

М. З. КРИМЕР, В. А. СМИТ, А. А. ШАМШУРИН

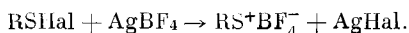
ДВУСТАДИЙНАЯ СХЕМА ПРИСОЕДИНЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОФИЛОВ

РЕАКЦИЯ МЕТИЛСУЛЬФЕНБОРФТОРИДА С ЦИКЛОГЕКСЕНОМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 20 VII 1972)

Реакция электрофильного присоединения серосодержащих электрофилов RSY изучена довольно подробно ⁽¹⁾. В качестве реагентов в этой реакции, как правило, используются сульфенгалогениды, в которых связь $-S-Y$ (Y — галоген) является ковалентной. Вплоть до недавнего времени в литературе практически отсутствовали данные о возможности использования реагентов, содержащих сильнополяризованную (в пределе — ионную) связь типа $-S^+Y^-$. Работы в этом направлении были начаты в 1964 г. американскими авторами ⁽²⁾, изучившими реакции присоединения к циклооктену комплексов, образующихся при реакции обмена $R-S-Hal$ с $2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2SO_2OAg$ (ТНБС- Ag). Первоначально предполагалось, что эти переходные комплексы являются ионными, однако последующее исследование методом п.м.р. спектроскопии и электропроводности показало ⁽³⁾, что их следует относить к разряду ковалентных реагентов типа сульфозэфиров $R-S$ — ТНБС.

Недавно было описано успешное использование катионоидных комплексов типа X^+Y^- (X^+ — карбокатионный остаток, а Y^- — анион типа BF_4^- или SbF_6^-) в Ad_E -реакциях с алкенами и алкинами ⁽⁴⁾. Целью настоящей работы явилось получение и использование в Ad_E -реакциях аналогично построенных серосодержащих электрофилов. Мы нашли, что для получения реагентов указанного типа можно использовать обычную схему реакции обмена типа

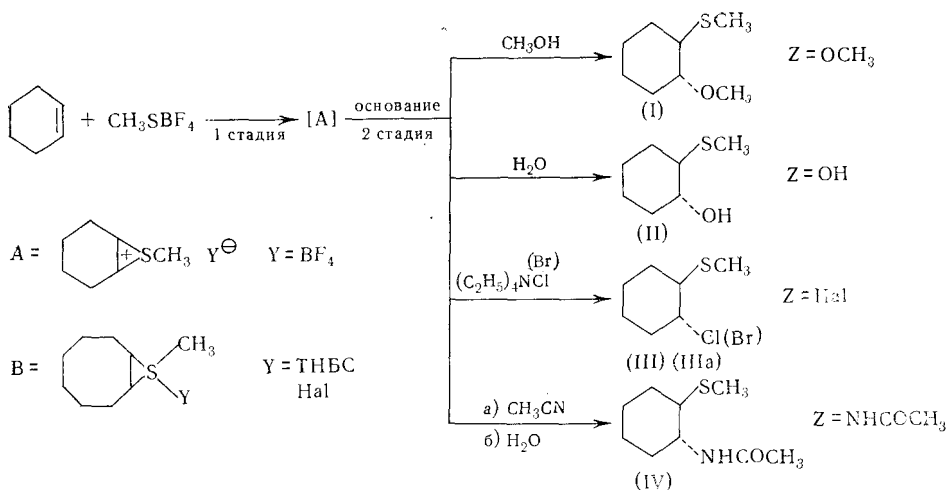


Образующиеся при этом растворы промежуточных комплексов* в CH_2Cl_2 или CH_3NO_2 обладают достаточной устойчивостью** и могут использоваться в реакциях электрофильного присоединения, что было подробно изучено на примере реакции $CH_3S^+BF_4^-$ с циклогексеном.

Отсутствие в применяемом реагенте аниона, способного давать ковалентные аддукты типа β -галоидтиоэфиров — обычных продуктов реакции с CH_3SHal , заставляло опасаться образования олигомеров типа $CH_3S \cdot [C_6H_{10}]_n$ (ср. ⁽⁵⁾). Однако нами было показано, что в результате реакции практически не происходит образования полимера, а образуются мономерные аддукты. Интересной и неожиданной особенностью этой реакции явился тот факт, что характер аддуктов оказался зависимым от природы основания, используемого для нейтрализации реакционной массы, и в общем виде их состав соответствует формуле $CH_3S \cdot C_6H_{10} \cdot Z$, где Z — нуклеофильная группа этого основания.

* Вопрос о том, в какой мере связь $-S-Y$ в этих комплексах близка в гетерополярной, требует дополнительного исследования. Кажется, однако, очевидным, что использование анионов типа BF_4^- и SbF_6^- создает максимально благоприятные предпосылки для осуществления такой ионизации.

** Например, раствор $CH_3S^+BF_4^-$ в смеси $CH_2Cl_2 - CH_3NO_2$ не теряет своей активности (судя по выходу конечных продуктов реакции с циклогексеном) в течение 1—2 час. при $+10^\circ C$.



Строение аддуктов III доказывалось путем сравнения с заведомыми продуктами, получаемыми при реакции циклогексена с CH_3SCl и CH_3SBr ⁽⁶⁾. Аддукт I идентифицировался путем сравнения с продуктом метанолиза заведомого продукта III; продукт II при этерификации с помощью CH_2N_2 был превращен в метоксиаддукт I. Состав аддукта IV подтверждался данными масс-спектрометрии и спектра п.м.р., а его строение как 1,2-производного циклогексана принято по аналогии. Стереохимия I—IV нами не изучалась, но по аналогии ⁽⁷⁾ их, вероятно, следует отнести к транс-производным.

Полученные нами результаты показывают, что использование сильно-поляризованного реагента типа CH_3SBF_4 делает возможным проведение реакции электрофильного присоединения как двустадийного процесса, в котором стадии присоединения электрофила, CH_3S^+ и нуклеофила Z разделены во времени и независимы. Подобная схема реакции коренным образом отличает описываемую реакцию (как и изученную недавно реакцию ацилирования ⁽⁸⁾) от других многочисленных реакций сопряженного присоединения, которые могут быть осуществлены лишь при одновременном наличии в среде электрофила X (например, Br_2 , $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ и т.д.) и нуклеофила Z (H_2O , ROH , RCN , Hal^- , N_3^- и т.д. ⁽⁸⁾).

Мы полагаем, что реализация кинетически двустадийной схемы реакции в данном случае указывает на то, что взаимодействие циклогексена с CH_3SBF_4 приводит к образованию относительно стабильного интермедиата, которому, вероятнее всего, следует приписать структуру эписульфоний-иона А. Следует отметить, что ранее также предпринимались попытки уловить стадию образования эписульфоний-ионов в ходе Ad_E -реакций с участием серосодержащих электрофилов, например CH_3STHBC ⁽⁶⁾. При этом было найдено, что этот реагент с циклооктеном образует вполне устойчивые комплексы, однако оказалось, что реакция их с различными нуклеофилами, как правило, не дает аддуктов типа I—IV, что наблюдалось нами для комплексов циклогексен — CH_3SBF_4 , а приводит к регенерации алкена. Кажется вероятным, что подобное различие в поведении этих комплексов обусловлено в первую очередь тем, что ТНБС-анион является более сильным нуклеофилом, чем BF_4^- -анион, и в отличие от последнего способен давать устойчивые ковалентные соединения. В силу этого комплекс циклооктен — CH_3STHBC ⁽⁶⁾, по-видимому, следует относить не к разряду эписульфоний-ионов типа А, а к разряду ковалентных соединений типа В.

Вопрос о строении и реакционной способности эписульфониевых производных тесно связан с более общим вопросом о механизме Ad_E -реакции

сульфенгалогенидов. Общепринято считать, что эта реакция протекает как двустадийный процесс с образованием на лимитирующей стадии интермедиата типа эписульфоний-иона (¹). Однако подобный механизм не позволяет объяснить тот факт, что реакция RSHal с непредельными соединениями никогда не приводит к образованию продуктов сопряженного присоединения (при проведении ее в среде, например, CH_3COOH или CH_3CN), что характерно для большинства других реакций электрофильного присоединения (⁹). Это обстоятельство в сочетании с обнаруженным нами фактом получения аддуктов I—IV в реакции с CH_3SBF_4 заставляет считать, что интермедиатом в Ad_E -реакциях сульфенгалогенидов с непредельными соединениями являются не эписульфоний-ионы, а ковалентно построенные соединения типа В ($\text{Y} - \text{Hal}$). Образование соединений такого рода было, по-видимому, недавно зафиксировано при изучении реакции комплекса циклооктен — $\text{CH}_3\text{S THBC}$ с хлор-анионом (¹⁰), и в этой же работе рассмотрен вопрос о возможном строении этих соединений. Аналогичные интермедиаты, содержащие четырехвалентный атом серы (сульфураны), постулированы также при рассмотрении некоторых реакций стабильных солей сульфония (¹¹).

Предварительные данные показывают, что схема двустадийного присоединения может считаться достаточно общей схемой взаимодействия различных непредельных соединений с катионоидными серосодержащими электрофилами. Подобная схема проведения реакции открывает интересные возможности как в плане ее препаративного использования, так и в плане изучения свойств образующихся интермедиатов.

Спектры п.м.р. снимались на приборе ДА-60IL при 60 МГц; химические сдвиги (δ) даны в м.д. относительно гексаметилдисилоксана. И.к. спектры записаны на приборе UR-10; масс-спектры — на приборе СН-6 («Varian»). Г.ж.х. анализ проводился на цельностеклянном приборе с пламенно-ионизационным детектором на колонках с фазами: 10% апизона L на хромосорбе W или 5% силикона НСКТ-33 на хроматоне. Для всех описываемых в работе продуктов (I—V) получены удовлетворительные данные элементного анализа.

Реакция присоединения метилсульфенборфторида к циклогексену* проводилась по методике, общей для получения всех аддуктов I—IV. К охлажденному до -50° и защищенному от света раствору $(\text{CH}_3\text{S})_2$ (0,53 г, 5,5 ммол) в 10 мл CH_2Cl_2 прибавляли в течение 10 мин. при перемешивании раствор Br_2 (0,81 г, 5,0 ммол) в 10 мл CH_2Cl_2 , после чего реакционную смесь выдерживали еще 10 мин. при -20° . К полученному раствору CH_3SBr прибавляли при -35° в течение 2 мин. при перемешивании раствор циклогексена (0,68 г, 8,4 ммол) и AgBF_4 ** (1,97 г, 10 ммол) в смеси $\text{CH}_3\text{NO}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10 мл, 2 : 1). Образующийся реакционный комплекс (А) выдерживали еще 5 мин. при этой же температуре, а затем обрабатывали нужным основанием. Дальнейшее выделение продуктов I—IV проводилось одинаковым образом — нейтрализация водным раствором NaHCO_3 , экстракция CHCl_3 , промывание экстракта водой и осушение его с помощью Na_2SO_4 .

Получение 1-метокси-2-(метилтио)-циклогексана (I). Обработку реакционного комплекса А проводили абс. метанолом при -30° в течение 5 мин. Полученный продукт, по данным г.ж.х., содержал в основном I. С помощью препаративной т.с.х. (Al_2O_3 , гексан — бензол = 2 : 1) выделено 0,64 г I, (45%) n_D^{25} 1,4890.

И.к. спектр: 1320 см^{-1} ($-\text{SCH}_3$), 1100, 1120, 2820 см^{-1} (OCH_3). Спектр п.м.р.: 2,05 ($-\text{SCH}_3$), 3,25 (OCH_3). Окисление I (25% H_2O_2 , CH_3COOH , 90° , 60 мин.) дало соответствующий сульфен Iа с выходом 87%, n_D^{23} 1,4854.

* В выполнении эксперимента принимала участие Э. А. Воробьева.

** Результат опыта не меняется, если к раствору CH_3SBr прибавить сначала AgBF_4 , а затем вводить циклогексен.

И.-к. спектр: 1120, 1150, 1285 и 1315 см^{-1} (валентные колебания SO_2). Спектр п.м.р.: 2,85 ($\text{O}_2\text{S} - \text{CH}_3$), 3,28 (OCH_3).

Получение 2-(метилтио)-циклогексанола (II). Обработку комплекса А проводили водой. Полученный продукт, по данным г.ж.х., являлся смесью двух веществ — II и 1,2-ди-(метилтио)-циклогексана (V) * в соотношении 2:1. Оксипродукт II выделяли с помощью т.с.х. (Al_2O_3 , гексан — бензол = 2:1) с выходом 22%; n_D^{25} 1,5062.

И.-к. спектр: 1325 см^{-1} (SCH_3), 3520 см^{-1} (ОН, внутримолекулярная водородная связь). Спектр п.м.р.: 2,0 (SCH_3); 3,05 (ОН). Масс-спектр: молекулярный ион M^+ с m/e 146; интенсивные фрагменты с m/e 129, 98 и 81. Продукт V выделяли с помощью т.с.х. в той же системе с выходом 27%, n_D^{25} 1,5390.

И.-к. спектр: 1320 см^{-1} (SCH_3). Спектр п.м.р.: 2,00 ($\text{S} - \text{CH}_3$). Масс-спектр: молекулярный ион M^+ с m/e 176, интенсивные фрагменты с m/e 130 и 82. Метилирование II с помощью CH_3N_2 в присутствии эфира BF_3 привело к I, идентичному описанному выше образцу (г.ж.х., и.-к. спектры).

Получение 1-хлор-2-(метилтио)-циклогексана (III). Обработку комплекса А проводили раствором $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ (4,1 г) в 18 мл CH_3NO_2 при -40° в течение 5 мин. Полученный после нейтрализации и выделения продукт (1,25 г), по данным г.ж.х., идентичен заведомому образцу, полученному при реакции CH_3SCl с циклогексеном (6). Метанолиз III (6 час., 60° , $\text{CH}_3\text{ONa} - \text{CH}_3\text{OH}$) дал 0,91 г I, идентичного описанному выше образцу (г.ж.х., и.-к. спектры).

Получение 1-бром-2-(метилтио)-циклогексана (IIIa) проводили с использованием $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$; поскольку сам аддукт IIIa является очень неустойчивым, то он сразу подвергался метанолизу, что приводило к образованию того же метоксипродукта I (г.ж.х., и.-к. спектры).

Получение 1-(N-ацетиламино)-2-(метилтио)-циклогексана (IV). Обработку комплекса А проводили путем добавления 10 мл абс. CH_3CN , после чего реакционную смесь выдерживали 5 мин. при -50° и 20 мин. при 0° . Полученный после нейтрализации продукт, по данным т.с.х., содержал в основном IV и некоторое количество ди-(метилтио)-производного (V). Препаративной т.с.х. (Al_2O_3 , бензол — этилацетат = 2:1) выделено 0,4 г IV (~30%), т.пл. $99-100^\circ$, 5° .

И.-к. спектр: 1520, 1670, 3440 см^{-1} (монозамещенный амид). Масс-спектр: молекулярный ион с m/e 187; интенсивные фрагменты с m/e 168, 128 и 113. Выделено также 0,2 г (12%) V.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 VII 1972

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Kharasch, In: Organic Sulfur Compounds, 1, N. Y., 1961, p. 32; W. Mueller, Angew. Chem., 81, 475 (1969). ² D. Pettit, G. Helmkamp, J. Org. Chem., 29, 2702 (1964). ³ G. Helmkamp, D. Owsley et al., J. Am. Chem. Soc., 90, 1635 (1968). ⁴ W. A. Smit, A. V. Semenovskiy et al., Tetrahedron Letters, № 33, 3101 (1971). ⁵ G. Olah, H. Quinn, S. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., 82, 426 (1960). ⁶ D. Owsley, G. Helmkamp, S. Spurlock, J. Am. Chem. Soc., 91, 3606 (1969). ⁷ Н. С. Зефирова, Журн. орг. хим., 6, 1761 (1970). ⁸ О. В. Любимская, В. А. Смит и др., ДАН, 203, № 4 (1972). ⁹ L. S. German, I. L. Kunyantz, Angew. Chem. Intern. Ed., 8, 349 (1969); В. А. Смит, Докторская диссертация, М., 1972. ¹⁰ D. Owsley, G. Helmkamp, M. Rettig, J. Am. Chem. Soc., 91, 5239 (1969). ¹¹ R. La Rochelle, B. Trost, J. Am. Chem. Soc., 93, 6077 (1971).

* Продукт V образуется в заметных количествах лишь при получении II; вопрос о путях его возникновения нуждается в дополнительном изучении.