

С. Н. Гайдамака, О. А. Шанталий, И. А. Ральчук

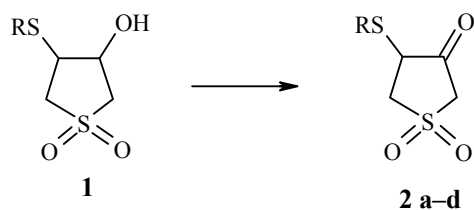
**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА β -ОКСОСУЛЬФИДОВ
ДИОКСОТИОЛАНОВОГО РЯДА**

На примере β -гидроксисульфидов диоксотиоланового ряда показана возможность селективного окисления гидроксильной группы до карбонильной в присутствии сульфидной. Предложена и подтверждена экспериментально последовательность превращений, приводящая к конечным β -оксосульфидам. Разработан новый оригинальный способ получения β -оксосульфидов. Изучены некоторые свойства синтезированных соединений.

Ключевые слова: β -гидроксисульфиды, β -оксосульфиды, пятичленные циклические сульфоны, селективное окисление, химические свойства.

Пятичленные циклические сульфоны – весьма реакционноспособные соединения, представляющие интерес как для синтетической органической химии, так и для конструирования веществ с практически полезными свойствами [1]. Среди них заметное место занимают карбонильные производные. Наличие карбонильной группы в сочетании с тиолановым циклом значительно расширяет синтетические возможности этого класса соединений. Они находят применение в пептидном синтезе [2], синтезе гормональных препаратов [3], гетероциклических аналогов стероидов [4, 5], инсектоакарицидов [6], гербицидов [7]. Кроме того, они могут быть удобными интермедиатами для получения различных типов циклических сульфонов [8].

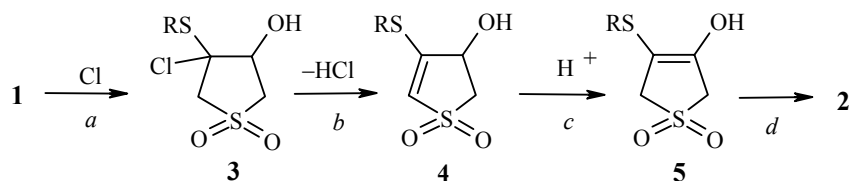
Ранее [9] нами была показана принципиальная возможность селективного окисления гидроксильной группы до карбонильной в присутствии сульфидной в β -гидроксисульфиде диоксотиоланового ряда **1** (R = Me) с применением хлорирующих агентов (элементарный хлор, сульфурил-хлорид) и образованием кетосульфидов **2** [9].



1, 2a R = Me; **2 b** R = Et, **c** R = *p*-MeC₆H₄, **d** R = *p*-BrC₆H₄

Последующее изучение этой реакции показало, что непосредственного окисления гидроксильной группы при этом не происходит [10]. Вначале протекает заместительное хлорирование у атома C(4) с образованием хлорида **3**, сопровождающееся элиминированием хлористого водорода и возникновением сульфолена **4**, а затем – миграция двойной связи в кислую

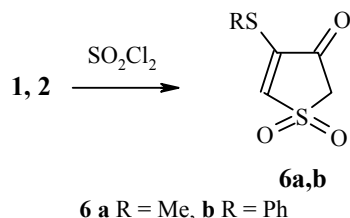
среде, которая приводит к енолу **5** и конечному продукту – кетону **2**.



Изомеризация двойной связи в соединении **4** ($R = p\text{-C}_6\text{H}_4$), выделенном дробной кристаллизацией из сырого продукта реакции гидроксисульфида **1** с SO_2Cl_2 , установлена методом ИК спектроскопии по исчезновению полосы поглощения гидроксильной группы и появлению карбонильной в насыщенном хлороводородом растворе метиленхлорида.

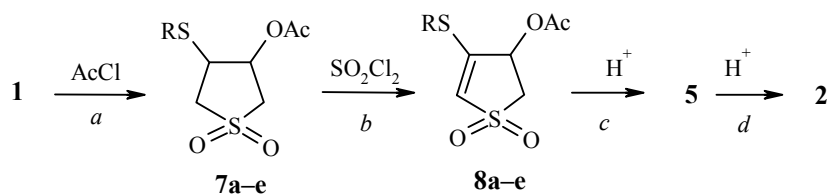
Миграция двойной связи в диоксотиолоановом цикле, как правило, имеет карбанионный характер, т. е. происходит в щелочной среде [11]. Имеются отдельные примеры изомеризации в кислой среде, например [12], однако природа их не изучена. Отмечено, что двойная связь в 4-гидрокси-2-тиолен-1,1-диоксиде не изомеризуется ни в щелочной, ни в кислой среде [13].

Состав продуктов рассматриваемой реакции зависит от соотношения скоростей отдельных стадий, которые, в свою очередь, в значительной мере зависят от электронных и стерических свойств заместителя у атома серы. Процесс проходит достаточно гладко, если скорости первых двух стадий (a и b) выше скоростей последних (c и d). В противном случае образуются трудноразделимые смеси, из которых кроме исходных и конечных продуктов реакции можно выделить вещества **3**, **4** и **6**.



Так, при взаимодействии гидроксисульфида **1c** ($R = \text{Ph}$) с сульфурилхлоридом вместо ожидаемого кетона **2** из смеси соединений выделен с выходом 17% ненасыщенный кетон **6b**. Видимо, скорость стадий a и b меньше скорости заключительных стадий, и непрореагировавший хлорирующий агент взаимодействует с образовавшимся насыщенным кетоном, давая ненасыщенный. Это подтверждается тем, что оксосульфид **6a** легко получается при хлорировании оксосульфида **2a**.

Согласно установленной последовательности реакций, приводящих к превращению гидроксильной группы в карбонильную, нами предложен новый оригинальный подход к синтезу β -оксосульфидов диоксотииоланового ряда, позволяющий избежать образования побочных продуктов и значительно повысить выход конечных. Он заключается в предварительной защите гидроксильной группы с образованием ацетата **7** (a), его окислительном хлорировании до сульфолена **8** (b), снятии защиты и изомеризации двойной связи (c и d) (табл. 1).



7,8 a R = Me, b R = Et, c R = Ph, d R = *p*-MeC₆H₄, e R = *p*-BrC₆H₄

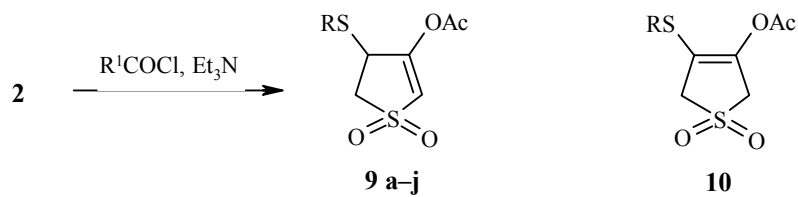
Препаративно оба последних процесса проходят в одну стадию. Вначале происходит снятие защитной группы, а затем перегруппировка, что подтверждается тем, что при уменьшении концентрации соляной кислоты на стадии (c) в продуктах реакции наряду с конечным продуктом обнаружен также ненасыщенный гидроксисульфид **4**.

В работе [12] описан синтез аналогичных оксосульфидов **2** (R = Alk, C₄, C₆, C₈) взаимодействием соответствующих гидроксисульфоксидов с хлористым тионилем. При этом авторы утверждают, что процесс осуществим для сульфоксидов с *транс*-расположением заместителей в положениях 3 и 4 диоксотииоланового цикла; в случае *цис*-изомеров конечным продуктом является гидроксисульфид **4**. С подобными утверждениями трудно согласиться, учитывая обнаруженное нами превращение гидроксисульфида **4** в оксосульфид **2**.

Согласно данным работы [14], 3-оксосульфолан в значительной степени находится в енольной форме. В ИК и ЯМР спектрах свежеполученных соединений **2** отсутствуют признаки енольной формы. Однако при длительном хранении оксосульфид **2c**, вероятно, постепенно енолизуется (в ИК спектрах появляются полосы поглощения, характерные для гидроксильной группы и связи C=C).

Полученные вещества представляют собой полифункциональные соединения с многими реакционными центрами. Можно предполагать, что при действии на них оснований анион может образовываться при любом атоме углерода, а также при атоме кислорода, поэтому при их взаимодействии с галоидными алкилами или ацилами можно ожидать образования продуктов O- либо C-алкилирования или ацилирования.

Нами изучено взаимодействие некоторых β -оксосульфидов с хлорангидридами в присутствии триэтиламина. Реакции проходят в мягких условиях, при комнатной температуре в инертном растворителе. При этом образуются продукты O-ацилирования **9a-j** (табл. 2).



9 a–e R = Me, **f–i** R = Et, **j** R = *p*-C₆H₄Br; **a, f, j** R¹ = Me, **b** R¹ = Et, **c, g** R¹ = Pr,
d, h R¹ = Ph, **e, i** R¹ = C₂H₄COOMe

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики соединений 2a–d, 7a, c–e, 8a–e

Соединение*	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °C**	Выход, %
		C	H	S		
2a	C ₅ H ₈ O ₃ S ₂	<u>33.00</u>	<u>4.50</u>	<u>35.50</u>	80–82	70
		33.30	4.48	35.58		
2b	C ₆ H ₁₀ O ₃ S ₂	<u>37.56</u>	<u>5.21</u>	<u>32.71</u>	87–88	80
		37.10	5.19	33.01		
2c	C ₁₁ H ₁₂ O ₃ S ₂	<u>51.75</u>	<u>5.08</u>	<u>24.68</u>	129–132	89
		51.54	4.72	25.01		
2d	C ₁₂ H ₁₃ BrO ₄ S ₂	<u>37.58</u>	<u>3.13</u>	<u>19.91</u>	146–147.5	70
		37.39	2.82	19.56		
7a	C ₇ H ₁₂ O ₄ S ₂	<u>37.84</u>	<u>5.47</u>	<u>28.26</u>	53–56***	86
		37.49	5.39	28.59		
7c	C ₁₂ H ₁₄ O ₄ S ₂	<u>50.29</u>	<u>4.94</u>	<u>22.14</u>	92–93.5	95
		50.33	4.93	22.39		
7d	C ₁₃ H ₁₆ O ₄ S ₂	<u>51.73</u>	<u>5.35</u>	<u>21.25</u>	84–85	89
		51.98	5.37	21.35		
7e	C ₁₂ H ₁₃ BrO ₄ S ₂	<u>39.54</u>	<u>3.57</u>	<u>17.15</u>	123–125	70
		39.46	3,59	17.56		
8a	C ₇ H ₁₀ O ₄ S ₂	<u>37.98</u>	<u>4.54</u>	<u>28.79</u>	121–122	68.5
		37.83	4.54	28.75		
8b	C ₈ H ₁₂ O ₄ S ₂	<u>41.02</u>	<u>5.19</u>	<u>27.08</u>	109–111	84.6
		40.66	5.12	27.13		
8c	C ₁₂ H ₁₄ O ₄ S ₂	<u>50.17</u>	<u>4.16</u>	<u>22.35</u>	125–127	88
		50.69	4.25	22.55		
8d	C ₁₃ H ₁₆ O ₄ S ₂	<u>52.42</u>	<u>4.78</u>	<u>21.69</u>	94–97	60.7
		52.33	4.73	21.49		
8e	C ₁₂ H ₁₃ BrO ₄ S ₂	<u>40.01</u>	<u>3.25</u>	<u>(21.38)</u>	117–118	70.7
		39.67	3.05	(21.72)* ⁴		

*Соединение **7b**: т. кип. 144–146 °C (0.03 мм рт. ст.), выход 80%.

Растворители: *i*-PrOH (соединения **2a–c, 7c, d, 8b, e), бензол (соединения **2d, 8a, c**), MeOH (соединения **7e, 8d**).

***Т. кип. 126–128 °C (0.05 мм рт. ст.), затвердевает при хранении. Закристаллизован путем внесения затравки в свежеперегранный продукт.

*⁴Данные анализа на бром.

Положение двойной связи подтверждается данными ИК спектров. В спектрах исследуемых соединений имеется довольно интенсивное

поглощение при 1610–1630 см^{-1} . Это свидетельствует в пользу структуры **9**, в которой двойная связь занимает положение 2 диоксотиололанового цикла. В соединениях **8**, полученных нами действием SO_2Cl_2 на ацилированные гидроксисульфиды **7**, где двойная связь занимает положение 4 кольца, полосы поглощения $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ значительно ниже (1570–1580 см^{-1}), а в сульфоленах-3 **10** они малоинтенсивны.

Т а б л и ц а 2

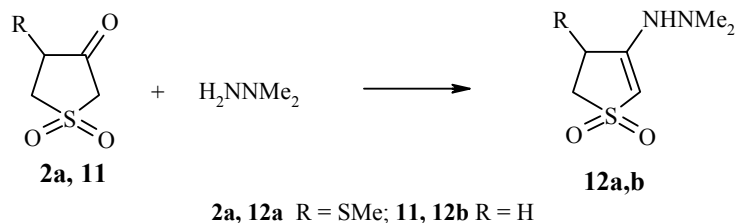
4-Алкил(арил)тио-3-карбокситиолен-1,1-диоксиды **9a–j**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С*	ИК, см^{-1}		Выход, %
		С	Н	S		$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	
9a	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$	<u>37.91</u>	<u>4.56</u>	<u>29.26</u>	90–92	1626	1788	66.0
		37.83	4.54	28.85				
9b	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$	<u>40.67</u>	<u>5.17</u>	<u>27.20</u>	84–85	1610	1783	76.1
		40.66	5.12	27.14				
9c	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$	<u>43.15</u>	<u>5.60</u>	<u>25.61</u>	76–78	1610	1783	71.4
		43.18	5.64	25.61				
9d	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}_2$	<u>50.78</u>	<u>4.54</u>	<u>22.44</u>	94–96	1624	1750	49.4
		48.95	4.79	21.78				
9e	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2$	<u>40.90</u>	<u>4.74</u>	<u>21.80</u>	85–86	1620	1725	89
		40.81	4.79	21.78				
9f	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$	<u>40.82</u>	<u>5.13</u>	<u>27.16</u>	81–83	1626	1782	66.7
		40.66	5.12	27.14				
9g	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$	<u>45.51</u>	<u>6.10</u>	<u>24.27</u>	70–71	1620	1782	58.9
		45.43	6.10	24.25				
9h	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$	<u>52.37</u>	<u>4.76</u>	<u>21.41</u>	116– 117.5	1612	1750	71.4
		52.33	4.73	21.47				
9i	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}$	<u>42.85</u>	<u>5.06</u>	<u>20.78</u>	69.5– 70.5	1621	1730	76
		42.85	5.23	20.79				
9j**	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrO}_4\text{S}$	<u>39.69</u>	<u>3.04</u>	<u>17.54</u>	114– 117	77.4	1780	77.4
		39.67	3.05	17.65				

*Растворители: MeOH (соединения **9a,b,e–g,i**), *i*-PrOH (соединение **9c**), бензол (соединения **9d,h**) и CCl_4 (соединение **9j**).

** Найдено, %: Br 22.70; вычислено, %: Br 21.99.

При взаимодействии кетонов **2a** и **11** с несимметричным диметилгидразином вместо ожидаемых гидразонов образуются энгидразины **12**.



Структура указанных соединений установлена с помощью ИК и ЯМР ¹³C спектров. Наличие полосы поглощения при 3240 см⁻¹ (ν_{NH}) свидетельствует в пользу энгидразинной структуры и позволяет однозначно отнести колебания при 1628 см⁻¹ к колебаниям связи C=C, а не C=N. Кроме того, в спектре ЯМР ¹³C имеются сигналы двух sp²-гибридизованных атомов C₍₂₎ и C₍₃₎, а не одного, как в предполагаемом гидразоне.

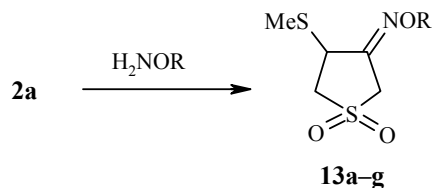
Т а б л и ц а 3

3-(О-Алкоксимино)-4-метилтиотиолан-1,1-диоксиды 13а–г

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %		Т. пл., °С*	Спектр ЯМР ¹³ С, δ, м. д.						Выход, %
		Вычислено, %			C ₅	C ₄	C ₃	C ₂	S-CH ₃	=N-O-C	
		N	S								
13a	C ₅ H ₃ NO ₃ S ₂	<u>7.32</u> 7.20	<u>32.73</u> 32.80	150–153 (разл.)	57.68	150.42	44.13	50.32	14.93	–	71
13b	C ₆ H ₁₁ NO ₃ S ₂	<u>6.57</u> 6.69	<u>30.60</u> 30.64	129–132	57.34	150.49	43.92	50.52	14.92	62.94	54
13c	C ₇ H ₁₃ NO ₃ S ₂	<u>6.19</u> 6.27	<u>28.62</u> 28.72	98–99.5	57.17	149.96	43.79	50.36	14.67	70.64	63
13d	C ₈ H ₁₅ NO ₃ S ₂	<u>5.79</u> 5.90	<u>26.78</u> 27.02	87–89	57.35	150.11	43.99	50.58	14.94	77.04	41
13e	C ₉ H ₁₇ NO ₃ S ₂	<u>5.78</u> 5.57	<u>25.22</u> 24.52	51–53	57.13	149.89	43.74	50.34	14.63	75/07	52
13f	C ₈ H ₁₃ NO ₃ S ₂	<u>5.87</u> 5.95	<u>27.53</u> 27.25	80–81	57.09	150.62	43.70	50.47	14.56	76.03	40
13g	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃ S ₂	<u>4.77</u> 4.91	<u>22.35</u> 22.47	88–90	57.10	150.84	43.72	50.37	14.56	7.17	63

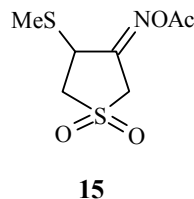
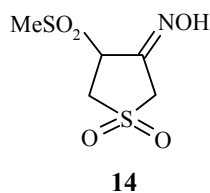
*Растворители: *i*-PrOH (соединения **13a–c,e,f**), MeOH (соединения **13d,g**).

В отличие от диметилгидразина, гидроксилламин и O-алкилгидроксиамины реагируют с оксосульфидом **2a** с образованием соответствующих оксимов **13a–g** (табл.3).



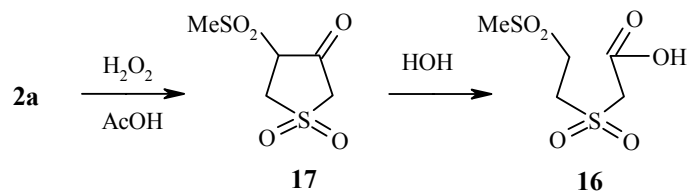
13 a R = H, **b** R = Me, **c** R = Et, **d** R = Pr, **e** R = Bu, **f** R = CH₂-CH=CH₂;
g R = CH₂Ph

Строение оксимов **13** подтверждается данными спектров ЯМР ¹³C и химическими превращениями. ИК спектры не противоречат предложенной структуре, однако в них отсутствует поглощение, характерное для связи C=N. Поскольку, согласно правилам отбора, в ИК спектрах проявляются колебания, сопровождающиеся изменением дипольного момента, можно предположить, что изменение электронной природы заместителей, близких к указанной связи, повлияет на характер ее колебаний и она проявится в спектре. И действительно, хотя в спектре окисленного вещества **14** также отсутствует соответствующее поглощение, в спектре ацетильного производного **15** имеется полоса слабой интенсивности при 1640 см⁻¹.

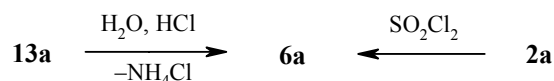


Окисление тиометильной группы в оксиде **13a** пероксидом водорода проходит легко, без осложнений. Окисление этой же группы в оксосульфиде **2a** в аналогичных условиях приводит к сложной смеси соединений, из которой с выходом 26% выделена (2-метилсульфонилэтил)сульфонилуксусная кислота **16**.

Это необычное раскрытие сульфотиоланового цикла в кислой среде, на первый взгляд, напоминает окисление по Байеру–Виллигеру [15], при котором из циклических кетонов образуются соответствующие лактоны или ω-гидроксикислоты. Мы полагаем, что в рассматриваемом случае вначале происходит окисление сульфидной группы, в результате чего облегчается последующее нуклеофильное замещение у карбонильного атома углерода с разрывом связи C=C. Это подтверждается образованием соединения **17** при окислении в безводных условиях.



Реакция, обратная получению оксима (кислый гидролиз), сопровождается дегидрированием с образованием ненасыщенного оксосульфида **6**. Азотсодержащая часть идентифицирована в виде хлорида аммония.



Оксим **13a** с алифатическими и ароматическими изоцианатами в присутствии дибутилдиацетилолова превращается в соответствующие карбамоилоксимы (**18a–n**, табл. 4). Алифатические карбамоилоксимы

Т а б л и ц а 4

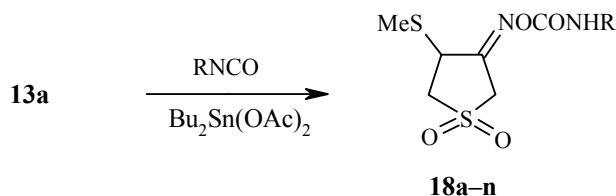
3-Карбамоилоксимино-4-метилтиотиолан-1,1-диоксиды 18a–n

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С*	Выход, %
		C	H	N	S		
18a	C ₇ H ₁₂ N ₂ O ₄ S ₂	33.10	4.71	11.15	25.11	99–100	76.9
		33.31	4.79	11.10	25.40		
18b	C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₄ S ₂	35.92	5.36	10.45	24.05	90–92	86.6
		36.08	5.30	10.52	24.08		
18c	C ₉ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂	38.55	5.79	10.00	22.93	85–86	85
		38.56	5.75	9.99	22.87		
18d	C ₉ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂	–	–	–	23.03	70–73	69.4
					22.87		
18e	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₄ S ₂	40.89	6.10	9.67	21.86	72–74	22
		40.80	6.16	9.52	21.78		
18f	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂	44.85	6.35	8.33	20.01	84–86	67
		44.98	6.29	8.74	20.01		
18g	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂	47.04	4.85	8.06	19.50	105–106	67.8
		47.55	4.90	8.53	19.52		
18h	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₄ S ₂			8.94	20.59	122–124	80
				8.95	20.39		
18i	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₂ O ₄ S ₂				(10.39)**	128–130	84
					(10.16)		
18j	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂		8.50	19.50	(10.18)**	123–125	74
			8.53	19.53	(10.16)		
18k	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₂ O ₄ S ₂		–	–		126–127	22
18l	C ₁₂ H ₁₃ FN ₂ O ₄ S ₂	–	–	–	19.15	131–133	38
18m	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₆ S ₂			11.41	17.51	141–142	87
				11.69	17.84		
18n	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₆ S ₂				17.50	136–137	67.4
					17.84		

*Растворители: бензол (соединения **18h,j,k**), бензол + *i*-PrOH (соединение **18i**), дихлорэтан (соединения **18l,n**).

**Данные анализа на Cl.

18a–g, в отличие от ароматических, термически неустойчивы, поэтому их невозможно очистить перекристаллизацией. Использование чистых исходных веществ, точность дозировки и обработка в мягких условиях позволяют получить их в аналитически чистом состоянии. Эти соединения, за исключением **18g**, при хранении за 2–3 мес превращаются в темно-красные смолообразные вещества.



18 a R = Me, **b** R = Et, **c** R = Pr, **d** R = *i*-Pr, **e** R = *sec*-Bu, **f** R = *cyclo*-C₆H₁₁, **g** R = CH₂Ph, **h** R = Ph, **i** R = *p*-ClC₆H₄, **j** R = *p*-MeC₆H₄, **k** R = *o*-ClC₆H₄, **l** R = *m*-FC₆H₄, **m** R = *p*-NO₂C₆H₄, **n** R = *m*-NO₂C₆H₄

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрометре Specord M-80 в таблетках KBr, спектры ЯМР ¹³C на приборе Bruker SXR-200 (50 МГц) в ацетоне-d₆. Сигнал группы CD₃ принят за 29.2 м. д. Спектр ЯМР ¹H для **6b** снят на приборе Bruker SXR-200 (200 МГц) в ацетоне-d₆, внутренний стандарт ТМС.

Исходные β-гидроксисульфиды **1** получают по описанным методикам из 3-хлор-4-гидрокситиолан-1,1-диоксида (**1a**) [16] или 3,4-эпокситиолан-1,1-диоксида (**1b**) [17] и соответствующих тиолатов натрия, используя в синтезах смеси *цис*- и *транс*-изомеров.

3-Гидрокси-4-метилтиотиолан-1,1-диоксид (1a). Выход 85%, т. кип. 152–154 °С (0.05 мм рт. ст.).

3-Гидрокси-4-(*n*-толуилтио)тиолан-1,1-диоксид (1c). В раствор 0.130 г натрия в 400 мл абсолютного метанола добавляют 14 г (104.4 ммоль) 3,4-эпокситиолан-1,1-диоксида и 13 г (104.4 ммоль) *n*-метилтиофенола. Смесь кипятят при перемешивании 2 ч, нейтрализуют раствором HCl, летучие продукты удаляют в вакууме. В остаток – желтоватую маслянистую жидкость – добавляют небольшое количество воды. Образовавшийся осадок отфильтровывают, высушивают и перекристаллизовывают из 2-пропанола. Бесцветные призмы, выход 16.9 г (63%), т. пл. 93–96 °С. Найдено, %: С 50.98; Н 5.60; S 24.96. С₁₁H₁₄O₃S₂. Вычислено, %: С 51.16; Н 5.43; S 24.80.

3-Гидрокси-4-(*n*-бромфенилтио)тиолан-1,1-диоксид (1d). К раствору 2.33 г (52.9 ммоль) гидроксида натрия в 34 мл воды добавляют порциями при перемешивании в течение 45 мин 10 г (52.9 ммоль) *n*-бромтиофенола, а затем 34 мл диоксана. После этого при комнатной температуре на протяжении 2 ч добавляют 9.02 г (52.9 ммоль) 3-гидрокси-4-тиолан-1,1-диоксида. Смесь перемешивают 2 ч, затем концентрируют в вакууме до 1/3 первоначального объема. Осадок отфильтровывают, промывают водой (2×30 мл), высушивают. Выход сырого продукта 15.68 г (92%), т. пл. после трех перекристаллизаций из бензола, *i*-PrOH и трихлорэтилена 122–124.5 °С. Бесцветные пластинки. Найдено, %: С 37.48; Н 3.41; Br 24.36 S 19.64. С₁₁H₁₄BrO₃S₂. Вычислено, %: С 37.16; Н 3.43; Br 24.72; S 19.84.

4-Алкил(арил)тиолан-3-ацетокси-1,1-диоксиды 7a–e. Растворяют 20–30 ммоль соответствующего гидроксисульфида в 10-кратном количестве хлористого ацетила и оставляют при комнатной температуре на 10–15 ч. Избыток ацетилхлорида удаляют в вакууме, остаток очищают либо перекристаллизацией, либо перегонкой при пониженном давлении.

4-Алкил(арил)тио-3-ацетокси-2-тиолен-1,1-диоксиды 8a–e. К 20–30% раствору соответствующего соединения **7a–e** в метилхлориде добавляют по каплям при

перемешивании эквимолярное количество (до 10% избытка) хлористого сульфурита. Смесь перемешивают при комнатной температуре до прекращения выделения газа (2–3 ч). Летучие продукты удаляют в вакууме, остаток перекристаллизовывают. При хранении без защиты от влаги воздуха вещества превращаются в маслообразные продукты неустойчивого строения.

4-Алкил(арил)тиотиолан-3-оксо-1,1-диоксиды (2). А. К раствору 80 ммоль гидросульфита **1a,b** в 400 мл метилхлорида добавляют при перемешивании и охлаждении (–10 °С) 80 ммоль хлористого сульфурита в 90 мл метилхлорида в течение 2 ч 30 мин. Смесь перемешивают без охлаждения еще 1 ч, основную часть растворителя удаляют при атмосферном давлении, остаток и газообразные продукты – в вакууме 15 мм и оставляют на ночь. Затем смесь снова вакуумируют до прекращения разогревания и выделения газообразных продуктов. В остаток добавляют 30 мл *i*-PrOH, осадок отделяют, сушат и перекристаллизовывают. Выход ~70%. Дополнительное количество продукта можно выделить частичным упариванием маточника.

Б. Навеску ацетата **8** кипятят с 10–20-кратным количеством соляной кислоты до полной гомогенизации смеси (2–3 ч). Продукт выпадает в виде маслянистой жидкости, затвердевающей со временем. Твердое вещество отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из подходящего растворителя.

4-Метилтио-3-оксо-4-тиолен-1,1-диоксид (6a). К раствору 5.4 г (30 ммоль) оксосульфита **2a** в 25 мл метилхлорида добавляют при перемешивании и охлаждении (–10 °С) 4.05 г (30 ммоль) хлористого сульфурита в 8 мл метилхлорида в течение 45 мин, после чего перемешивают без охлаждения 3 ч. Летучие продукты удаляют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из дихлорэтана, затем из *i*-PrOH. Выход 0.34 г (63%), т. пл. 174–176 °С. Бесцветные призмы. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1152, 1316 (ν_{SO_2}); 1556 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1720 ($\nu_{\text{C=O}}$). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д. (*J*, Гц): 13.89 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$, к, ¹*J*_{CH} = 142.9); 56.29 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$, т, ¹*J*_{CH} = 149.5); 137.44 ($\underline{\text{C}}\text{H}$, д, ¹*J*_{CH} = 191.2); 153.0 (с, $\underline{\text{C}}\text{-S}$); 187.7 (с, $\underline{\text{C}}\text{=O}$). Найдено, %: S 35.55. C₅H₆O₃S₂. Вычислено, %: S 35.98.

3-оксо-4-фенилтио-4-тиолен-1,1-диоксид (6b). К раствору 3 г (12.3 ммоль) соединения **1c** в 150 мл метилхлорида при комнатной температуре и охлаждении прибавляют по каплям 1.66 г сульфуритхлорида в 15 мл метилхлорида в течение 2 ч. Смесь перемешивают 2 ч и оставляют на ночь. На следующий день в смесь добавляют 15 мл *i*-PrOH, осадок отфильтровывают, промывают тем же растворителем и высушивают. После перекристаллизации из *i*-PrOH получают 0.5 г соединения **6b** (17%), т. пл. 127–147 °С, которое постепенно разлагается при хранении. ИК спектр (0.1 М в CH₂Cl₂), ν , см⁻¹: 1146, 1328 (ν_{SO_2}); 1558 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1732 ($\nu_{\text{C=O}}$). Спектр ЯМР ¹H (раствор в ацетоне-d₆), δ , м. д.: 4.30 (2H); 6.99 (1H); 7.59–7.64 (5H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 57.285 (CH₂); 128.350, 132.000, 132.144, 176.120 (C_{аром}); 139.890, 139.926 (=CH); 153.534 (C–S); 188.572 (C=O).

4-Алкил(арил)тио-3-О-ацил-2-тиолен-1,1-диоксиды (9a–j). К раствору ~30 ммоль оксосульфита **2** и эквимолярного количества ацилхлорида в 15 мл диоксиана прибавляют по каплям при перемешивании без охлаждения эквивалентное количество триэтиламина в 5 мл диоксиана. Смесь перемешивают 2 ч при комнатной температуре, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме. Остаток перекристаллизовывают из подходящего растворителя.

3-(N,N-Диметилгидразино)-2-тиолен-1,1-диоксид (12b). К раствору 5 г (37.3 ммоль) 3-оксотиолан-1,1-диоксида в 50 мл метилхлорида при перемешивании и комнатной температуре добавляют по каплям раствор 2.24 г (37.3 ммоль) N,N-диметилгидразина в 10 мл хлористого метилена. Смесь перемешивают 1 ч, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из дихлорэтана. Бесцветные призмы, т. пл. 131–135 °С. Выход 4.72 г (71.8%); дополнительное количество продукта можно извлечь частичным упариванием маточника. Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 98.35 (C-2); 152.353 (C-3); 39.979 (C-4); 57.03 (C-5); 10.457 (SCH₃); 6.522 (N(CH₃)₂). Найдено, %: S 17.94. C₆H₁₂N₂O₂S. Вычислено, %: S 18.19.

3-(N,N-Диметилгидразино)-4-метилтио-2-тиолен-1,1-диоксид (12a) аналогично предыдущей методике из 1.0 г оксосульфита **2a** и 0.36 г N,N-диметилгидразина получают 0.2 г соответствующего энгидразина. Слегка желтоватые призмы, т. пл. 111–114 °С.

Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 95.133 (C-2); 154.389 (C-3); 24.752 (C-4); 49.632 (C-5); 48.712 (N(CH₃)₂). Найдено, %: S 28.46. C₇H₁₄N₂O₂S₂. Вычислено, %: S 28.84. При длительном хранении вещество разлагается.

(2-Метилсульфонилэтил)сульфониуксусная кислота (16). Смесь 0.27 г (1.5 ммоль) соединения **2a** и 0.7 мл (7.5 ммоль) 30% пероксида водорода в 5 мл ледяной уксусной кислоты выдерживают при комнатной температуре в течение 3 сут. Смесь упаривают в вакууме, фильтруют, промывают *i*-PrOH. Выход 0.09 г, т. пл. 164–165 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1120, 1304 (ν_{SO_2}), 1712 ($\nu_{\text{C=O}}$), 3108 (ν_{OH}). Найдено, %: С 26.59; Н 4.00; S 27.50. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: С 26.08; Н 4.38; S 27.85.

4-Метилсульфонил-3-оксотиюлан-1,1-диоксид (17). К раствору 0.5 г (2.7 ммоль) соединения **2a** в 10 мл безводного метилхлорида при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляют по каплям 1.0 г (5.8 ммоль) *m*-хлорпербензойной кислоты в 17 мл метилхлорида в течение 1 ч. Смесь перемешивают без охлаждения 3 ч 30 мин. Осадок отделяют, промывают хлористым метиленом, сушат и перекристаллизовывают из дихлорэтана. Выход 0.2 г (34%), т. пл. 164–166 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1123, 1145, 1308, 1332 (ν_{SO_2}); 1750 ($\nu_{\text{C=O}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м. д.: 42.00 (CH_3); 50.85, 59.23 (C_2 , C_6); 70.13 (C_3); 193.81 (C_4). Найдено, %: С 28.26; Н 4.07; S 30.28. $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5\text{S}_2$. Вычислено, %: С 28.30; Н 3.80; S 30.21.

4-Гидроксимино-3-метилтиотиюлан-1,1-диоксид (13a). Смесь 5.4 г (30 ммоль) соединения **17**, 6.25 г (90 ммоль) солянокислого гидроксиламина, 7.38 г (90 ммоль) ацетата натрия в 125 мл 2-пропанола кипятят 5 ч. После охлаждения реакционную массу упаривают в вакууме досуха, в остаток добавляют 5 мл воды, фильтруют, сушат и перекристаллизовывают из 2-пропанола. Выход 3.4 г. Еще 0.5 г вещества выделяют экстракцией водного фильтрата этилацетатом. Суммарный выход 67%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1140, 1320 (ν_{SO_2}), 32.60 (ν_{OH}). Найдено, %: С 31.17; Н 4.66; N 7.32; S 32.73. $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}_2$. Вычислено, %: С 30.80; Н 4.60; N 7.20; S 32.80.

3-Гидроксимино-4-метилсульфонилтиюлан-1,1-диоксид (14). Смесь 2 г (10 ммоль) оксима **13a**, 2.5 мл (25 ммоль) 30% пероксида водорода и 30 мл уксусной кислоты перемешивают 3 ч при 70 °С. Реакционную массу упаривают в вакууме досуха, остаток перекристаллизовывают из этанола. Выход 1.0 г (43%), т. пл. 193–196 °С (разл.). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 46.62 (CH_3 , $^1J_{\text{CH}} = 136.7$); 53.42 (C_2 , $^1J_{\text{CH}} = 147.6$); 52.54 (C_5 , $^1J_{\text{CH}} = 146.3$); 64.74 (C_3 , $^1J_{\text{CH}} = 144.9$); 146.32 (C_4). Найдено, %: N 6.06; S 27.93. $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_5\text{S}_2$. Вычислено, %: N 6.16; S 27.92.

3-(О-Ацетил)оксимино-4-метилтиотиюлан-1,1-диоксид (15). К раствору 2.0 г (10 ммоль) оксима **13a** и 0.83 г (11 ммоль) ацетилхлорида в 40 мл диоксана при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляют 1.06 г (11 ммоль) триэтиламина в 15 мл диоксана в течение 30 мин. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 ч, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из метанола. Выход 1.56 г (64%), т. пл. 103–105 °С, бесцветные призмы. Найдено, %: N 6.28; S 26.85. $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_5\text{S}_2$. Вычислено, %: N 6.90; S 27.02.

3-Алкоксимино-4-метилтиотиюлан-1,1-диоксиды (13b–g). Смесь 12.0 ммоль соединения **2a**, 15.0 ммоль соответствующего хлоргидрата *O*-алкилгидроксиламина и 15.0 ммоль ацетата натрия в 30 мл 2-пропанола кипятят 5 ч. Растворитель отгоняют в вакууме, к остатку добавляют 15 мл воды, фильтруют, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из спирта.

3-(N-Алкил(арил)карбамоилоксимино-4-метилтиотиюлан-1,1-диоксид (18). К раствору 1.0 г оксима **13a** в 15 мл диоксана добавляют эквимолярное количество соответствующего изоцианата и 2–3 капли дибутилдиацетата олова и оставляют на ночь. Остаток в виде слегка окрашенной вязкой массы закристаллизовывают растиранием с 2-пропанолом или эфиром. Ароматические карбамоилоксимы очищают перекристаллизацией, алифатические получают в аналитически чистом состоянии после промывания эфиром. Последние при длительном хранении разлагаются.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Украины (грант 3/328).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. Э. Безменова, *Физиологич. актив. вещества*, **17**, 3 (1985).

2. R. Kristgen, A. Olbrich, H. Rehwinkel, W. Steglich, *Liebigs Ann. Chem.*, 437 (1988).
3. J. T. Wrobel, E. Hejchman, *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.*, **35**, No. 1–2, 21 (1987).
4. P. S. Jogdeo, G. V. Bhide, *Steroids*, **34**, 729 (1979).
5. P. S. Jogdeo, G. V. Bhide, *Steroids*, **34**, 619 (1979).
6. R. J. Strunk, R. Smoore, US Pat. 4640927; *РЖХим*, **200412П** (1987).
7. C. E. Ward, US Pat. 4596595; *РЖХим*, **30457П** (1987).
8. J. L. Belletire, E. G. Spletzer, *Synth. Commun.*, **13**, 269 (1983).
9. С. Н. Гайдамака, О. А. Шанталий, А. А. Григорьев, *ДАН УССР*, № 3, 115 (1991).
10. S. N. Gaydamaka, O. A. Shantaliy, N. K. Sidorova, V. I. Slutskiy, A. A. Grigorjev, *ДАН Украины*, № 5, 132 (1994).
11. Т. Э. Безменова, *Химия тиолен-1,1-диоксидов*, Наукова думка, Киев, 1981.
12. Г. А. Толстикова, Н. Н. Новицкая, Э. Э. Шульц, *ЖОрХ*, **19**, 1636, (1983).
13. K. G. Mason, M. A. Smith, E. S. Stern, J. H. Elvige, *J. Chem. Soc. (C)*, 2171 (1966).
14. M. Prochazka, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 465 (1960).
15. К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко, *Именные реакции в органической химии*, Химия, Москва, 1976.
16. Н. Н. Новицкая, Б. В. Флехтер, Г. А. Толстикова, *ХТС*, 1631 (1979).
17. S. N. Lewis, W. D. Emmens, *J. Org. Chem.*, **31**, 3572 (1966).

*Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев 02094
e-mail:users@bpci.kiev.ua*

*Поступило в редакцию 30.04.2003
После доработки 14.03.2005*