

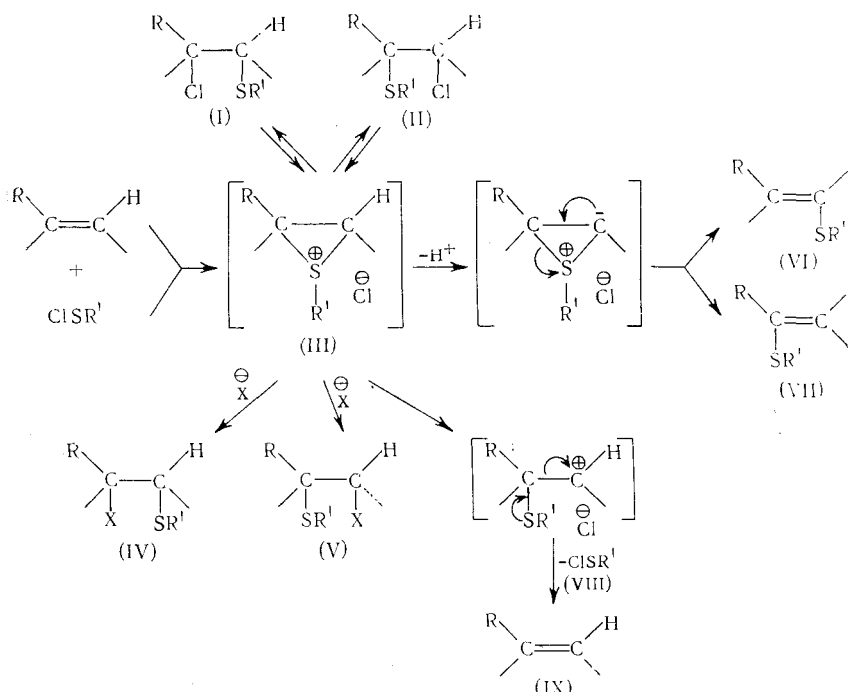
УДК 547.431.6

ХИМИЯ

О. В. КИЛЬДИШЕВА, М. Г. ЛИНЬКОВА, Л. П. РАСТЕЙКЕНЕ,
В. А. ЗАБЕЛАЙТЕ, Н. К. ПОЦЮТЕ, академик И. Л. КНУНЯНЦ

СТАБИЛЬНЫЕ СОЛИ ЭПИСУЛЬФОНИЯ

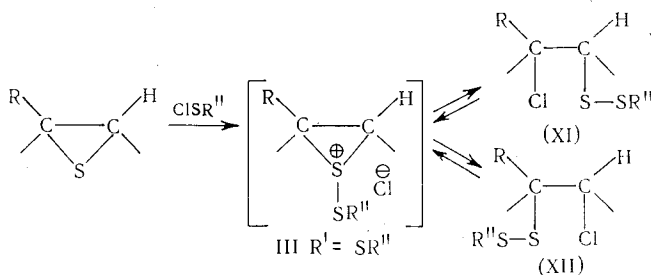
Ряд экспериментальных фактов и кинетические исследования косвенно подтверждали, что присоединение сульфенхлоридов к олефинам, с образованием смеси (кинетически контролируемого (I) и термодинамически стабильного (II)) изомерных β -галогидтиоэфиров, происходит через образование промежуточного иона эписульфония (III) ⁽¹⁾. Концепция образо-



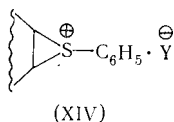
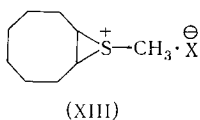
вания промежуточного иона эписульфония оказалась важной также в интерпретации ряда превращений β -галогидтиоэфиров. Так с этой точки зрения становится ясной изомеризация β -галогидтиоэфиров (превращение I во II), осуществляющаяся через промежуточный ион III ⁽¹⁾. Образование смеси изомеров (IV и V) при нуклеофильном замещении атома галоида в β -галогидтиоэфирах происходит в результате атаки анионом одного из атомов углерода промежуточного иона III ⁽²⁾. Элиминирование галогидводорода из β -галогидтиоэфиров с образованием изомерных винилсульфидов (VI и VII), очевидно, также происходит отщеплением протона из иона эписульфония III ^(2a). Наконец, элиминирование сульфенхлорида (VIII) с образованием олефина (IX) из β -галогидтиоэфиров при нагревании или действием нуклеофилов осуществляется тем же процессом ⁽³⁾.

Раскрытие тиоэпоксидов (X) электрофильными реагентами с образованием смеси изомерных продуктов расщепления (XI и XII), также,

по-видимому, осуществляется через ион эписульфония III ($R' = SR''$)
(³⁵, ⁴).

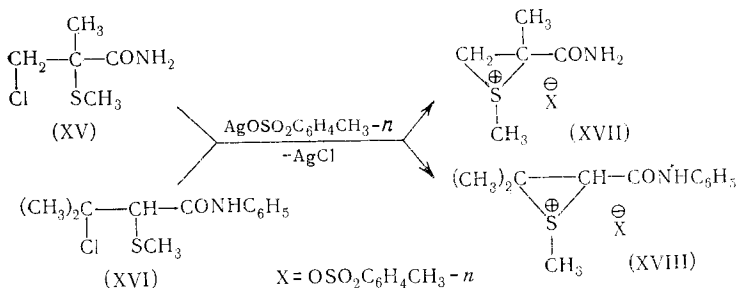


Образование ионов эписульфония III недавно было подтверждено лишь на двух примерах получения: дис-циклооктен-S-метилэписульфоний-2,4,6-тринитробензолсульфоната (XIII) (⁵) и стероидного S-фенилэписульфонийгексафторантимоната (XIV) (⁶), где тиоэпоксид входил в сложную конденсированную систему.



Однако эписульфониевые ионы, образующиеся промежуточно при присоединении сульфенхлоридов к непредельным производным ациклического ряда и играющие важную роль в приведенных выше превращениях β -галоидтиоэфиров, до сих пор не были изолированы.

В настоящем исследовании удалось показать, что амид- α -метилтио- β -хлоризомасляной (XV) и анилид- α -метилтио- β -хлоризовалериановой (XVI) кислот в сухом ацетонитриле легко реагируют с серебряной солью *n*-толуолсульфокислоты с образованием соответствующих стабильных солей эписульфония (XVII) и (XVIII).



Соли XVII и XVIII очищались переосаждением из концентрированного раствора CH_3CN абсолютным эфиром и последующей кристаллизацией. XVII — хорошо растворима в воде и содержит одну молекулу кристаллизационной воды.

Найдено %: C 45,03; H 5,91; S 19,90
 $C_{12}H_{17}NO_4S_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 44,85; H 5,95; S 19,95

Соль эписульфония XVIII легко растворяется в воде, в кристаллическом состоянии стабильна — сохраняется без изменений в течение нескольких месяцев. Легко очищается перекристаллизацией в мягких условиях. Т. пл. $167-168^\circ$ (из смеси CH_2Cl — эфир).

Найдено %: C 58,02; H 5,62; S 14,69
 $C_{19}H_{25}NO_4S_2$. Вычислено %: C 58,14; H 5,65; S 16,33

В и.-к. спектрах обеих солей найдены интенсивные узкие полосы при 1015 и 1040 см⁻¹, характерные иону *n*-толуолсульфоната (⁷).

Растворы солей в 50% водном диоксane показывают высокую электропроводность. Дальнейшее изучение поведения стабильных солей XVII и XVIII позволит объяснить многие реакции, для которых ион эписульфидия III предполагался в качестве активного промежуточного соединения.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 XI 1971

Институт биохимии
Академии наук ЛитССР
Вильнюс

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ N. Kharasch, In: Organic Sulfur Compounds, 1, N. Y., 1961, p. 382; G. M. Beverly, D. R. Hogg, Chem. Commun., № 5, 138 (1966); G. M. Beverly, D. R. Hogg, J. H. Smith, Chem. and Ind., 1968, 1403; W. H. Mueller, Angew. Chem. Intern. Ed., 8, 482 (1969). ² а) K. D. Gurderman, *ibid.*, 2, 599 (1963); б) W. Mueller, B. E. Butler, J. Am. Chem. Soc., 90, 2075 (1968); в) Д. И. Грейчук, Л. П. Растейкене и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 11, 2522. ³ а) W. Mueller, B. E. Butler, J. Org. Chem., 33, 2111 (1968); б) М. Г. Линьков, Л. П. Паршина и др., ДАН, 196, 1089 (1971). ⁴ F. Lautenschlager, N. Schwartz, J. Org. Chem., 34, 3991 (1969). ⁵ D. J. Pettit, G. K. Helmkan, *ibid.*, 28, 2932 (1963); 29, 2702 (1964); W. H. Mueller, J. Am. Chem. Soc., 91, 12 (1969). ⁶ K. Abikar, Ph. D. Theses, Univ. of Western Ontario, London, Canada, 1968 (J. Am. Chem. Soc., 91, 3606 (1969)). ⁷ L. Goodman, A. Benitez, B. R. Baker, *ibid.*, 80, 1680 (1958).