

ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ СУЛЬФЕНИЛГАЛОГЕНИДОВ В РЕАКЦИЯХ ГАЛОГЕНОВ С 1-ФЕНИЛ-5-МЕРКАПТОТЕТРАЗОЛОМ И БИС(1-ФЕНИЛТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)ДИСУЛЬФИДОМ

© М. А. Ахметов, А. И. Мовчан, Э. Г. Яркова, Г. А. Чмутова®

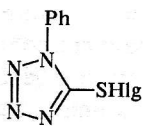
Казанский государственный университет
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18

Поступило 21 II 1997

Реакции брома и хлора с бис(1-фенилтетразол-5-ил)дисульфидом и брома с 1-фенил-5-меркаптотетразолом являются обратимыми. Хлор реагирует с 1-фенил-5-меркаптотетразолом с образованием (1-фенилтетразол-5-ил)сульфенилхлорида необратимо. Образуемый в последнем случае сульфенилхлорид дает с исходным тиолом соответствующий дисульфид.

Известно, что ароматические соединения могут вступать в реакцию с сульфенилгалогенидами с образованием арилтиоэфиров [1–3]. В качестве сульфенилирующих агентов чаще всего используют сульфенилхлориды, которые более устойчивы по сравнению с сульфенилбромидами. Сульфенилгалогениды часто не выделяют в свободном виде, а используют в виде свежеприготовленных растворов, полученных из соответствующих тиолов (или дисульфидов) и галогенов.

Растворы (1-фенилтетразол-5-ил)сульфенилхлорида (I) и -бромиды (II) в хлороформе использовали ранее при попытках оптимизировать условия введения 1-фенилтетразол-5-ил-тиильного фрагмента в производные 1-гидрокси-нафталина — в молекулу 4-[2,4-ди(*трет*-амил)фенокси]бутиламида 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты (III) — для получения компонента цветных кинофотоматериалов — 4-[2,4-ди(*трет*-амил)фенокси]бутиламида 1-гидрокси-4-(1-фенилтетразол-5-ил)тиил)-2-нафтойной кислоты (IV) [4].

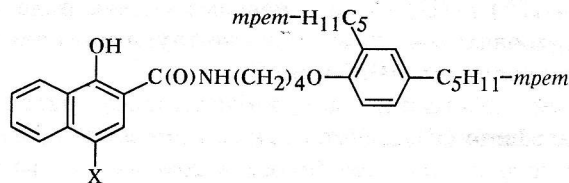


I, II

Hlg = Cl (I), Br (II).

При изучении условий синтеза соединения (IV) мы столкнулись с интересным фактом: в реакции соединения (III) с сульфенилхлоридом (I) всегда достаточно быстро получается продукт сульфенилирования (IV) как при использовании

в качестве исходного серосодержащего соединения тиола — 1-фенил-5-меркаптотетразола (V), так и при использовании соответствующего дисульфида — ди(1-фенилтетразол-5-ил)дисульфида (VI). Реакция соединения (III) с сульфенилбромидом (II) протекает медленнее; при этом независимо от характера исходного серосодержащего реагента было зафиксировано образование в качестве первичного продукта 4-[2,4-ди(*трет*-амил)фенокси]бутиламида 1-гидрокси-4-бром-2-нафтойной кислоты (VII), который с течением времени превращается в конечный продукт сульфенилирования (IV) [5, 6].



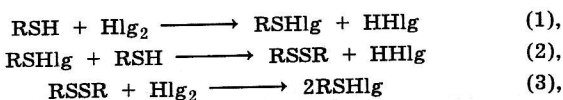
III, VIII

X = H (III), Br (VII).

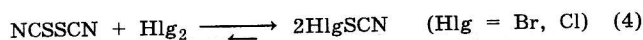
Обнаруженные различия при проведении сульфенилирования соединения (III) с помощью растворов сульфенилхлорида (I) и бромиды (II) побудили нас более детально изучить растворы используемых сульфенилирующих реагентов в различных условиях. Главной задачей настоящего исследования является установление путей образования и превращений (1-фенилтетразол-5-ил)сульфенилгалогенидов в условиях экспериментов.

A priori предполагалось, что состав растворов сульфенилирующих реагентов может оказаться достаточно сложным и органисульфенилгалогене-

ниды могут возникнуть не только в результате первичных реакций тиолов (дисульфидов) с галогенами, но и в результате ряда других, последовательно или параллельно протекающих процессов. Основанием для таких ожиданий являлись, с одной стороны, установленная для ароматических соединений трехстадийная схема образования арилсульфенилгалогенидов в растворах [2, 7]:



и, с другой, — литературные данные о равновесном характере взаимодействия дицианодисульфида с бромом и хлором в газовой фазе [8] [уравнение (4)].



Отмечалось, что в случае $\text{Hlg} = \text{Br}$ в равновесной смеси в газовой фазе присутствует больше свободного галогена, чем при $\text{Hlg} = \text{Cl}$ [8], а при проведении реакции в растворе содержание хлора зависит от растворителя [9].

Прежде всего мы изучили реакцию дисульфида (VI) с галогенами, используя в качестве методов контроля тонкослойную хроматографию (ТСХ) и электронную спектроскопию. К сожалению, методы спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК спектроскопии оказались неинформативными из-за близости химических сдвигов в соединениях (IV) и (II) [10] и невозможности надежно фиксировать частоты, соответствующие колебаниям связей $\text{S}-\text{Br}$ и $\text{S}-\text{S}$.

При добавлении к разбавленному раствору дисульфида (VI) в абсолютном хлороформе эквивалентного количества брома в том же растворителе при комнатной температуре изменения в электронном спектре реакционной смеси и на ТСХ обнаружили спустя несколько часов и завершились в течение суток. Наиболее показательно уменьшение со временем оптической плотности реакционной смеси в области поглощения свободного брома (примерно 410 нм), а также появление и рост интенсивности полосы поглощения в более коротковолновой области электронного спектра, где дисульфид (VI) заметно не поглощает. Подобные изменения (убыль поглощения свободного галогена в области примерно 330 нм и появление поглощения в более коротковолновой области) мы наблюдали и в электронных спектрах реакционных смесей, полученных в аналогичных условиях при насыщении хлороформного раствора дисульфида (VI) сухим хлором или добавлении к указанному раствору эквивалентного количества хлористого сульфурита. Следует, однако, отметить, что при

хлорировании изменения в электронных спектрах реакционных смесей значительно меньше, чем при бромировании, и возникают они практически сразу же после слияния растворов реагентов, причем последующих спектральных изменений со временем не наблюдалось. При использовании в опытах двукратного мольного избытка дисульфида (VI) по отношению к галогену — как к бром, так и к хлору — содержание последних в реакционных смесях уменьшалось, а доля соответствующего 1-фенилтетразол-5-илсульфенилгалогенида, которому мы приписали поглощение в более коротковолновой области, возрастала. Попытки выделить сульфенилгалогениды (I) и (II) из реакционных смесей к успеху не привели: при удалении растворителя при пониженном давлении удалялся и свободный галоген. Из остатка был выделен и идентифицирован дисульфид (VI), других продуктов реакции обнаружено не было.

Совокупность наблюдаемых явлений логично объясняется обратимостью реакций бис(1-фенилтетразол-5-ил)дисульфида (VI) с галогенами [уравнение (3)]. Судя по времени, после которого прекращаются изменения в электронных спектрах реакционных смесей, равновесие в реакции с хлором достигается практически мгновенно, а в реакции с бромом на это требуется около суток. При сравнении оптических плотностей специально приготовленных калибровочных растворов галогенов в хлороформе и реакционных смесей мы оценили содержание брома и хлора в равновесных смесях (57 и до 10% соответственно).

В том случае, когда в роли исходного серосодержащего реагента выступает фенилмеркапто-тетразол (V), реакции с хлором и бромом протекают не совсем одинаково. При смешении эквивалентных количеств тиола (V) и брома в хлороформе при комнатной температуре или насыщении раствора тиола (V) свободным хлором наблюдается изменение окраски, выделение паров соответствующего галогенводорода и уменьшение на хроматограмме и в ИК спектрах реакционной смеси сигналов исходного соединения (V). В электронных спектрах реакционных смесей появляется поглощение в коротковолновой области (ниже 380 нм), аналогичное отмечавшемуся выше в спектрах раствора дисульфида (VI) с галогенами и приписанное соответствующему сульфенилгалогениду (I) или (II). Признаком окончания реакции в обоих случаях считали исчезновение на хроматограммах пятна исходного тиола, а также характерных для него полос поглощения в колебательных спектрах.

Отогнанный после этого из реакционных смесей растворитель содержал свободный галоген.

Из остатка реакционной смеси тиол (V)—хлор был выделен и идентифицирован дисульфид (VI) и не было обнаружено тиола (V), а в реакционной смеси тиол (V)—бром были обнаружены (методом ТСХ) и дисульфид (VI) (R_f 0.19), и тиол (V) (R_f 0.33). Обнаружение тиола в последнем случае можно расценить как признак обратимости реакции тиола с бромом [уравнение (1), $Hlg = Br$]. Справедливость такого предположения мы проверили, насыщая реакционную смесь до отгонки растворителя сухим бромоводородом. Действительно, в реакционной смеси снова появился фенилмеркаптотетразол (V) наряду с бромом. При насыщении реакционной смеси с хлором сухим хлороводородом фенилмеркаптотетразол (V) в реакционной смеси не был обнаружен.

Обнаружение дисульфида и галогена в обеих реакционных смесях может быть объяснено, с одной стороны, неустойчивостью возникающего фенилмеркаптотетразолилгалогенида (особенно бромида) и его распадом на дисульфид и галоген в соответствии с уравнением (4), как было описано выше. С другой стороны, дисульфид (VI) мог образоваться и в результате реагирования образующегося по реакции (1) фенилмеркаптотетразолилгалогенида с не успевшим еще прореагировать тиолом (V) в соответствии с уравнением (2). Моделируя возможное реагирование $RSHlg$ и RSH по этой схеме, мы провели реакцию фенилмеркаптотетразола (V) с галогенами в присутствии двойного мольного избытка тиола по сравнению с предыдущим опытом. В том случае, когда галогенирующим агентом был хлор, мы действительно обнаружили увеличенное содержание дисульфида (VI), причем реакция, в соответствии с уравнением (2), прошла быстро и необратимо. В реакционной смеси с бромом как галогенирующим реагентом протекания подобной реакции мы не обнаружили, и, следовательно, в этой реакционной смеси дисульфид (VI) мог возникнуть лишь в результате распада сульфенилбромида (II).

Дополнительно нами было показано, что дисульфид (VI) в условиях опытов не вступает в реакцию с галогеноводородами и таким путем фенилмеркаптотетразол (V) и фенилмеркаптотетразолилгалогениды (I) и (II) в реакционной смеси появиться не могут. Также было установлено, что заметного окисления фенилмеркаптотетразола (V) до соответствующего дисульфида (VI) в хлороформе при комнатной температуре не наблюдается и в использовании инертной атмосферы нет необходимости.

Реакция тиола (V) с бромом протекает быстрее и в момент исчезновения в реакционной смеси фенилмеркаптотетразола (V) дает большее со-

держание сульфенилгалогенида (II) (93%), чем реакция брома с дисульфидом. Так как со временем из-за протекания реакций (1) и (3) ($Hlg = Br$) количество брома в реакционной смеси возрастает, и, следовательно, концентрация сульфенилбромида (II) уменьшается, для целей сульфенилирования ароматических соединений лучше всего использовать свежеприготовленные смешанные растворы тиола (III) с бромом. Еще выгоднее использовать растворы сульфенилхлорида (I) вследствие его большей устойчивости и большей скорости протекания реакций с его участием по сравнению с растворами сульфенилбромида (II).

Хотя (1-фенилтетразол-5-ил)сульфенилгалогениды (I) и (II) в свободном виде выделить не удалось, на факт их образования в растворах указывает, помимо изменений в электронных спектрах, химический тест — реакция сульфенилирования соединения (III) с образованием соединения (IV) с достаточно высоким выходом. Так как в условиях эксперимента ни тиол (V), ни дисульфид (VI) не реагируют с соединением (III) с образованием продукта (IV), сульфенилирующим агентом может быть только соответствующий сульфенилгалогенид.

Что касается возникновения бромопроизводного (VII) как промежуточного продукта в реакциях соединения (III) с сульфенилбромидом (II), то бромирование может осуществляться как имеющимся в смеси свободным бромом, так и сульфенилбромидом (II), причем, как показали специальные опыты, молекулярный бром реагирует быстрее. Механизмы бромирования и последующего замещения брома на фенилмеркаптотетразольный остаток требуют специального изучения и, предположительно, могут быть связаны с легкостью фенол-циклогексациеновых перегруппировок в производных 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты, описанных нами ранее [11].

Экспериментальная часть

ИК спектры регистрировали на спектрофотометрах UR-20 и Specord M-80 при концентрациях растворов $(2-6) \cdot 10^{-2}$ моль/л. Электронные спектры записаны на спектрофотометре Specord M-40 (концентрации растворов $2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках Silufol, элюент — $CCl_4 - Et_2O$, 2:1, проявление хроматограмм — в иодной камере.

Характеристики исходных соединений, синтезы на их основе, способы разработки реакционных смесей, спектральные и прочие физико-химические характеристики продуктов реакции приведены в работе [6].

Список литературы

- [1] Kühle E. // *Synthesis*. 1971, N 12. P. 617-638.
- [2] Общая органическая химия. / Под ред. Д.Бартона, У.Д.Оллиса. Т. 5. М.: Химия, 1983. С. 426.
- [3] Коваль И.В. // *Усп. хим.* 1994. Т. 63. Вып. 4. С. 338-360.
- [4] Вейцман А.И., Заренков А.К. // *Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематографии*. 1988. Т. 33. Вып. 6. С. 463-474.
- [5] Ахметов М.А., Мовчан А.И., Яркова Э.Г., Чмута-ва Г.А. // *Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по теоретической органической химии*. Волгоград, 1991. С. 329.
- [6] Мовчан А.И., Зиганшина А.Ю., Ахметов М.А., Дыхал Р.А., Чмутава Г.А. // *ЖОрХ*. 1998. Т. 34. Вып. 4. С. 536-543.
- [7] Lecher H., Holschneider F. // *Chem. Ber.* 1924. Bd 57. S. 755.
- [8] Frost D.C., McDonald C.B., McDowell C.A., Westwood N. // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. Vol. 103, N 15. P. 4423-4427.
- [9] Bacon R.G.R., Guy R.G. // *J. Chem. Soc.* 1960. N 1. P. 318-324.
- [10] Зябликова Т.А., Нафикова А.А., Чернов А.Н., Конов И.С., Белкин Ю.В., Казымов А.В., Ильясов А.В. // *Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематографии*. Т. 33. Вып. 1. С. 3-10.
- [11] Ахметов М.А., Мовчан А.И., Яркова Э.Г., Чмутава Г.А. // *ЖОрХ*. 1992. Т. 28. Вып. 5. С. 1042-1047.