

УДК 546.224—31.547.2

ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
В СРЕДЕ ЖИДКОГО СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА **Н. Токура*

Дан обзор новых исследований в области синтезов органических соединений в среде жидкого сернистого ангидрида, протекающих через промежуточную стадию образования карбеновых ионов.

Библиография — 56 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1515
II. Реакции алкил-, аралкил-, и ацилгалогенидов	1516
III. Присоединение галоидсодержащих соединений к олефинам	1518
IV. Реакции спиртов	1518
V. Сульфирование ароматических соединений	1519
VI. Реакции конденсации	1519
VII. Перегруппировки	1520
VIII. Реакции катионной полимеризации	1521

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1910 г. Норрис^{1,2} и Керман³ независимо друг от друга сообщили о получении стабильного трифенилметильного (триметильного) карбониевого иона. С этого времени началось широкое использование карбониевых ионов в растворах для целей органического синтеза. Как было показано, жидкий сернистый ангидрид (ж. SO₂) является весьма подходящей средой для образования карбониевых ионов и протекания катионных реакций.

Вальден⁴ и Гомберг⁵ оценили величину электропроводности растворов тритилхлорида и бромида в ж. SO₂ и впервые установили факт образования карбониевого иона в этой среде.

О другом случае образования карбониевого иона в ж. SO₂ сообщили Бергман и Поляни⁶, которые наблюдали в этом растворителе рацемизацию оптически активного 1-хлор-1-фенилэтана.

Циклизацию и диссоциацию различных соединений ж. SO₂ изучали Циглер⁷ и недавно более детально — Лихтин^{8,9}.

Жидкий сернистый ангидрид является особенно подходящим растворителем для органических синтезов потому, что он существует в виде жидкости в широком интервале температур (т. пл. —72,7°; т. кип. —10°), обладает сравнительно высокой растворяющей способностью для обоих типов ионов и предпочтительной сольватацией анионов¹⁰.

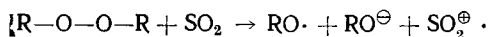
Во многих случаях сернистый ангидрид образует комплексы с переносом заряда, в которых он играет роль или акцептора электронов, или электрофила¹¹. Описаны стабильные комплексы SO₂ с ароматическими углеводородами, спиртами, аминами.

Кроме того, SO₂ реагирует с различными непредельными соединениями в присутствии радикальных инициаторов с образованием полисуль-

* Sinteresis, 1971, 639, перев. с англ. М. А. Беспрозванного.

фонов¹². К образованию сульфонов ведет также реакция SO_2 с органическими радикалами или диазосоединениями¹³.

В определенных условиях SO_2 действует как восстановитель, образуя окислительно-восстановительную систему с перекисями или нитратами металлов¹⁴:



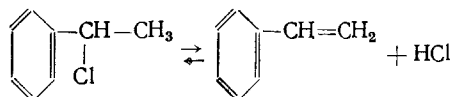
В настоящей статье приводятся последние данные об использовании ж. SO_2 как растворителя в ионных реакциях.

II. РЕАКЦИИ АЛКИЛ-, АРАЛКИЛ- и АЦИЛГАЛОГЕНИДОВ

Давно установлено, что сернистый ангидрид является неподходящим растворителем для образования первичных карбониевых ионов. Комбинация сильной кислоты с сернистым ангидридом является достаточной предпосылкой для образования карбониевого иона, однако в то время, как третичные и вторичные карбониевые ионы, по-видимому, стабильны в этой смеси, образование в этих условиях первичных карбониевых ионов маловероятно.

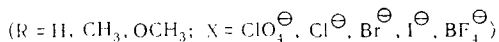
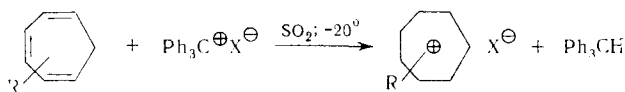
1. Образование карбониевых ионов в ж. SO_2

Ингольд предполагал, что рацемизация оптически активного 1-хлор-1-фенилэтана в ж. SO_2 может быть результатом того, что отщепляющийся хлористый водород вновь присоединяется к образующемуся стирулу¹⁵:



Это предположение, однако, не подтвердилось¹⁶ при проведении реакции с использованием дейтерированного 1-хлор-1-фенилэтана. Обладая слабым нуклеофильным характером, сернистый ангидрид, по-видимому, не способен оторвать протон от фенилэтильного катиона.

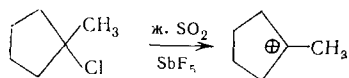
В 1957 году Даубен и др. сообщили об образовании соли тропилия из производных циклогептатриена при реакции их с тритильным катионом, который в ж. SO_2 действует как акцептор водорода¹⁷:



Стори и Саундерс¹⁸ получили катион-норборнадиенила из 7-хлорнорборнадиена и тетрафторбората серебра в среде ж. SO_2 при -80° и подтвердили существование неклассического карбониевого иона методом ЯМР-спектроскопии.

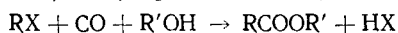
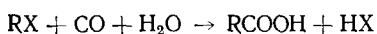


Ола и др.¹⁹⁻²¹ использовали для получения различных карбониевых ионов, присутствие которых доказывалось методами ЯМР-спектроскопии, системы HF/SO₂, SbF₅/SO₂ и FSO₃H/Sb, F₅/SO₂.



2. Внедрение окиси углерода в галогеналкилы; получение карбоновых кислот и сложных эфиров из галогеналкилов

Реакции вторичных и третичных галогеналкилов с окисью углерода и водой или спиртами в среде ж. SO₂ в присутствии кислот Льюиса (например SbCl₅) приводят к получению соответствующих карбоновых кислот или сложных эфиров²². По-видимому, реакция протекает через стадию промежуточного образования ацильной ионной пары RCO⁺, X⁻.



3. Реакции ацилгалогенидов со спиртами

Скорость этерификации спиртов галондацилами в ж. SO₂ необыкновенно велика²³. Реакция ускоряется за счет диссоциации водородной связи спирта, что, как предполагают, предшествует реакции²⁴.

4. Получение amino-борановых комплексов

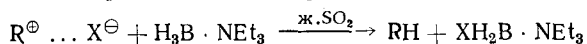
Amino-борановые комплексы получают реакцией хлоргидратов аминов с боргидридом натрия²⁵, при восстановлении триалкилборанов в присутствии третичных аминов²⁶ или при смешении аминов с диборанами²⁷.

Однако получение и использование этих комплексов в растворе ж. SO₂ имеет определенные преимущества (повышение выходов целевых продуктов; простота операций). Реакция восстановителей, таких как боргидриды натрия или лития, с триэтиламином или пиридином в среде ж. SO₂ при 0° немедленно приводит к получению amino-боранового комплекса с выходом, превышающим 85%. Полученный таким образом триэтиламинный комплекс Et₃N·BH₃ (т. кип. 76°) проявляет относительную стабильность в растворе ж. SO₂²⁸.

Получаемый раствор amino-боранового комплекса можно использовать для восстановления алкил- и аралкилгалогенидов (особенно вторичных и третичных до углеводородов). Можно проводить эту реакцию в среде ж. SO₂, используя комплекс в момент образования.

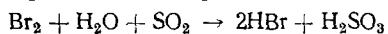
Скорость образования и выход продуктов восстановления зависят от степени ионизации галогенидов в ж. SO₂ и падают в ряду: (C₆H₅)₃CBr > (C₆H₅)₃CCl > (C₆H₅)₂CHBr > (C₆H₅)₂CHCl > C₆H₅CH₂Br > C₆H₅CH₂Cl.

Нуклеофильные растворители, такие как диметилформамид (ДМФ) и тетрагидрофуран (ТГФ), оказались неподходящими для проведения реакции восстановления, в то время как в ж. SO₂ — ионизирующем электрофильном растворителе — были получены отличные выходы продуктов восстановления. Кроме того, использование amino-боранового комплекса *in situ* в ж. SO₂ (после удаления неорганических соединений) позволяет еще более упростить проведение этой реакции.



III. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОИДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ К ОЛЕФИНАМ

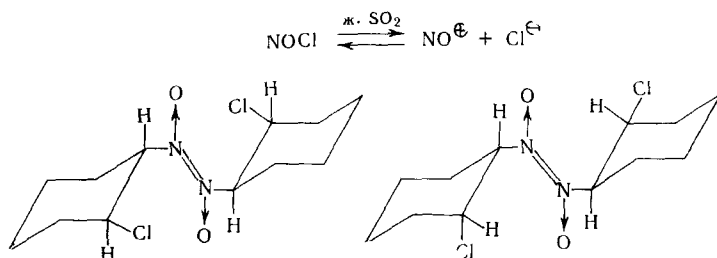
Реакция элементарного брома с водой в ж. SO_2 протекает по ниже-приведенной схеме с образованием бромистого водорода:



Эту реакцию используют для гидробромирования стирола до 1-бром-1-фенилэтана²⁹.

Образование 2-хлор-4-метокси-2-метилбутана из изобутилена и хлор-метилметилового эфира в обычных органических растворителях протекает в присутствии катализатора — HgCl_2 ³⁰. В среде ж. SO_2 эта реакция оканчивается при комнатной температуре (под давлением) в течение нескольких минут без использования катализатора³¹.

Оно и др.³² нашли, что присоединение хлористого нитрозила к циклогексену в среде четыреххлористого углерода, сероуглерода, хлороформа, диоксана, хлористого метилена, трихлорэтилена и ацетонитрила ведет к образованию *цис*-изомера, в то время как *транс*-изомер получается исключительно в ж. SO_2 , что объясняется, по-видимому, его высокой ионизирующей способностью:

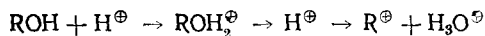


IV. РЕАКЦИИ СПИРТОВ

1. Образование карбанионов

Как уже было упомянуто, в ж. SO_2 ослабляются водородные связи между молекулами спирта, благодаря чему ж. SO_2 является прекрасным растворителем для спиртов.

В ж. SO_2 оптически активный 1-фенилэтиловый спирт рацемизируется без катализатора, что свидетельствует о протекании процесса через промежуточную стадию образования фенилэтильного карбониевого иона³³. Первичные и вторичные алифатические спирты (метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, втор.-бутанол, пентанол, изопентанол, неопентанол, гексанол и неогексанол) в среде ж. SO_2 протонируются при -60° сильными кислотными системами, такими как $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$. При повышении температуры протонированные спирты претерпевают расщепление до карбониевых ионов^{34, 35}:



Кинетика этого распада изучалась методом ЯМР-спектроскопии.

Вышеприведенной реакцией получают алкилдикарбониевые ионы³⁶.

2. Галогеналкилы из спиртов

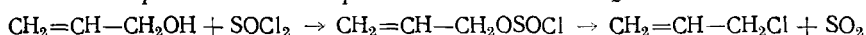
С выходом, близким к количественному, спирты можно легко превратить в галогеналкилы, используя в качестве галогенирующих агентов соединения типа HX , SOX_2 , PX_3 и PX_5 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) и проводя реакцию в среде ж. SO_2 .

Обработка оптически активного α -металлилового спирта (3-окси-бутена-1) хлористым тионилем в ж. SO_2 приводит к образованию смеси хлористых аллилов, содержащей 68% кротилхлорида — продукта аллильной перегруппировки; при этом степень рацемизации достигает 60% ³⁷.

Алкилгалогениды могут быть получены в ж. SO_2 из спиртов и брома или хлора (в случае хлора — в присутствии каталитических количеств брома ³⁸). При этом реакционная способность спиртов уменьшается в ряду: третичный > вторичный > первичный. 1-Ментилбромид был получен с сохранением конфигурации реакцией 1-ментола и брома в среде ж. SO_2 .

3. Разложение аллилхлорсульфинатных производных, получаемых из аллилового спирта и хлористого тионила

Реакция аллилового спирта с тионилхлоридом приводит к образованию аллилхлорсульфинатов, которые при повышении температуры разлагаются с образованием хлористого аллила и SO_2 :



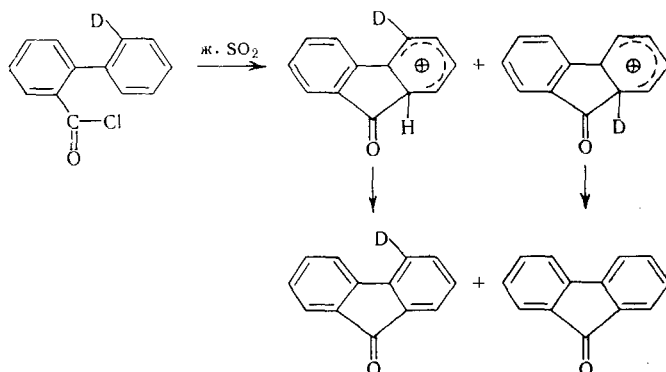
Эта реакция была изучена в таких растворителях как декан, ДМФ, дибутиловый эфир, диоксан, хлористый тионил и ж. SO_2 , в среде которого скорость разложения аллилхлорсульфината очень велика (при 20° в 1000 раз больше, чем в декане при 140°). Реакция, по-видимому, протекает по механизму $\text{S}_\text{N}1$; в то же время иногда удается выделить продукты распада ионных пар за счет межмолекулярного взаимодействия ³⁹.

V. СУЛЬФИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

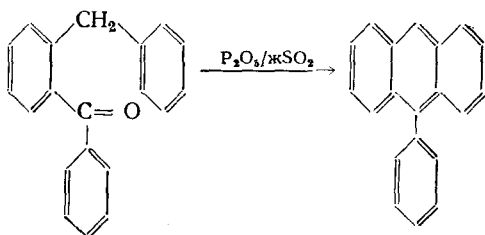
Благодаря хорошей растворяющей способности по отношению к серному ангидриду, ж. SO_2 является удобной средой для сульфирования ароматических соединений. Реакция протекает с количественным выходом и с гораздо большей скоростью, чем в обычных растворителях ⁴⁰.

VI. РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ

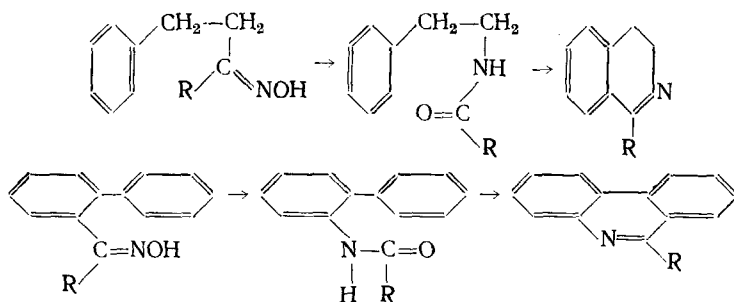
В ж. SO_2 удобно проводить реакции конденсации по Фриделю — Крафтсу. Описана конденсация 2-(2-дейтерофенил)-бензоилхлорида во флуоренон в присутствии ShCl_4 , ZnCl_2 или AlCl_3 в среде бензола, нитробензола, а также ж. SO_2 . Наибольший изотопный эффект отмечен для ж. SO_2 ; это свидетельствует о том, что промежуточный бензониевый ион наиболее стабилен именно в этой среде ⁴¹:



Циклизация 2-бензилбензофенона до 9-фенилантрацена легко протекает в ж. SO_2 в присутствии пятиоксида фосфора ⁴²:



3,4-Дигидроизохинолины, фенантридины и амидины могут быть получены с высокими выходами в ж. SO_2 циклодегидратацией продуктов Бекмановской перегруппировки соответствующих кетоксимов (в присутствии кислот Льюиса) ⁴³:

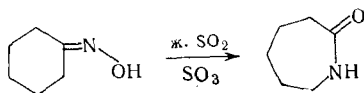


VII. ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Перегруппировка Вагнера — Меервейна проходит в ж. SO_2 практически мгновенно ⁴⁴. Как правило, использование ж. SO_2 выгодно в тех случаях, когда перегруппировки протекают через промежуточные стадии образования ионов карбония или катионов.

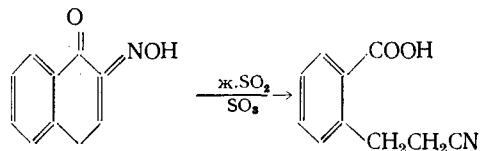
1. Бекмановская перегруппировка

Бекмановская перегруппировка гладко проходит в ж. SO_2 в присутствии кислот Льюиса — таких, как серный ангидрид, хлористый тионил, трехфтористый бор или пятиокись фосфора ^{45, 46}. Элементарный бром и неорганические бромиды также являются подходящими катализаторами этой реакции ^{47–49}:



Поскольку в ж. SO_2 перегруппировка протекает с большой скоростью, син-анти-изомеризация оксимов не является конкурирующей реакцией, в отличие от того, как это имеет место при проведении реакций в обычных органических растворителях. Кроме того, было показано, что в процессе перегруппировки происходит *транс*-миграция (мигрирующая группа расположена в анти-положении к OH -группе оксима) ^{50, 51}. При этом продукт реакции не загрязнен карбоксамидам, образующимся в результате изомеризации оксима.

Второй тип реакции Бекмана (фрагментация) также исследовался в ж. SO_2 . По-видимому, в этом случае протекает расщепление α -оксимино-кетонов, а не их перегруппировка⁵².

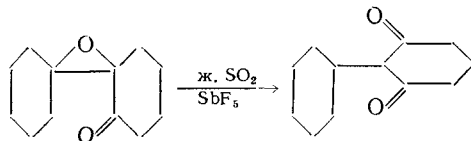


Было показано, что производные циклогексана (такие, как циклогексанкарбоновая кислота и циклогексиларилкетоны) превращаются в ϵ -капролактам при реакции с нитрозилсерной кислотой⁵³.

В среде ж. SO_2 в присутствии азотной и серной кислот циклогексанкарбоновая кислота может быть превращена в капролактам с достаточно хорошим выходом⁵⁴.

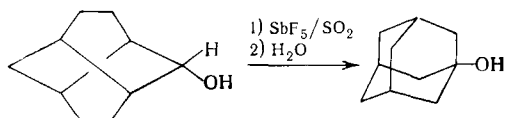
2. Перегруппировка эпоксисоединений

В ж. SO_2 в присутствии кислот Льюиса легко протекают перегруппировки α,β -эпоксикетонов, приводящие к получению дикетонов, и перегруппировки окисей олефинов, приводящие к получению кетонов⁵⁵.



3. Перегруппировка производных твистана в производные адамантана

Под действием хлористого или бромистого алюминия в растворе гексана трицикло-(4,4,0,0^{3,8}) декан (твистан) легко перегруппировывается в адамантан. Аналогично, в растворе ж. SO_2 в присутствии пятифтористой сурьмы или смеси ее с фторсульфоновой кислотой твистан-2-ол может перегруппировываться в адамантан-1-ол⁵⁶:



VIII. РЕАКЦИИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Полимеризация винильных соединений (например, стирола) в среде ж. SO_2 протекает с необыкновенно большой скоростью (взрывная полимеризация) и количественным выходом. Катализаторами реакции являются кислоты Льюиса (хлорное олово, эфират трехфтористого бора, серный ангидрид и четыреххлористый титан). Молекулярный вес получаемого таким образом полистирола много больше молекулярного веса полимера, полученного в обычном растворителе, а молекулярно-весовое распределение полимера весьма однородно ($M_w/M_n = 1,05-1,17$)^{57, 58}. Вместо кислот Льюиса для иницирования катионной полимеризации могут быть использованы (без сокатализатора) алкил-, аралкил- и ацилгалогениды^{59, 60}.

Комплексы с переносом заряда обычно разлагаются при облучении на составляющие ионы. Однако в системе SO_2/O_2 реакции с переносом электронов некоторых ароматических соединений могут происходить и в отсутствие света. Так, стирол может мгновенно полимеризоваться системой SO_2/O_2 /антрацен⁶¹. Продукт реакции содержит исключительно полистирол, это указывает на то, что в этих условиях протекает именно катионная полимеризация. (Если бы реакция протекала по радикальному механизму, то полимер содержал бы в цепи сульфоновые группировки).

В среде ж. SO_2 значительно ускоряется катионная полимеризация N-винилкарбазола⁶². Следует отметить, что роль кислорода как донора электронов в реакциях производных карбазола в ж. SO_2 чрезвычайно велика. Так, полимеризация N-винилкарбазола в среде ж. SO_2 значительно ускоряется в присутствии кислорода, и реакция заканчивается за 30 секунд при температуре -75° (выход полимера 96%). В отсутствие кислорода выход полимера не превышал 9% и при более продолжительном времени реакции^{63, 64}.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Norris, W. W. Sanders, Amer. Chem. J., **25**, 54 (1901).
2. J. F. Norris, Там же, **25**, 117 (1901).
3. F. Kehrman, F. Wentzel, Chem. Ber., **34**, 3815 (1901).
4. P. Walden, Там же, **35**, 2018 (1902).
5. M. Gomberg, Там же, **35**, 2397 (1902).
6. E. Bergmann, M. Polanyi, Nature, **21**, 378 (1933).
7. K. Ziegler, M. Mathes, Lieb. Ann., **479**, 111 (1930).
8. N. N. Lichtin, Prog. Phys. Org. Chem., **1**, 75 (1963).
9. N. N. Lichtin, Electrolytic Conductivity, in G. A. Olah, P. von R. Schleyer, «Carbonium Ions», Interscience Publishers, New-York — London — Sydney, 1968, стр. 135.
10. P. J. Elving, J. M. Markowitz, J. Chem. Educ., **37**, 75 (1960).
11. L. J. Andrews, R. M. Kiefer, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4169 (1951).
12. E. S. Dainton, K. J. Ivin, Proc. Roy. Soc., **212A**, 96, 207 (1952).
13. H. Staudinger, F. Pfenniger, Chem. Ber., **49**, 2774 (1916).
14. R. C. Schulz, A. Banihaschemi, Makromol. Chem., **64**, 140 (1963).
15. E. D. Hughes, C. K. Ingold, A. D. Scott, J. Chem. Soc., 1937, 1271.
16. H. Hart, G. Levitt, J. Org. Chem., **21**, 921 (1956).
17. H. J. Dauben, F. A. Gadecki, K. M. Harmon, D. L. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4557 (1957).
18. P. R. Story, M. Saunders, Там же, **82**, 6199 (1960).
19. G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, Там же, **83**, 5031 (1961).
20. G. A. Olah, J. R. DeMember, A. Commeyras, J. L. Bribes, Там же, **93**, 459 (1971).
21. G. A. Olah, J. M. Bollinger, C. A. Cupas, J. Lukas, Там же, **89**, 2692 (1967).
22. M. Nojima, K. Tatsumi, N. Tokura, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 2001 (1971).
23. N. Tokura, F. Akiyama, Там же, **37**, 1723 (1964); **39**, 131, 838 (1966).
24. T. Nagai, H. Abe, N. Tokura, Там же, **42**, 1708 (1969).
25. G. W. Schaeffer, E. R. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2143 (1949).
26. R. Köster, Angew. Chem., **69**, 94 (1957).
27. H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, J. Am. Chem. Soc., **64**, 325 (1942).
28. S. Matsumura, N. Tokura, Tetrahedron Lett., **1968**, 4703.
29. J. Росс и др., Ind. Eng. Chem., **34**, 924 (1942).
30. F. Straus, W. Thiel, Lieb. Ann., **525**, 151 (1936).
31. N. Tokura, I. Shirai, K. Shina, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 721 (1962).
32. M. Ohno, M. Okamoto, K. Nukada, Tetrahedron Lett., **1965**, 4047.
33. N. Tokura, F. Akiyama, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 838 (1966).
34. G. A. Olah, E. Namanworth, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5327 (1966).
35. G. A. Olah, J. Sommer, E. Namanworth, Там же, **89**, 3576 (1967).
36. G. A. Olah, J. Sommer, Там же, **90**, 927, 4323 (1968).
37. R. H. De Wolfe, W. G. Young, Chem. Rev., **56**, 815 (1956).
38. N. Tokura, R. Tada, R. Igarashi, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1176 (1960).
39. S. H. Sharman, F. F. Caserio, R. F. Nystrom, J. C. Leak, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5965 (1958).

40. L. Leiserson, R. W. Bost, R. LeBaron, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 508 (1948).
41. D. B. Denney, P. P. Clemchuk, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6014 (1958).
42. C. Bradsher, E. F. Sinclair, *J. Org. Chem.*, **22**, 79 (1957).
43. R. Tada, H. Sakuraba, N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 1003 (1958); **33**, 50 (1960).
44. L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New-York, 1940, стр. 318.
45. W. Reppe, H. Krzikalla, E. Woldan, *Герм. пат.* 858399 (1952); *C. A.*, **48**, 12810 (1954).
46. N. Tokura, R. Asami, R. Tada, *Sci. Rep. Res. Inst. Tokoku Univ.*, (A), **8**, 149 (1956).
47. N. Tokura, R. Asami, R. Tada, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3135 (1957).
48. R. Tada, N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 387 (1958).
49. N. Tokura, T. Kawahara, S. Ikeda, *Там же*, **37**, 138 (1964).
50. R. Tada, Y. Masubuchi, N. Tokura, *Там же*, **34**, 209 (1961).
51. N. Tokura, K. Shina, *Там же*, **35**, 1779 (1962).
52. D. Murakami, N. Tokura, *Там же*, **31**, 1044 (1958).
53. W. Munch, L. Notarbartolo, G. Silvestri, *Итал. пат.* 608873 (1960); *C. A.*, **59**, 11273 (1963).
54. N. Tokura, T. Kawahara, T. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 849 (1965).
55. M. Nojima, K. Hinoue, N. Tokura, *там же*, **43**, 827 (1970).
56. H. W. Whitlock, M. W. Siefken, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4929 (1968).
57. R. Asami, N. Tokura, *J. Polym. Sci.*, **42**, 545, 553 (1960).
58. M. Matsuda, M. Yino, Y. Nakagawa, T. Yamazaki, N. Tokura, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **69**, 118 (1966).
59. N. Tokura, T. Kawahara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1902 (1962).
60. N. Tokura, T. Kawahara, T. Watanabe, *Там же*, **36**, 760 (1963).
61. N. Tokura, T. Nagai, Y. Sonoyama, *Tetrahedron Lett.*, **1965**, 1145.
62. O. F. Solomon, N. Cobianu, V. Kucinski, *Makromol. Chem.*, **89**, 171 (1965).
63. T. Nagai, T. Miyazaki, N. Tokura, *J. Polym. Sci.*, **B**, **6**, 345 (1968).
64. T. Nagai, T. Miyzaki, Y. Sonoyama, N. Tokura, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **6**, 3087 (1968).

Отдел прикладной химии, инженерный факультет,
Осакский университет, Сунта, Осака, Япония.
