

УДК 547.425

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ХЛОРСУЛЬФЕНИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА: НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ГАЛОГЕНА НА АМИНО- И МЕРКАПТО-ГРУППУ. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ АМИНОСУЛЬФИДОВ И МЕРКАПТОСУЛЬФИДОВ В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Н.С. Дубинина, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык

(кафедра органической химии)

На основе (2-хлорциклогексил)фенилсульфида и 2,2'-дихлордициклогексилсульфида по реакции Габриэля или действием тиомочевины с последующим щелочным гидролизом синтезированы (2-аминоциклогексил)фенилсульфид, (2-меркаптоциклогексил)-фенилсульфид, 2,2'-диаминодициклогексилсульфид и 2,2'-димеркаптодициклогексилсульфид. Изучена возможность комплексообразования полученных соединений с переходными металлами (Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III)).

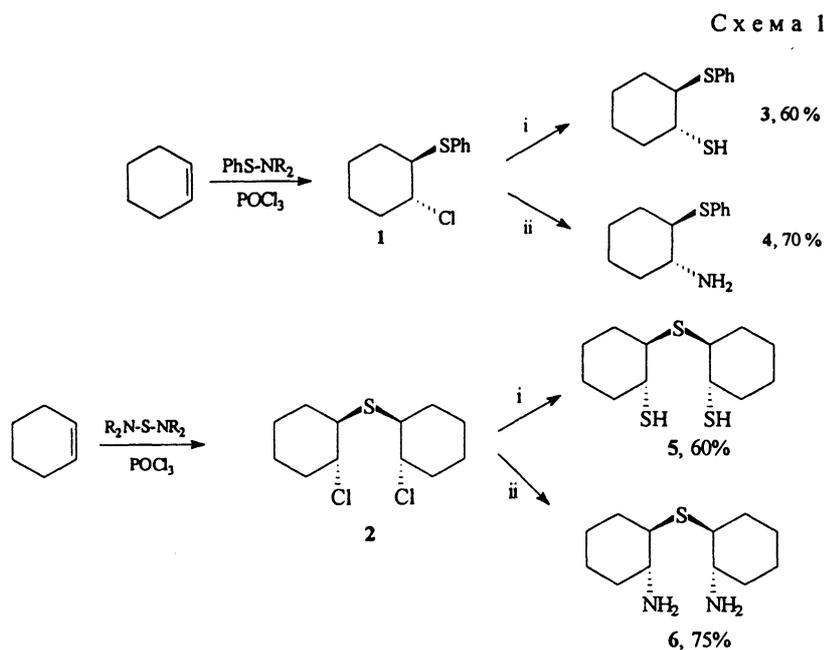
Ранее нами был разработан метод галогенсульфенилирования непредельных соединений производными сульфеновых и сульфоксиловых кислот (сульфенамидами и сульфенилацетатами [1, 2], тиобисаминами [3], дитиобисаминами [4]) в присутствии оксогалогенидов фосфора. Простота эксперимента, высокие выходы и устойчивость исходных соединений делают найденные реакции удобной альтернативой существующим методам галогенсульфенилирования при помощи сульфенилгалогенидов и галогенидов серы (II). В данной работе исследована возможность синтетических трансформаций продуктов присоединения арилсульфенамидов и тиобисаминов к алкенам в присутствии PONa_3 , проведено также исследование (2-хлорциклогексил)фенилсульфида 1 и 2,2'-дихлордициклогексилсульфида 2, синтезированных по предложенным ранее методикам [2, 3], в реакциях нуклеофильного замещения галогена на amino- и меркаптогруппу. На схеме 1 для соединений 2, 5 и 6 показан только один из двух образующихся диастереомеров.

Для получения меркаптосульфидов 3, 5 был использован стандартный метод замещения галогена на меркапто-группу действием тиомочевины с последующим омылением образовавшейся алкилтиоурониевой соли. Диамины 4, 6 были получены двухстадийным синтезом по Габриэлю. Для гидролиза промежуточно образующегося фталиimidного

производного помимо щелочного гидролиза были опробованы также методы обработки кислотой и расщепления гидразингидратом, однако выяснилось, что к максимальному выходу целевого продукта приводит щелочной гидролиз.

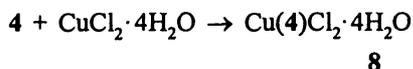
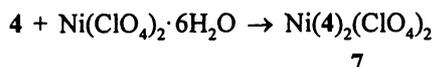
Поскольку дихлорсульфид 2, использовавшийся для получения соединений 5, 6, представляет собой смесь диастереомеров, диамин 6 и дитиол 5, также имеющие в своем составе по три асимметрических центра, были выделены в виде смесей двух диастереомерных форм, отличающихся конфигурацией заместителей при атомах C^1 и C^2 и проявляющихся в спектрах ПМР в виде набора сигналов одинаковой мультиплетности с различными химическими сдвигами [5]. По данным спектров ЯМР ^1H соотношение (*dl*): *мезо*- = 1:1 (схема 2).

Полученные соединения 3–6, имеющие в своем составе 2 или 3 донорных атома азота или серы и представляющие собой поэтому потенциальные лиганды для комплексообразования с переходными металлами, были введены в реакции с солями Ni(II), Co(II), Cu(II) и Fe(III). В случае реакции металлических солей с диаминосульфидом 6 не наблюдается никаких видимых изменений, однако при смешивании этанольных растворов 3–5 и соли металла происходит быстрое изменение окраски раствора, свидетельствующее о протекании координации лиганда с ионом металла.



I. 1 – CS(NH₂)₂, EtOH; 2 – NaOH/H₂O. II. 1 – PhtK; 2 – NaOH; H₂O

Полученные металлические комплексы 7–13 были охарактеризованы данными ИК-, УФ- и масс-спектрометрии, состав определен на основании данных элементного анализа. Соединения 7–13 представляют собой окрашенные порошкообразные вещества ($T_{пл} > 300^\circ\text{C}$). Установлено, что бидентатный NS-лиганд 4 образует с солями переходных металлов $\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ комплексы состава $\text{M}(\text{L})_n\text{X}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$; $n = 1, 2$; $\text{X} = \text{Cl}$ или ClO_4 ; $\text{L} = 4$, $m = 0$ или 4):



Электронные спектры полученных комплексов отличаются от соответствующих спектров исходных металлических солей, что подтверждает координацию

лиганда с ионом металла. Так, для медного комплекса 8 в видимой области наблюдаются четыре полосы поглощения средней интенсивности при 257, 306, 461 и ~885 нм, тогда как для слабо окрашенного никелевого комплекса 7 в видимой области вообще не удается наблюдать каких-либо полос поглощения заметной интенсивности, что характерно для октаэдрических никелевых комплексов. Единственным наблюдаемым в УФ-спектре пиком оказывается полоса при 255 нм, обусловленная, по-видимому, поглощением органического лиганда.

Тиол 3 и дитиол 5, чувствительные к окислению, в ходе комплексообразования окисляются, вероятно, кислородом воздуха, и продуктами их реакций с солями металлов являются комплексы соответствующих дисульфидов 9–13 (схема 3).

В комплексах 9–13 в координации с ионом металла участвуют, вероятно, сульфидные и дисульфидные атомы серы органических лигандов. Для никелевого комплекса 9, как и для соединения 7, отсутствуют какие-либо сигналы в видимой части электронного спектра, что свидетельствует об октаэдрической координации иона металла. Наличие дисульфидных мостиков в органических лигандах комплексов 9–13 установлено на основании данных масс-спектрометрии (для всех исследованных комплексов в масс-

С х е м а 2

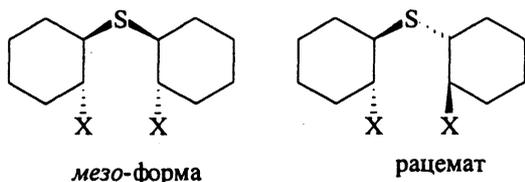
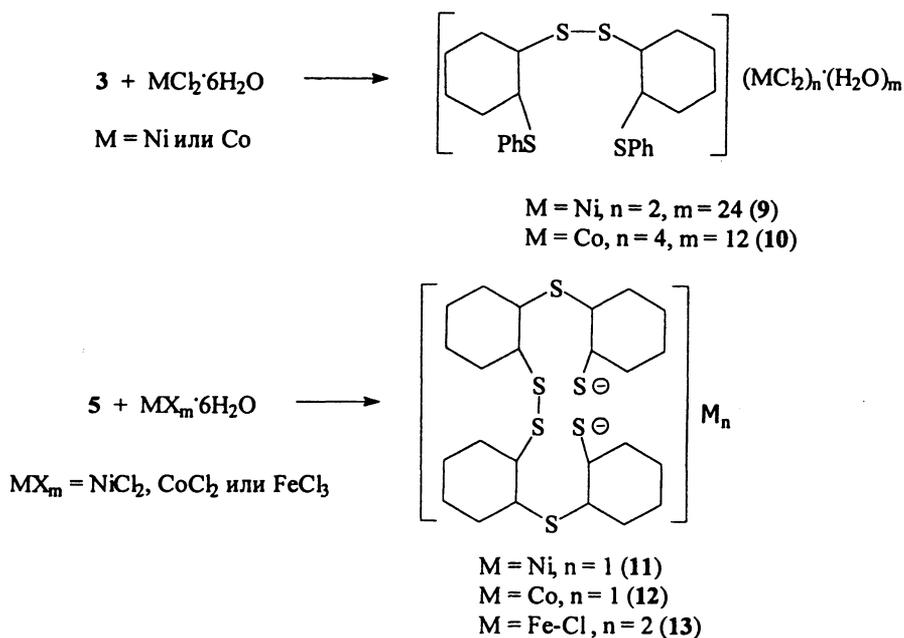


Схема 3



спектрах наблюдаются пики полисеросодержащих ионов: 224 $[(C_6C_{10})_3S_3Ph]$ (10); 178 $[(C_6C_{10})_3S_3]$, 260 $[(C_6C_{10})_2S_3]$, 292 $[(C_6C_{10})_2S_4]$, 374 $[(C_6C_{10})_3S_4]$ (11–13).

В масс-спектрах исследованных комплексов, полученных при ионизации электронным ударом, отсутствуют пики молекулярных ионов. Однако при использовании для анализа полученных соединений одного из наиболее мягких способов ионизации в масс-спектрометрии MALDI в масс-спектрах положительных ионов для комплексов 7, 11, 12 удалось наблюдать пики молекулярных ионов. Для комплексов 8, 9 в масс-спектре MALDI имеются пики, соответствующие частично дегидратированному молекулярным ионам, а для комплексов 10, 13 даже при регистрации масс-спектров образцов, адсорбированных на матрице, наблюдаются только пики ионов, образующихся при фрагментации M^+ .

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H записывали на приборе "Varian VXR-400" с рабочей частотой 400 МГц при температуре 28°C. В качестве растворителя использовали $CDCl_3$. ИК-спектры записывали на приборе "UR-20" в тонкой пленке или в вазелиновом масле; электронные спектры – на приборе "Specord-M40" (200–900 нм) в кварцевой кювете толщиной 0,1 см при 20–22°C.

Масс-спектры с ионизацией электронным ударом (ЭУ) регистрировали с использованием хромато-масс-спектрометра "JMS-D300" с компьютером "JMA-2000" и хроматографом "HP-5890". Стандартные масс-спектрометрические условия: температура источника ионов 150°C, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3 кВ, диапазон массовых чисел 40–400 а.е.м. Масс-спектральное исследование методом MALDI выполняли на времяпролетном масс-спектрометре "Vision 2000" с N_2 -лазером (длина волны излучения 336 нм). В качестве матрицы использовали [3-(4-трет-бутилфенил)-2-метилпроп-2-енилиден]малодинитрил (DCTB). Результаты, полученные при использовании в качестве матриц орторомбической серы и 9-нитроантрацена, были хуже. Регистрировали как положительные, так и отрицательные ионы. Приготовление образца заключалось в следующем: на металлическую мишень с помощью тонкого капилляра наносили несколько капель (менее 1 мкл) насыщенного раствора матрицы до образования (после испарения растворителя) тонкой пленки. Раствором анализируемого вещества также с помощью капилляра смачивали поверхность матричной пленки. Наилучшие условия для анализа были достигнуты при использовании описанной выше методики при регистрации положительных ионов. Для при-

готовления образца матрицу и вещество растворяли в ДМФА.

(2-Меркаптоциклогексил)фенилсульфид (3). К раствору 1,7 г (7,5 ммоль) 2-хлорциклогексилфенилсульфида (1) в 30 мл C_2H_5OH добавили 1,14 г (15 ммоль) тиомочевины и кипятили в течение 6 ч. Выпавшую при охлаждении S-алкилтиоурониевую соль отфильтровывали и без дополнительной очистки гидролизовали до тиола. Для гидролиза в двугорлую колбу помещали отфильтрованную тиоурониевую соль, добавляли 2-кратный избыток 0,5 N раствора NaOH и кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч, пропуская слабый ток аргона. Охлажденную реакционную смесь подкисляли 2N HCl до pH ~4–5, отделили маслообразный органический слой, водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром, объединенные органические слои сушили над $MgSO_4$. После упаривания растворителя в вакууме получали 1,5 г тиола 3 с выходом 60 % в виде вязкой бесцветной жидкости, кристаллизующейся при хранении (20°C). Спектр 1H ЯМР (δ , м.д.): 7,20–7,50 м (5H, Ph), 3,4 м (1H, HCS), 2,88 м (2H, HCS), 2,00–2,30 м (2H), 1,30–1,70 м (6H). Спектр ИК: 2800 см^{-1} (SH). Найдено, %: С 63,80; Н 7,14. $C_{12}H_{16}S_2$. Вычислено, %: С 64,24; Н 7,19.

(2-Аминоциклогексил)фенилсульфид (4). К раствору 5,24 г (23 ммоль) 2-хлорциклогексилфенилсульфида (1) в 40 мл ДМФА добавляли 3,4 г (23 ммоль) фталимида калия и кипятили в течение 7 ч. Раствор упаривали в вакууме досуха. К полученному 2-амино(N-фталимидоциклогексилфенил)сульфиду в 40 мл EtOH добавляли 2,3 г (46 ммоль) гидразингидрата и кипятили смесь в течение 14 ч, после чего добавляли 2 мл конц. HCl и кипятили еще 1 ч. После охлаждения выпавший фталоилгидразид отфильтровывали, а фильтрат упаривали досуха в вакууме. Полученный твердый остаток без дополнительной очистки растворяли в смеси $H_2O/EtOH$ (10 мл/10 мл) и после добавления 10%-го раствора NaOH до щелочной реакции проэкстрагировали Et_2O . Органический экстракт сушили над Na_2SO_4 и упаривали в вакууме. Получили 3,3 г амина (70% от теоретического). Для получения дигидрохлорида соединения 4 его обрабатывали избытком эфирного раствора HCl, отфильтровывали выпавший осадок и высушивали в вакуум-эксикаторе. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 7,15 м (5H, аром.); 2,60 м (2H, HCN, HCS); 1,95 с (2H, NH_2); 1,80–1,05 м. (8H). Спектр ЯМР ^{13}C : 133,76 (CS

аром.); 132,85 и 128,54 (2C и 2C, аром.); 126,92 (аром.), 56,78 (CN); 53,71 (CS); 35,29; 33,25; 26,16; 24,68. Для гидрохлорида найдено, %: С 58,78; Н 7,31; N 5,51. $C_{12}H_{18}ClNS$. Вычислено, %: С 59,10; Н 7,01; N 5,75.

2,2'-Димеркаптодициклогексилсульфид (5). К раствору 8 г (30 ммоль) 2,2'-ди(хлорциклогексил)сульфида 2 в 30 мл C_2H_5OH добавляли 5 г (70 ммоль) тиомочевины и кипятили в течение 6 ч. Выпавшую при охлаждении S-алкилтиоурониевую соль отфильтровывали и без дополнительной очистки гидролизовали до тиола. Для гидролиза в двугорлую колбу помещали отфильтрованную тиоурониевую соль, добавляли двукратный избыток 0,5 N раствора NaOH и кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч, пропуская слабый ток аргона. Охлажденную реакционную смесь подкисляли 2N HCl до pH ~4–5, отделили маслообразный органический слой, водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром, объединенные органические слои сушили над $MgSO_4$. После упаривания растворителя в вакууме получили 4,72 г дитиола 5 (выход 60 %) в виде вязкой бесцветной жидкости, кристаллизующейся при хранении (20°C). Спектр 1H ЯМР (δ , м.д.): 3,95 ддд и 3,85 ддд (2H, HCS, для обоих сигналов J_1 11,7 Гц, J_2 7,8 Гц, J_3 3,7 Гц), 3,10 м и 3,05 м (2H, HCS, для обоих сигналов J_1 11,5 Гц, J_2 4,5 Гц, J_3 4,0 Гц), 2,37 м (4H), 1,82 м (4H), 1,37 м (4H). Спектр ИК: 2800 см^{-1} (SH). Найдено, %: С 55,53; Н 8,57; $C_{12}H_{22}S_3$. Вычислено, %: С 54,91; Н 8,45. Масс-спектр (ЭУ): 281 ($M^+ - H$).

2,2'-Диаминодициклогексилсульфид (6). К раствору 8 г (30 ммоль) 2,2'-ди(хлорциклогексил)сульфида 2 в 20 мл ДМФА добавляли 11,3 г (61 ммоль) фталимида калия и кипятили в течение 7 ч. Выпавший при охлаждении осадок 2,2'-ди(N-фталимидоциклогексил)сульфида отфильтровывали и перекристаллизовали из C_2H_5OH . Выход дифталиimidного производного составил 10,84 г (80% от теоретического); $T_{пл}$ 220°C.

Для получения диамина 10,84 г 2,2'-ди(N-фталимидоциклогексил)сульфида растворяли при нагревании в 50 мл 40%-го NaOH. Полученный раствор экстрагировали диэтиловым эфиром (2×25 мл), сушили над K_2CO_3 . После отгонки растворителя получили 5,13 г 2,2'-ди(аминоциклогексил)сульфида (выход 75% в расчете на исходный дихлорид) в виде коричневого масла. Для получения дигидрохлорида соединения 6 его обрабатывали избытком эфирного ра-

створа HCl, отфильтровывали выпавший осадок и высушивали в вакуум-эксикаторе. Спектр ПМР (δ , м.д.): 3.25 ддд и 3.30 ддд (2H, HCS, для обоих сигналов J_1 14.5 Гц, J_2 9.9 Гц, J_3 4.3 Гц), 2.38 ддд и 2.52 ддд (2H, HCN, для обоих сигналов J_1 12.3 Гц, J_2 9.9 Гц, J_3 4.0 Гц), 2.21–1.92 м (8H), 1.90 уш.с. (4H, NH₂), 1.70–1.56 м (8H). Для дигидрохлорида найдено, %: С 47,54; Н 8,68; N 9,05. C₁₂H₂₆N₂SCl₂. Вычислено, %: С 47,83; Н 8,70; N 9,30.

Получение комплексов Ni(II) и Cu(II)

с (2-аминоциклогексил)фенилсульфидом 4

К 0,001 моль 4, растворенного в минимальном количестве EtOH, добавили 0,0005 моль Ni(ClO₄)₂·6H₂O (или CuCl₂·6H₂O), растворенного в минимальном количестве того же растворителя и оставляют полученный раствор на воздухе на несколько дней. После полного испарения растворителя к образовавшемуся маслу добавляли 3 мл Et₂O. Выпавший светло-зеленовато-серый (комплекс с Ni) или темно-зеленый (комплекс с Cu) порошкообразный осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и сушили в вакууме.

Ni(ClO₄)₂(4)₂ (7). Спектр ИК (см⁻¹): 1580, 1640, 3200–3500 (широкая полоса, H₂O). УФ-спектр (λ , нм (ϵ , л·моль⁻¹·дм⁻¹)): 255 (22860). Найдено, %: С 42,37; Н 5,25; N 3,68; C₂₄H₃₄Cl₂N₂NiO₈S₂. Вычислено, %: С 42,88; Н 5,10; N 4,17. Масс-спектр (MALDI): 670 (M⁺).

CuCl₂(4)·4H₂O (8). УФ-спектр (λ , нм (ϵ , л·моль⁻¹·дм⁻¹)): 257 (50360), 306 (25150), 461 (6550), ~885 (5500). Найдено, %: С 34,00; Н 4,04; N 3,85. C₁₂H₂₃Cl₂CuNO₄S. Вычислено, %: С 35,00; Н 5,63; N 3,40. Масс-спектр (ЭУ, m/z, (I, %)): 55 (C₄H₇, 65%), 91 (C₆H₉, 85%), 110 (PhSH, 100%), 123 (PhSCH₂, 44%), 191 (C₆H₈SPh, 33%), 208 (4, 27%). Масс-спектр (MALDI): 394 (M⁺-H₂O).

Получение комплексов Ni(II) и Co(II) с

(2-меркаптоциклогексил)фенилсульфидом 3

К 0,001 моль тиола 3, растворенного в минимальном количестве СНCl₃, добавляли 0,0005 моль NiCl₂·6H₂O (CoCl₂·6H₂O), растворенного в минимальном количестве спирта. Смесь кипятили с обратным холодильником 3–4 ч (при нагревании происходит постепенное потемнение раствора). После упаривания растворителя в вакууме к образовавшемуся тем-

но-коричневому маслу добавляли 3 мл Et₂O, выпавший коричневый порошкообразный осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и сушили в вакууме.

(NiCl₂)₂[(PhS-C₆H₁₀-S)₂]·24H₂O (9). Спектр ИК (λ , нм): 1620, 1650, 3200–3500 (H₂O). УФ-спектр (λ , нм (ϵ , л·моль⁻¹·дм⁻¹)): 248 (50880). Найдено, %: С 19,90; Н 5,09. C₂₄H₇₈Cl₄Ni₂O₂₄S₄. Вычислено, %: С 20,59; Н 5,72. Масс-спектр (MALDI): 702 ((NiCl₂)₂(PhS-C₆H₁₀-S)₂), 774 ((NiCl₂)₂(PhS-C₆H₁₀-S)₂·4H₂O).

(CoCl₂)₄[(PhS-C₆H₁₀-S)₂]·12H₂O (10). УФ-спектр (λ , нм (ϵ , л·моль⁻¹·дм⁻¹)): 253 (118670), 333 (50860), 573 (5530), 679 (5920). Найдено, %: С 26,02; Н 3,59. C₂₄H₅₄Cl₈Co₄O₁₂S₄. Вычислено, %: С 25,80; Н 4,60. Масс-спектр (ЭУ, m/z, (I, %)): 81 (C₆H₉, 100%), 109 (PhS, 94%), 110 (PhSH, 98%), 123 (PhSCH₂, 48%), 192 (C₆H₁₀S₂Ph, 23%), 224 (C₆H₁₀S₃Ph, 40%). Масс-спектр (MALDI): 574 (CoCl₂(PhS-C₆H₁₀-S)₂), 703 ((CoCl₂)₂(PhS-C₆H₁₀-S)₂).

Получение комплексов Ni(II), Co(II), Fe(III)

с 2,2'-дитиодициклогексилсульфидом 5

К 0,006 моль тиола 5, растворенного в минимальном количестве СН₂Cl₂, добавляли 0,003 моль NiCl₂·6H₂O (Co(CH₃COO)₂·6H₂O, FeCl₃·6H₂O), растворенного в минимальном количестве спирта. При этом немедленно образуется темно-коричневый (в случае солей Ni и Co) или оранжевый (в случае Fe) порошкообразный осадок. Полученный комплекс отфильтровывали, промывали последовательно водой, спиртом, Et₂O и сушили в вакууме.

Ni[(C₆H₁₀)₄S₆] (11). Найдено, %: С 52,85; Н 7,53. C₂₄H₄₀NiS₆. Вычислено, %: С 49,73; Н 6,96. Масс-спектр (MALDI): 578 (M⁺).

Co[(C₆H₁₀)₄S₆] (12). Найдено, %: С 49,95; Н 6,99. C₂₄H₄₀CoS₆. Вычислено, %: С 49,71; Н 6,95. Масс-спектр (ЭУ, m/z, (I, %)): 81 (C₆H₉, 100%), 114 (C₆H₁₀S, 45%), 178 (C₆H₁₀S₃, 54%), 260 ((C₆H₁₀)₂S₃, 42%), 374 ((C₆H₁₀)₃S₄, 5%). Масс-спектр (MALDI): 579 (M⁺).

Fe₂[(C₆H₁₀)₄S₆]Cl₂ (13). Найдено, %: С 41,03; Н 5,78. C₂₄H₄₀Fe₂S₆Cl₂. Вычислено, %: С 40,97; Н 5,73. Масс-спектр (ЭУ, m/z, (I, %)): 81 (C₆H₉, 100%), 114 (C₆H₁₀S, 47%), 178 (C₆H₁₀S₃, 47%), 260 ((C₆H₁₀)₂S₃, 10%), 292 ((C₆H₁₀)₂S₄, 7%). Масс-спектр (MALDI): 576 ((C₆H₁₀)₄S₆Fe).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоглазкина Е.К., Зык Н.В., Тюрин В.С., Титанюк И.Д., Зефи-
ров Н.С. // Докл. АН. 1994. 344. С. 487 [Dokl. Chem. 1994
(Engl. Trans.)]
2. Zyk N.V., Beloglazkina E.K., Gazzaeva R., Tyurin V.S., Titanyuk I.D.
// Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 1999. 155. С. 33.
3. Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., Вацадзе С.З., Титанюк И.Д., Ду-
бинская Ю.А. // ЖОрХ. 2000. 36. № 6. С. 828.
4. Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., Зефилов Н.С. // Изв. Акад. Наук.
Сер. хим. 1996. № 10. С. 2522.
5. Tolstikov G.A. // Sulfur Reports. 1983. 3. P. 39.

Поступила в редакцию 15.06.04

**CYCLOHEXENE CHLOROSULFENILATION: NUCLEOFILIC
SUBSTITUTION OF HALOGEN FOR AMINO- AND
MERCAPTO-GROUPS. AN INVESTIGATION OF OBTAINED
AMINOSULFIDES AND MERCAPTOSULFIDES IN COMPLEX
FORMATION REACTIONS**

N.S. Dubinina, E.K. Beloglazkina, N.V. Zyk

(Division of Organic Chemistry)

**(2-aminocyclohexyl)phenylsulfide, (2-mercaptocyclohexyl)phenylsulfide, 2,2'-
biaminobicyclohexylsulfide and 2,2'-bimercaptobicyclohexylsulfide were synthesized from
the base of (2-chlorocyclohexyl)phenylsulfide and 2,2'-bichlorobicyclohexylsulfide by Gabriel
reactions and action of thiourea.**

**The possibility of transition metall complex formation (Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III)) are
investigated.**