлоротриантен (VIv) (схема 3).

Схема 3

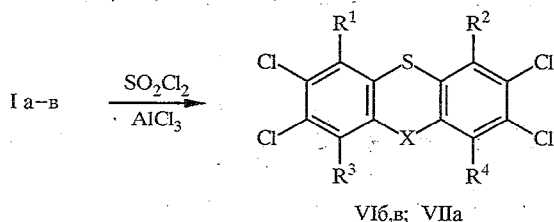


Использование более жестких условий (избыток сульфурилхлорида, увеличение продолжительности реакции, температура 50...70 °С) несколько повышает конверсию исходного соединения, практически не изменяя характер и соотношение продуктов.

Рассматриваемая реакция хлорирования еще более интенсивно протекает при использовании системы сульфурилхлорид / катализатор Фриделя—Крафтса (метод Б). Так как сульфурилхлорид способен растворять большинство металлов с образованием их хлоридов, то в данном процессе можно применять, например, мелкодисперсный порошок алюминия вместо его безводного галогенида.

Характерное окрашивание реакционной смеси свидетельствует о свойственном для ароматических тиоэфиров образованию катион-радикальных комплексов под действием многих электрофильных агентов. С точки зрения механизма наиболее вероятным представляется нуклеофильное присоединение хлорид-аниона к комплексу соединения I с катализатором Фриделя—Крафтса. Не исключена также возможность так называемого «восстановительного галогенирования» сульфоксидов, описанная для фенотиазина [5]. На схеме 4 приведены преобладающие продукты хлорирования.

Схема 4



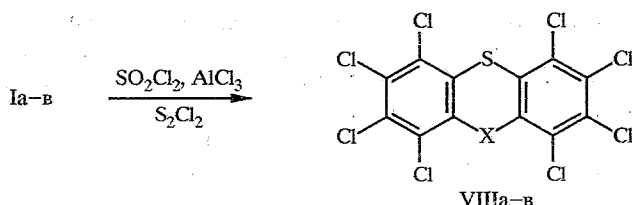
Интересно отметить, что в этом случае самая высокая степень хлорирования наблюдается для дибензотиофена, который превращается в 2,3,4,6,7,8-гексахлородибензотиофен (VIIa). Феноксатиин и тиантрен образуют 2,3,7,8-тетрахлоропроизводные VIb и VIv соответственно.

Характеристики S-оксидов и хлорпроизводных дибензотиофена, феноксатина и тиантрена

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т _{пл.} , °C	ИК спектр, ν , см ⁻¹	Масс-спектр, m/z (относит. интенсивность, %)	Выход, %
		C	H	Cl	S				
IIa	C ₁₂ H ₈ OS	<u>71,94</u>	<u>4,06</u>	—	<u>16,04</u>	184...186	1058 (S=O)	[M-O] ⁺ 184 (100)	74
		72,00	4,00	—	16,00				
IIб	C ₁₂ H ₈ O ₂ S	<u>66,63</u>	<u>3,67</u>	—	<u>14,85</u>	153...154	1054 (S=O)	[M-SO] ⁺ 168 (100)	68
		66,67	3,70	—	14,81				
IIв	C ₁₂ H ₈ OS ₂	<u>62,02</u>	<u>3,50</u>	—	<u>27,62</u>	143...145	1061 (S=O)	M ⁺ 232 (98)	65
		62,07	3,45	—	27,59				
цис-IIIг	C ₁₂ H ₈ O ₂ S ₂	<u>58,11</u>	<u>3,19</u>	—	<u>25,78</u>	284...286	1051 (S=O)	M ⁺ 248 (92)	38
		58,06	3,23	—	25,81				
транс-IIIг	C ₁₂ H ₈ O ₂ S ₂	<u>58,01</u>	<u>3,22</u>	—	<u>25,84</u>	249...251	1059 (S=O)	M ⁺ 248 (100)	44
		58,06	3,23	—	25,81				
IIIa	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ OS	<u>53,56</u>	<u>2,27</u>	<u>26,42</u>	<u>11,94</u>	205...207	1057 (S=O)	[M-O] ⁺ 252 (100)	62
		53,53	2,23	26,39	11,90				
IVa	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ S	<u>56,95</u>	<u>2,40</u>	<u>28,09</u>	<u>12,61</u>	198...200	875, 820 (C-H)	M ⁺ 252 (100)	73
		56,92	2,37	28,06	12,65				
Vб	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ OS	<u>47,47</u>	<u>1,69</u>	<u>35,12</u>	<u>10,58</u>	179...180	860 (C-H)	[M-SO] ⁺ 254 (100)	81
		47,45	1,65	35,09	10,54				
VIб	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ OS	<u>42,57</u>	<u>1,20</u>	<u>42,05</u>	<u>9,51</u>	228...230	870 (C-H)	M ⁺ 336 (100)	77
		42,60	1,18	42,01	9,47				
VIв	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ S ₂	<u>40,72</u>	<u>1,15</u>	<u>40,16</u>	<u>18,11</u>	243...245	865 (C-H)	M ⁺ 352 (100)	86
		40,68	1,13	40,11	18,08				
VIIa	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ S	<u>36,69</u>	<u>0,48</u>	<u>54,60</u>	<u>8,25</u>	240...242	840...810 (C-H)	M ⁺ 390 (100)	52
		36,83	0,51	54,48	8,18				
VIIa	C ₁₂ Cl ₈ S	<u>31,53</u>	—	<u>61,87</u>	<u>7,02</u>	326...328	1668 (C-H)	M ⁺ 456 (100)	96
		31,31	—	61,74	6,96				
VIIIб	C ₁₂ Cl ₈ OS	<u>30,29</u>	—	<u>59,61</u>	<u>6,74</u>	301...303	1672 (C-H)	M ⁺ 472 (94)	92
		30,25	—	59,66	6,72				
VIIIв	C ₁₂ Cl ₈ S ₂	<u>29,22</u>	—	<u>57,68</u>	<u>12,98</u>	347...349	1670 (C-H)	M ⁺ 488 (87)	92
		29,27	—	57,72	13,01				

Применение реагента «BMS» — смеси монохлорида серы, сульфурилхлорида и хлорида алюминия (метод В) — приводит к исчерпывающему хлорированию соединений Ia—в с образованием перхлорированных продуктов (VIIIa—в) (схема 5).

Схема 5



Полученные хлорпроизводные IV—VIII представляют собой высокоплавкие кристаллические продукты, растворимые исключительно в кипящих амидных растворителях, что крайне затрудняет их выделение и идентификацию. Вывод об ориентации замещения был сделан нами на основании литературных данных по относительной реакционной способности тех или иных положений исходного соединения I при галогенировании. Также были использованы характеристические полосы ИК спектров в областях 2000...1660 и 700...890 см^{-1} , ответственные за внеплоскостные колебания связи C—H, зависящие от числа соседних атомов водорода.

Несмотря на высокую лабильность сульфидной связи по отношению к хлориду алюминия [6] и, в меньшей степени, к сульфурилхлориду [7], в условиях опыта подобное расщепление не наблюдалось.

Поскольку имеются литературные данные о сульфохлорировании ароматических и гетероциклических соединений под действием сульфурилхлорида [8] и его комплексов с амидными растворителями [9], представлялось целесообразным исследовать такую возможность для соединений Ia—в. Последние, однако, оказались индифферентными к воздействию комплекса сульфурилхлорид—ДМФА, а собственно сульфурилхлорид оказывал только хлорирующее действие.

Данные о выходах и физико-химические характеристики соединений II—VIIIa—в приведены в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 (для сульфоксидов в хлороформе, для галогенпроизводных — в таблетках KBr).

Масс-спектрометрические исследования проведены на приборе Kratos MS 908 (70 эВ). Использовались свежеперегнанные сульфурилхлорид и монохлорид серы.

Синтез сульфоксидов IIa—г и IIIa. К раствору 10 ммоль соединения I в 50 мл хлористого метилена при перемешивании и температуре 0...5 °C по каплям добавляют 0,8 мл (11,4 ммоль) сульфурилхлорида (при синтезе соединений IIг и IIIa добавляют 1,6 и 3,2 мл сульфурилхлорида соответственно, при получении сульфоксида IIIa эту операцию проводят при температуре 50...55 °C). По окончании выделения диоксида серы и хлороводорода реакционную смесь выдерживают сутки при комнатной температуре. Осадок продукта отфильтровывают, промывают несколькими порциями гексана, сушат, перекристаллизовывают из хлороформа.

Хлорирование соединений Ia—в.

А. Сульфурилхлоридом. Растворяют 10 ммоль соединения I в 8 мл (114 ммоль) сульфурилхлорида при интенсивном перемешивании и температуре 20...25 °C. Реакционную смесь выдерживают несколько суток при комнатной температуре до полного исчерпывания сульфурилхлорида. Образовавшуюся массу промывают ацетоном, высушивают, экстрагируют хлороформом. Нерастворимые в хлороформе продукты хлорирования (IVa, Vb или VIb) перекристаллизовывают из ДМФА.

Б. Системой сульфурилхлорид / хлорид алюминия. К суспензии 1 г (7,5 ммоль) безводного хлорида алюминия в 10 мл (142 ммоль) сульфурилхлорида при перемешивании и температуре

-5...-10 °С в один прием добавляют 10 ммоль соединения I. Протекает интенсивная реакция, сопровождающаяся характерным окрашиванием реакционной смеси и выделением хлороводорода и диоксида серы. Окончание реакции определяют по прекращению выделения газа и затвердеванию реакционной массы. Сырой продукт, представляющий собой смесь соединений различной степени хлорирования, последовательно промывают ацетоном для удаления следов сульфурилхлорида и наиболее растворимых галогенпроизводных, экстрагируют нитробензолом. Нерастворимый в нитробензоле остаток сушат в вакууме и перекристаллизовывают из ДМАА или ДМФА.

В. Реагентом «BMS». Хлорирование проводят аналогично методу Б, но используют смесь 10 мл (142 ммоль) сульфурилхлорида и 2 мл (24,9 ммоль) монохлорида серы. Затвердевшую реакционную смесь промывают хлороформом, ацетоном, экстрагируют ДМФА, из растворимой в ДМФА части упариванием выделяют продукт хлорирования VIII.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-03-33864).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ashby J., Cook C. C. // *Advances in Heterocyclic Chemistry*. — 1974. — Vol. 16. — P. 181.
2. Breslow D. S. // *Multi-sulphur and Sulphur and Oxygen Five- and Six-membered Heterocycles*. — N. Y.: J. Wiley and Sons, 1966. — P. 864, P. 1155.
3. Савин Е. Д., Неделькин В. И. // *ХГС*. — 1996. — № 8. — С. 1132.
4. Hunt M., Marvel C. S. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1935. — Vol. 57. — P. 1691.
5. Bodea C., Silberg J. // *Rev. Roumaine Chim.* — 1964. — Vol. 9. — P. 425.
6. Kinoshita M., Akamatu H. // *Bull. Chem. Soc. Japan*. — 1962. — Vol. 35. — P. 1040.
7. Rege A. V., Airan J. W., Shah S. V. // *J. Ind. Chem. Soc.* — 1948. — Vol. 25. — P. 43.
8. А. с. 568637 СССР. — 1977. / Москвичев Ю. А., Миронов Г. С., Фарберов М. И., Рублева М. М., Колобов Г. В.
9. Sone T., Abe Y., Sata N. // *Bull. Chem. Soc. Japan*. — 1985. — Vol. 58. — P. 1063.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова, Москва 117813

Поступило в редакцию 21.10.96