

УДК 547.541.521.07

© 1990 г.

УСПЕХИ ХИМИИ АМИДОВ СУЛЬФЕНОВЫХ КИСЛОТ

Коваль И. В.

В обзоре систематизированы и обобщены результаты исследований в области амидов сульфеновых кислот за последние годы. Рассмотрены реакции сульфенамидов, протекающие с генерированием анионов, радикалов и нитренов, а также реакции, сопровождающиеся разрывом связи S—N и окислением атома серы.

Библиография — 95 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	681
II. Реакции, протекающие с разрывом связи N—H	681
III. Реакции, протекающие с разрывом связи S—N	685
IV. Реакции, протекающие с окислением атома серы	688

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия амидов сульфеновых кислот берет свое начало с 1911 г. после открытия Цинке хлорангидридов сульфеновых кислот и изучения их реакций с азотсодержащими соединениями [1]. Бурное развитие этой области элементоорганической химии обусловлено прежде всего полезными свойствами представителей соединений этого класса, нашедших широкое применение в качестве пестицидов [2], вулканизирующих агентов [3], электролитических добавок [4, 5] и других ценных реагентов, применяемых в промышленности и сельском хозяйстве. Высокая лабильность связи S—N в сульфенамидах, а также наличие двух реакционных центров (сера и азот) делают амиды сульфеновых кислот весьма ценными в синтетическом отношении реагентами, которые используют в синтезе сульфидов [6, 7], дисульфидов [8—11], трисульфидов [12], новых типов сульфенамидов [13], эфиров сульфеновых кислот [14], сульфинамидов [15], сульфонамидов [16].

Интерес, проявляемый к амидам сульфеновых кислот со стороны многих исследователей, вызвал в свое время появление ряда обзорных работ [17—22], которые в той или иной степени отражали достижения химии сульфенамидов за определенный период. В настоящем обзоре систематизированы и обобщены результаты исследований химии амидов сульфеновых кислот за последние годы. В частности, рассмотрены реакции, протекающие с разрывом связи N—H и генерированием анионов, радикалов и нитренов, реакции, сопровождающиеся разрывом связи S—N и окислением атома серы.

II. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С РАЗРЫВОМ СВЯЗИ N—H

1. Генерирование N-анионов

Диссоциация N-замещенных сульфенамидов, содержащих у атомов серы и азота электроноакцепторные группы, в полярных органических растворителях приводит к образованию N-анионов сульфенамидов, в стабилизации которых наряду с электроноакцепторными группами принимает участие и атом серы [23—25]:

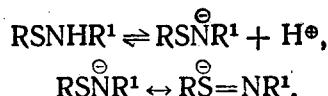


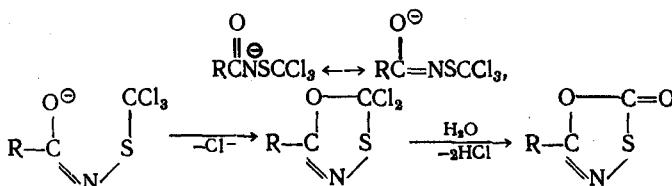
Таблица 1
Величины pK_a N-замещенных сульфенамидов [25] $RSNH_2^1$

R	R ¹	pK_a	Метод определения
C_6H_5	$C_6H_5SO_3$	11,87	a
4- $CH_3C_6H_4$	$C_6H_5SO_3$	12,66	a
4-CIC ₆ H ₄	$C_6H_5SO_3$	10,80	a
4- $NO_2C_6H_4$	$C_6H_5SO_3$	8,20	a
2- $NO_2C_6H_4$	$C_6H_5SO_3$	8,45	a
2,4-($NO_2)_2C_6H_3$	$C_6H_5SO_3$	5,76	a
2,4-($NO_2)_2C_6H_3$	4- $CH_3OC_6H_4SO_3$	6,08	a
2,4-($NO_2)_2C_6H_3$	4- $CH_3C_6H_4SO_3$	5,98	a
2,4-($NO_2)_2C_6H_3$	4-CIC ₆ H ₄ SO ₂	5,33	a
2,4-($NO_2)_2C_6H_3$	4-BrC ₆ H ₄ SO ₂	5,31	a
2,4-($NO_2)_2C_6H_3$	3- $NO_2C_6H_4SO_2$	4,62	a
2,4,6-($NO_2)_3C_6H_2$	$C_6H_5SO_3$	2,69	a
2,4,6-($NO_2)_3C_6H_2$	4- $CH_3C_6H_4SO_2$	2,90	a
2,4,6-($NO_2)_3C_6H_2$	4-CIC ₆ H ₄ SO ₂	2,44	a
3,4,5-($NO_2)_3C_6H_2$	4-CIC ₆ H ₄ SO ₂	2,88	a
C_6H_5	C_6H_5CO	12,30	a
4- $NO_2C_6H_4$	C_6H_5CO	9,60	a
2- $NO_2C_6H_4$	C_6H_5CO	10,40	a
4- $NO_2C_6H_4$	CH_3CO	10,78	a
2- $NO_2C_6H_4$	CH_3CO	11,38	a
2,4-($NO_2)_2C_6H_3$	CH_3CO	9,67	a
CCl ₃	C_6H_5CO	7,84	b
CCl ₃	4- $CH_3C_6H_4CO$	7,87	b
CCl ₃	4- $CH_3OC_6H_4CO$	7,69	b

Примечание. а — потенциометрическое титрование в 50%-ном ацетоне, б — индикаторный безбуферный метод в ацетоне.

Стабильность образующихся в процессе диссоциации N-анионов характеризуют pK_a сульфенамидов (табл. 1), значение которых меняется в широком интервале в зависимости от строения сульфенамидов.

В присутствии оснований анионы N-ацилтрихлорметансульфенамидов превращаются в 5-арил-1,3,4-оксатиазол-2-оны [24], что ограничивает выбор методов определения pK_a этих соединений.



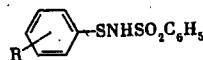
Из сравнения величин pK_a N-ацилтрихлорметансульфенамидов и pK_a дихлоруксусной кислоты (7,70), определенных одним и тем же методом [24], можно сделать вывод, что анионы N-ацилтрихлорметансульфенамидов обладают высокой стабильностью.

Характер заместителей арилсульфенильной группы N-аренсульфонил-арилсульфенамидов оказывает большее влияние на стабильность N-аниона, чем характер заместителей аренсульфонильной группы, что связано с большей способностью двухвалентной серы к передаче индуктивного влияния заместителей, по сравнению с атомом шестивалентной серы. Это положение подтверждает и корреляционный анализ, в частности, сравнение реакционных констант ρ_1 и ρ_2 , полученных из корреляционных зависимостей между значениями pK_a двух серий N-аренсульфониларилсульфенамидов и σ -константами Гамметта (табл. 2, 3).

В электронных спектрах растворов N-аренсульфониларилсульфенамидов поглощению N-анионов соответствует максимум в области 380—420 нм, отсутствующий в спектрах N-аренсульфонилалкиларилсульфенамидов. С увеличением кислотных свойств N-аренсульфониларилсульфенамидов, а также с увеличением полярности растворителя наблюдается увеличение максимума поглощения [25].

Таблица 2

Корреляционные параметры реакционной серии N-бензолсульфониларилсульфенамидов [25]



R	pK _a	σ	ρ ₁	r
4-NO ₂	8,20	0,232		
4-Cl	10,80	0,227		
H	11,87	0,000		
4-CH ₃	12,86	-0,170		

Таблица 3

Корреляционные параметры реакционной серии N-аренсульфонил-2,4-динитробензолсульфенамидов [25]



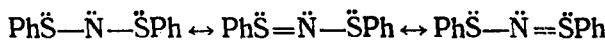
R	pK _a	σ	ρ ₁	r
3-NO ₂	4,62	0,710		
4-Br	5,31	0,232		
4-Cl	5,33	0,227		
H	5,76	0,000		
4-CH ₃	5,98	-0,170		
4-CH ₃ O	6,08	-0,268		

Генерирование анионов из N-ацил- и N-аренсульфониларилсульфенамидов можно осуществить действием на них щелочей или алкоголятов [25]. Устойчивость образующихся при этом натриевых солей обусловлена кислотными свойствами сульфенамидов. Натриевые соли N-аренсульфонилнитробензолсульфенамидов в течение нескольких минут на воздухе превращаются в темно-бордовые смолы, легко растворяющиеся в воде с образованием темно-красных растворов. Натриевые соли N-аренсульфонилдинитробензолсульфенамидов более устойчивы к действию влаги и длительное время сохраняются без изменения.

В растворах спирта натриевые соли N-аренсульфониларилсульфенамидов метилируются иодистым метилом по атому азота с образованием N-аренсульфонилметиларилсульфенамидов.

2. Генерирование N-радикалов

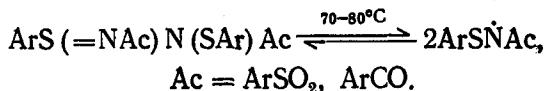
Гомолиз связи N—H в сульфенамидах при действии окислителей впервые отметили Лешер и соавт. [26]. Они установили, что при действии PbO₂ на бис-(бензолсульфенил) имид в инертном органическом растворителе образуется радикал бис-(бензолсульфенил) имин, в стабилизации которого принимают участие атомы серы:



Действие PbO₂ или (тет-БuO)₂ на N-ариларенсульфенамиды в инертных органических растворителях приводит к генерированию радикалов N-арилсульфенилариламиналов Ar—SN—Ar¹ (Ar—Ph, 2-NO₂C₆H₄, 4-ClC₆H₄, Ar¹=MeOC₆H₄, 4-(Me)₂NC₆H₄), имеющих, как правило, красную окраску [18, 26—28].

Методом ЭПР установлено [29], что радикалы $RS\dot{N}(Ar)=NSR$, окрашенные в зависимости от строения R и Ar в синий, зеленый или коричневый цвет, образуются при окислении сульфенамидов $RSNHC(Ar)=NSR$ двуокисью свинца или окисью серебра в диэтиловом эфире в присутствии карбоната калия.

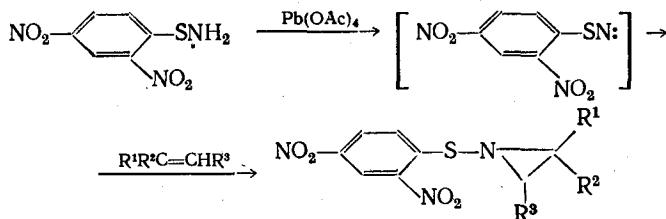
Образование радикалов N-арилсульфенилациламилов наблюдалось [30—33] при нагревании N-арилсульфенил-N,N'-бис-(ацил)-аренсульфинамидов в инертных органических растворителях (бензол, толуол и др.)



При 120—140° С гомолиз становится необратимым.

3. Генерирование нитренов

Окисление 2,4-динитробензолсульфенамида тетраацетатом свинца в аprotонных органических растворителях приводит к 2,4-динитробензолсульфенилнитрену, который с олефинами образует соответствующие азиды [34—36]:



Улавливание 2,4-динитробензолсульфенилнитрена олефинами, а не сульфинамидом, как в случае с сульфидами [37], обусловлено тем, что 2,4-динитрофенильная группа понижает электронную плотность на атоме серы, в результате чего атом серы не способен подвергаться электрофильтральной атаке 2,4-динитробензолсульфенилнитреном.

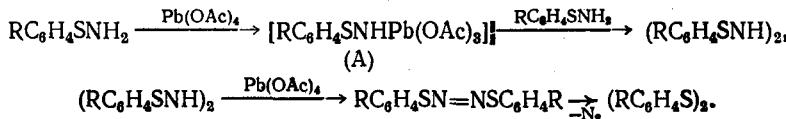
В отсутствие олефинов окисление 2,4-динитробензолсульфенамида тетраацетатом свинца приводит к N-(2,4-динитрофенил)-2,4-динитробензолсульфениламиду, который по мнению авторов [35] образуется атакой нитрена по атомам азота или серы 2,4-динитробензолсульфенамида. Образование N,N'-ди-[2,4,6-три-(тет-бутил)бензол]дииамина серы в реакции 2,4,6-три-(тет-бутил)бензолсульфенамида с тетраацетатом свинца [38], также объясняется атакой нитрена по атому серы сульфинамида.

Окисление 2,4-динитробензолсульфенамида тетраацетатом свинца в присутствии Z-фенилпропена [34, 36] приводит к смеси транс- и цис-1-(2,4-динитробензолсульфенил)-2-метил-3-фенилазиридинов, соотношение которых зависит от вида применяемого растворителя, соотношения реагирующих веществ, а также порядка смешения реагентов. В бензole соотношение транс- и цис-изомеров равно 1:1, а в хлороформе и в хлористом метилене — 3:1. В более полярных растворителях (CH_3CN , CH_3OH) снижается общий выход обоих изомеров. При введении тетраацетата свинца в смесь 2,4-динитробензолсульфенамида и Z-фенилпропена наряду с азиридином наблюдается образование N-(2,4-динитрофенил)-2,4-динитробензолсульфенамида и частичная изомеризация Z-фенилпропена в E-фенилпропен, в то время как прибавление смеси 2,4-динитробензолсульфенамида и тетраацетата свинца в хлороформе к Z-фенилпропену приводит к образованию только азиридина с высоким выходом.

Полагают [34], что при окислении первоначально образуется тривиальный нитрен, который находится в равновесии с синглетным и они оба реагируют с Z-фенилпропеном. Так как сульфиды являются эффективной ловушкой для синглетных нитренов [39], то введение в реакцион-

ную смесь сульфида $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ изменяет как общий выход азиридинов, так и соотношение изомеров. В то же время в присутствии эффективных ловушек триплетных нитренов $\text{PhC}(\text{R})=\text{CH}_2$ ($\text{R}=\text{Ph}, \text{Me}$) соотношение *цис*- и *транс*-изомеров не изменяется, хотя и уменьшается общий выход азиридинов.

В случае окисления сульфенамидов $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SNH}_2$ ($\text{R}=2\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2, 4\text{-Cl}$) тетраацетатом свинца в присутствии олефинов, выделены соответствующие дисульфиды, образующиеся в результате следующих превращений [40]:



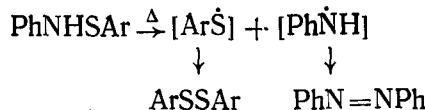
Образование нитренOIDного промежуточного соединения (A) подтверждено тем, что при окислении 4-нитробензолсульфенамида тетраацетатом свинца в ДМСО получен N-4-нитробензолсульфенилдиметилсульфоксимида [40].

III. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С РАЗРЫВОМ СВЯЗИ S—N

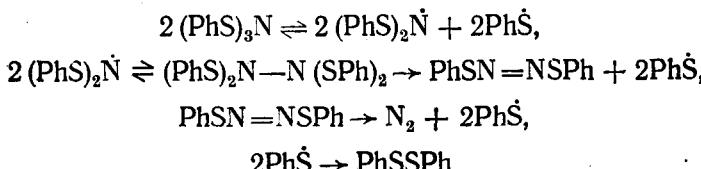
В отличие от связи сера — азот в сульфонамидах, которая является очень стабильной, связь S—N в сульфенамидах лабильна и легко расщепляется при действии нуклеофильных и электрофильных реагентов, что отмечали еще Цинке и соавт. [41] при изучении реакции нафтилсульфенхлоридов с нафтиламиинами. Устойчивость связи S—N в сульфенамидах к действию нуклеофильных и электрофильных реагентов находится в прямой зависимости от энергии связи, данные о которой в литературе отсутствуют; в некоторой степени этот пробел компенсируют данные о порядке связи S—N и ее силовых постоянных. На основании изучения колебательных спектров сульфенамидов установлено, что порядок связи S—N в N-метил- и N,N-диметилсульфенамидах больше единицы [3], а силовые постоянные валентных колебаний этой связи в *бис*-(арилсульфенил)имидах, N-ацил- и N-аренсульфониларилсульфенамидах составляет $1894,7-2024,9 \cdot 10^{-17}$ Дж·моль \cdot м 2 [42].

1. Гомолитическое расщепление связи S—N

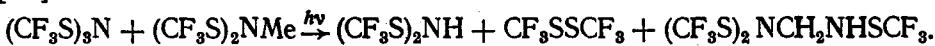
Гомолитическое расщепление связи S—N сульфенамидов наблюдается, как правило, при их нагревании или УФ-облучении. Например, нагревание N-фениларилсульфенамидов до 195°C [43] приводит к образованию соответствующих дисульфидов и азобензола, что обусловлено гомолизом связи S—N и последующей димеризацией образующихся радикалов:



Термическая стабильность сульфенамидов уменьшается с увеличением их основности, что имеет место при наличии электронодонорных заместителей, связанных с атомами серы и азота [44]. Так, гомолиз связи S—N в три(бензолсульфен)амиде [45] происходит при незначительном нагревании или при УФ-облучении. При этом образуется дисульфид и выделяется азот.



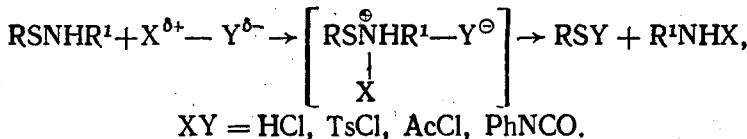
Легкость гомолиза связи S—N в данном случае объясняется повышенной стабильностью радикала ди(бензолсульфенил)амина, в стабилизации которого принимают участие атомы серы. В силу этих обстоятельств три(трифторметансульфенил)амид также склонен к фотолизу [46]



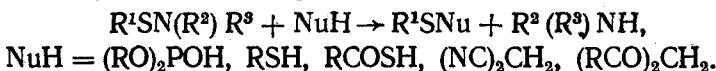
Устойчивые свободные радикалы $RS\dot{N}(Ar)=NSR$ образуются при фотолизе сульфенамидов $(RS_2)NC(Ar)=NSR$ в аprotонных органических растворителях [29]. Не исключено, что термическая перегруппировка сульфенамидов $4-RC_6H_4N(R^1)SC\equiv CR^2$ с образованием производных индола [47] также осуществляется после гомолиза связи S—N.

2. Гетеролитическое расщепление связи S—N

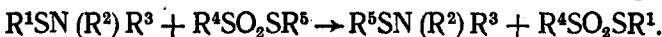
Гетеролиз связи S—N в сульфенамидах происходит под влиянием как электрофильных, так и нуклеофильных реагентов, что часто используют в синтетических целях. Хорошо изучены реакции сульфенамидов с галогенводородами, хлорангидридами карбоновых, и сульфоновых кислот, изоцианатами, протекающие по общей схеме [3]



Нуклеофильное замещение амидогруппы у атома серы также широко используется в различных синтезах. Так, реакции сульфенамидов с диалкилфосфитами [48], тиолами [49], тиолкарбоновыми кислотами [50], соединениями, содержащими активные метиленовые группы [51], используются для получения диалкил(алкилтио)фосфатов, дисульфидов, бис-(ацил)дисульфидов, сульфидов:

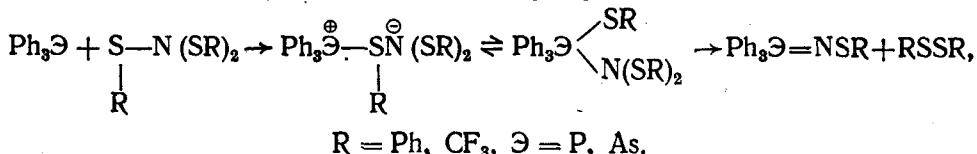


При взаимодействии сульфенамидов с тиоловыми эфирами сульфокислот [52, 53] происходит пересульфенилирование сульфенамидов:



Реакция необратима и имеет место лишь при взаимодействии высоконуклеофильных сульфенамидов (R^2 и R^3 — электронодонорные группы) с высокореакционноспособными тиоловыми эфирами сульфокислот (R^4 — электроноакцепторные группы).

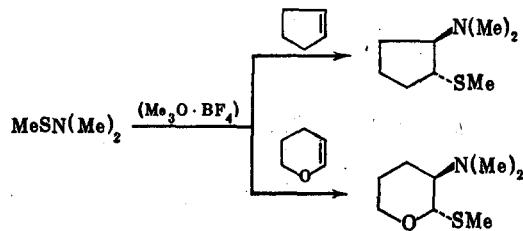
Гетеролиз двух связей S—N в трисульфенамидах при взаимодействии их с соединениями трехвалентного фосфора и мышьяка, приводит к образованию соответствующих имидов и дисульфидов [54, 55]:



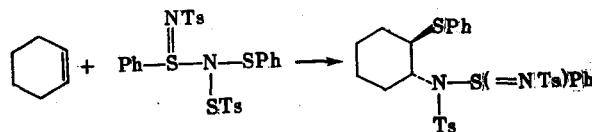
В то же время взаимодействие *n*-нитробензолсульфенамида с трифенилфосфином в условиях реакции Аппеля протекает аномально с разрывом связи S—N и образованием илида (*n*-NO₂C₆H₄S)₂C=P(Ph)₃ [56].

Гетеролитическое расщепление связи S—N в присутствии олефинов сопровождается присоединением образующихся фрагментов по связи C=C олефинов. Например, гетеролитическое расщепление связи S—N N-(диметил)метилсульфенамида в нитрометане в присутствии циклопентена или 3,4-дигидро-2Н-пирана приводит к образованию *транс*-1-диме-

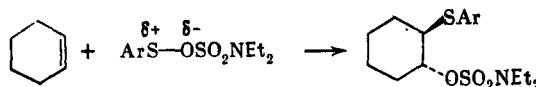
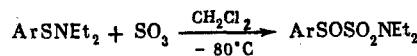
тиламино-2-метилтиоцикlopентана или *транс*-2-диметиламино-3-метилтиотетрагидропирана [57, 58]



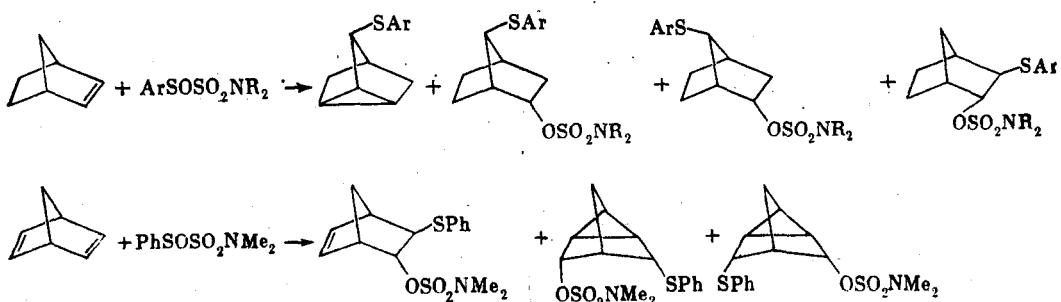
Присоединение сульфенамидов PhSNR^1R^2 [$\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH})_4$, $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{тет-Ви}$] по связи $\text{C}=\text{C}$ циклогексена, октена и индена [59, 60] также происходит преимущественно в *транс*-положение. Катализаторами аминосульфенилирования олефинов являются сильные протонные кислоты или кислоты Льюиса. В условиях кислотного катализа *N*-бензолсульфенил-*N,N*'-бис-(*n*-толуолсульфонил)бензолсульфинамидин присоединяется по связи $\text{C}=\text{C}$ циклогексана с образованием тризамещенного по атомам азота бензосульфинамида [61]



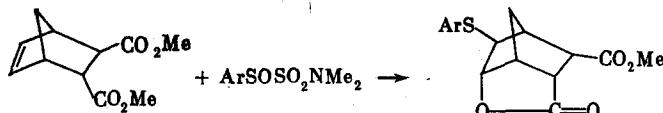
Реакционная способность сульфенамидов по отношению к олефинам в реакции гетеролитического присоединения возрастает с увеличением электрофильности атома серы, что может быть достигнуто путем внедрения серного ангидрида по связи $\text{S}-\text{N}$ сульфенамидов [62]. Используя этот прием, Зефиров и соавт. [63] впервые осуществили реакцию сульфаматосульфенилирования олефинов, которая заключается во взаимодействии сульфенамидов с серным ангидридом в инертном растворителе при пониженной температуре -85°C , с последующим присоединением продуктов внедрения по связи $\text{C}=\text{C}$ олефинов. Реакция сульфаматосульфенилирования циклогексена стереоспецифична и приводит к *транс*-1,2-аддукту:



Сульфаматосульфенилирование норборнена и норборнадиена [63] сопровождается перегруппировкой углеродного скелета, что в конечном итоге приводит к смеси нескольких продуктов.



При сульфаматосульфенилировании диметилового эфира бицикло-[2.2.1]гепта-2-ен-эндо-цис-5,6-дикарбоновой кислоты происходит циклизация аддуктов с образованием арилтиолактонов [63]:



Применение в качестве донора SO_3 пиридинсульфотриоксида [64] позволяет проводить эту реакцию при комнатной температуре. Показано [65], что сульфаматная группа относительно легко замещается как слабыми (CF_3COO^- , HCOO^-), так и сильными (Br^-) нуклеофилами.

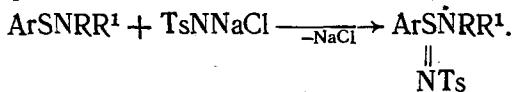
IV. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С ОКИСЛЕНИЕМ АТОМА СЕРЫ

Реакции окисления двухвалентной серы в сульфенамидах до четырех- и шестивалентной, в результате которых образуются сульфин- и сульфонамиды, известны давно и хорошо изучены. Однако существует ряд реакций, в процессе которых сера в сульфенамидах повышает свою валентность на две единицы и присоединяет атом галогена или имино-, алко-кси-, амидогруппы. Эти реакции стали известны относительно недавно и пока еще изучены недостаточно.

1. Окислительное иминирование сульфенамидов

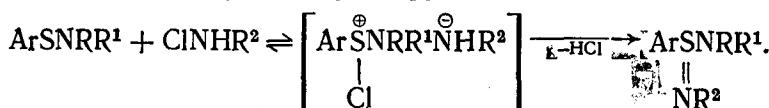
Превращения, сопровождающиеся окислением элемента и присоединением иминогруппы, принято называть реакциями окислительного иминирования [66].

Установлено [67], что сульфенамиды ArSNRR^1 ($\text{R}=\text{H, Alk; R}^1=\text{Alk}$) реагируют с натрийхлорамидами аренсульфокислот по общей схеме реакции окислительного иминирования с образованием $\text{N,N}'$ -замещенных амидов иминосульфиновых кислот:



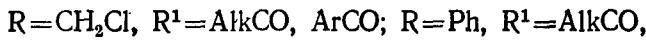
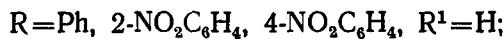
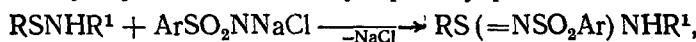
Сульфенамиды ArSNHX [$\text{X}=\text{C}(\text{=NH})\text{NH}_2, \text{C}(\text{=NH})\text{Alk, C}(\text{=NH})\cdot\text{SAlk, C}(\text{=NH})\text{OAlk}$] иминируются натрийхлорамидами сульфокислот [67], N -хлорбензамидом [68], N -бромбензамидом [69]. N -Ацилсульфенамиды $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SNHAc}$ в присутствии оснований иминируются N -хлорацет- и N -хлорбензамидом [70], а также N -бромбензамидом [68]; однако попытки авторов [67] осуществить иминирование N -ацил- и N -аренсульфониларилсульфенамидов натрийхлорамидами сульфокислот в ацетоне окончились безрезультатно, что обусловлено пониженной электронной плотностью атома серы этих сульфенамидов.

Механизм окислительного иминирования сульфенамидов N -галогенсоединениями детально не исследовался, однако по аналогии с окислительным иминированием сульфидов [71, 72], предполагают [73], что атом хлора N -галогенсоединения электрофильно атакует атом серы сульфенамида с образованием хлорсульфониевого интермедиата, который с амидат-анионом образует ионную пару:

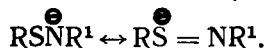
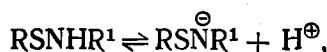


Не исключается возможность образования хлорсульфониевого интермедиата за счет переноса электрона атома серы на положительно заряженный атом хлора [74]. Очевидно, что электронная плотность на атоме серы должна быть достаточной для электрофильной атаки хлор-катиона.

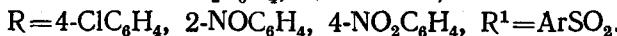
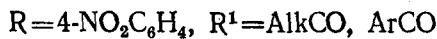
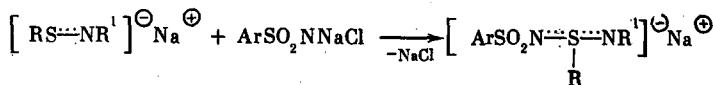
В связи с этим особый интерес представляет возможность активации атома серы в реакции окислительного иминирования за счет создания α -N-анионного центра [75], что делает возможным иминирование N-замещенных сульфенамидов, содержащих у атомов серы и азота электроноакцепторные группы. При этом в случае N-монозамещенных сульфенамидов выбор условий иминирования определяется их кислотными свойствами [25]. Сульфенамиды с $pK_a > 11$ [74—76] в ацетоне иминируются натрийхлорамидами сульфокислот в молекулярной форме:



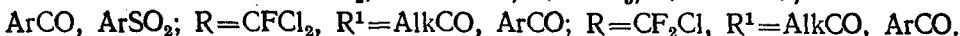
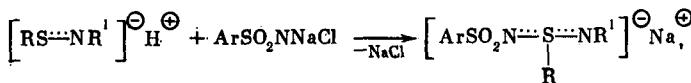
Сульфенамиды с pK_a 8—11 [77, 78] не иминируются в ацетоне, но иминируются в сильноосновных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью (водно-щелочная среда, пиридин и др.), способствующих диссоциации сульфенамидов с образованием α -N-анионного центра:



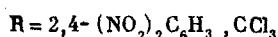
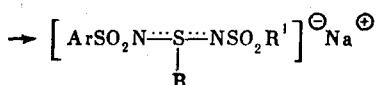
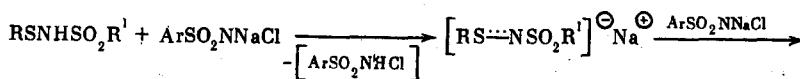
Натриевые соли таких сульфенамидов легко иминируются натрийхлоридами сульфокислот в ацетоне



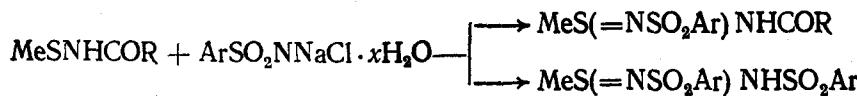
Сульфенамиды с $pK_a < 8$ [79—82] иминируются в ацетоне, а также в водно-щелочной среде и в пиридине, так как концентрация N-аниона сульфенамида является уже достаточно высокой, однако не иминируются в бензоле, толуоле, гексане, а также в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, подавляющих диссоциацию сульфенамидов



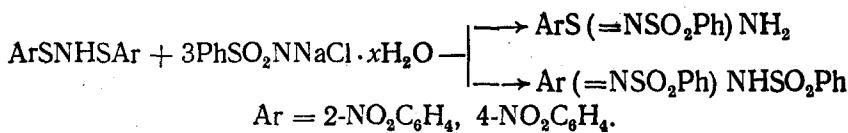
Так как при взаимодействии сульфенамидов, имеющих $pK_a < 6$, с натрийхлоридами сульфокислот (N-хлорбензолсульфамид имеет pK_a 9,5 [83]) сначала происходит образование натриевых солей сульфенамидов, иминирование их проводят при соотношении реагентов 1:2 [25, 80]:



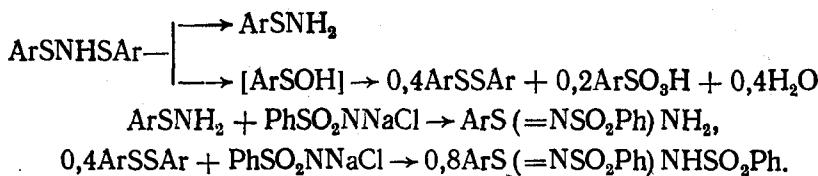
Направление реакции N-ацил-*p*-нитробензолсульфениламидов с натрийхлоридами сульфокислот зависит от условий: в водно-щелочной среде осуществляется иминирование этих сульфенамидов, а в пиридине взаимодействие этих соединений сопровождается разрывом связи S—N и образованием симметричных N,N'-бис-(аренсульфонил)-*p*-нитробензолсульфинамидинов [78]. Подобная симметризация наблюдалась [24] также при взаимодействии N-ацилметансульфенамидов с натрийхлоридами сульфокислот в ацетоне.



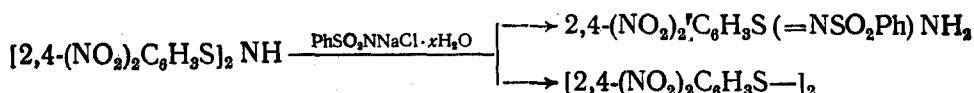
Более детально этот процесс изучен на примере реакции натрийхлорамидов сульфокислот с бис-(арилсульфенил)имидами, продуктами которой также являются смеси N,N'-бис-(аренсульфонил)арилсульфинамидинов и N-аренсульфониларилсульфинамидинов [84].



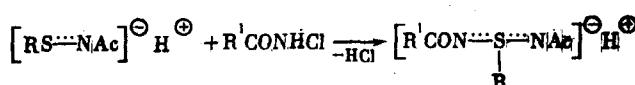
Образование смеси продуктов объясняют двумя факторами: во-первых, низкой скоростью иминирования сульфенамидов, что определяется дефицитом электронной плотности на атомах серы и невозможностью ее компенсации за счет образования α -N-анионного центра, так как бис-(арилсульфенил)имиды являются относительно слабыми NH-кислотами с pK_a 10,8 [84]. Во-вторых, лабильностью связи сера—азот, ее разрывом в присутствии кристаллизационной воды с образованием диарилдисульфидов и арилсульфенамидов, дальнейшее иминирование которых приводит к образованию продуктов реакции.



Такие представления подтверждены при изучении реакции бис-(2,4-динитробензолсульфенил)имида с натрийхлорамидом бензолсульфокислоты в ацетоне, где наблюдается образование N-бензолсульфонил-2,4-динитробензолсульфинамидина и 2,4,2',4'-тетранитродифенилдисульфида, который как известно [85] не иминируется натрийхлоридами сульфокислот:

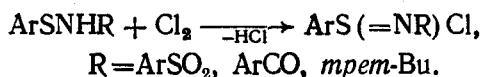


Иминирование N-ацил- и N-аренсульфонилсульфенамидов N-хлорамидами карбоновых кислот [68, 86] проводят в присутствии органических оснований, которые играют роль не только акцепторов хлористого водорода, но и способствуют диссоциации исходных сульфенамидов:



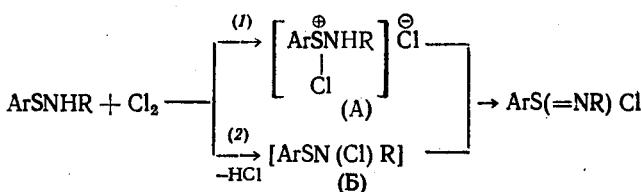
2. Окислительное галогенирование сульфенамидов

Хлорирование N-замещенных сульфенамидов хлором в безводных аprotонных органических растворителях приводит к образованию хлорангидридов N-замещенных иминосульфиновых кислот [87].

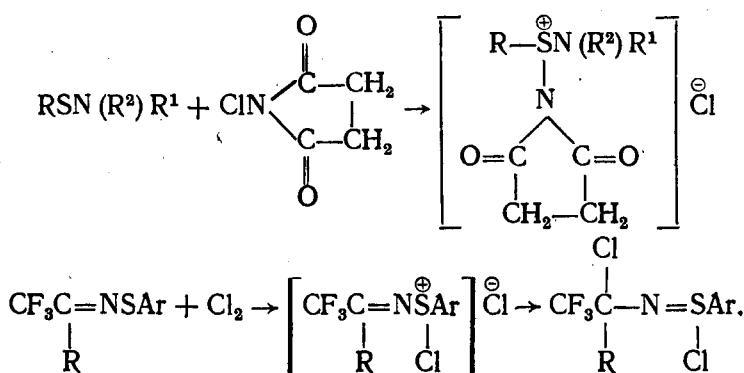


В качестве хлорирующих агентов используют также дихлорамиды сульфокислот, N-хлоримиды, *трем-Би*-гипохлорит. Хлорирование слабонуклеофильных сульфенамидов проводят в присутствии органических оснований. Способность сульфенамидов к окислительному хлорированию обусловлена величиной электронной плотности на атоме серы и наличие электроноакцепторных групп у атомов серы и азота затрудняет окислительное хлорирование или делает его невозможным [87].

Механизм реакции окислительного хлорирования сульфенамидов детально не изучен. Однако с учетом возможности атаки хлор-катиона как по атому серы, так и по атому азота предполагают [87], что образование хлорангидридов иминосульфиновых кислот может происходить по двум конкурирующим схемам (1) и (2)



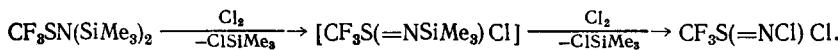
Более вероятной из них представляется схема (1), так как промежуточные N-хлорсульфенамиды (Б) (схема (2)) не всегда удается перегруппировать в хлорангидриды иминосульфиновых кислот [87]. В то же время, появление хлорсульфониевые соли типа (А) было зафиксировано в реакциях N,N-диалкилсульфенамидов с N-хлорсукцинимидом [88], а также N-арилсульфенилкетиминов с хлором [89, 90]:



Предположение о большей вероятности хлорирования сульфенамидов по атому серы согласуется также с принципом ЖМКО [91]. Видимо, хлорирование по атому азота возможно лишь в случае низкой электронной плотности на атоме серы, т. е. при наличии у атома серы и атома азота сильных электроноакцепторных групп. Замена атома водорода у атома азота N-аренсульфониларилсульфенамидов на атом металла повышает реакционную способность последних в реакции окислительного хлорирования, что, по-видимому, обусловлено увеличением электронной плотности на атоме серы за счет эффектов α -N-анионного центра [92]:



Окислительное хлорирование N,N-ди(трифторметилсилан) трифторметансульфенамидов сопровождается расщеплением связей N—Si [93]:

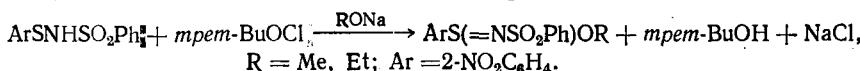


В окислительном хлорировании *бис*-(трифторметилсульфенил) имида принимает участие лишь один атом серы [93]:



3. Окислительное алcoxилирование и амидирование сульфенамидов

Повышенная восприимчивость атома серы N-замещенных сульфенамидов к атаке хлор-катионом в условиях создания α -N-анионного центра делает перспективным этот метод активации серы в реакциях, сопровождающихся окислением атома серы. Например, показано [94], что натриевые соли N-аренсульфониларилсульфенамидов очень легко хлорируются *трет*-бутилгипохлоритом в спиртах (реакция экзотермична) с образованием алкиловых эфиров N-аренсульфонилариламиносульфиновых кислот (реакция окислительного алcoxилирования).



Хлорирование этих солей хлором в ацетоне в присутствии диалкиламинов [95] приводит к образованию N,N-диалкил-N'-аренсульфониларилсульфинамидов (реакция окислительного амидирования)



ЛИТЕРАТУРА

1. Zincke T. //Ber. 1911. B. 44. S. 769.
2. Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Пылов Т. Н. //Химические средства защиты растений. М.: Химия. 1980. С. 287.
3. Бартон Д., Оллис У. Д. //Общая органическая химия. М.: Химия, 1983. Т. 5. С. 440.
4. Кравцов Е. Е., Абакуменко Р. А., Кремлев М. М. и др. А. с. 295824 СССР // Б. И. 1971. № 8. С. 78.
5. Николаев А. В., Коваль И. В., Алексенко В. А., Кремлев М. М. А. с. 931345 СССР // Б. И. 1982. № 20. С. 43.
6. Kumamoto T., Kobayashi S., Mukaiyama T. //Bull. Chem. Soc. Jap. 1972. V. 45. № 3. P. 866.
7. Davis F. A. //Internat. J. Sulfur. Chem. 1973. V. 8. P. 71.
8. Boustany K. S., Sullivan A. B. //Tetrahedron Lett. 1970. V. 41. P. 3547.
9. Harpp D. N., Back T. G. //J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 3828.
10. Armitage D. A., Clark M. J., Tso C. C. //J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I. 1972. № 5. P. 680.
11. Masateru M., Tomonori K., Kato I. E., Kenji S. M. //Synthesis. 1980. № 9. P. 721.
12. Sullivan A. B., Boustany K. //Internat. J. Sulfur. Chem. (A). 1971. V. 1. P. 207.
13. Bestmann H. J., Stransky W., Vostrowsky O. //Chem. Ber. 1976. B. 109. S. 1694.
14. Barton D. H. R., Page G., Widdowson D. A. //J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970. P. 1466.
15. Davis F. A., Friedmann A. J., Nadir V. K. //J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 9. P. 2844.
16. Glass R. S., Swedo R. //Synthesis. 1977. № 11. P. 798.
17. Kharasch N., Potempa S. J., Wehrmeister H. L. //Chem. Rev. 1946. V. 39. № 42. P. 269.
18. Riesz E. //Bull. Soc. chim. France. 1966. № 4. P. 1449.
19. Hennart C. //Bull. Soc. Chim. France. 1967. № 11. P. 4395.
20. Kuhle E. //Synthesis. 1971. № 12. P. 617.
21. Davis F. A., Nadir V. K. //Org. Prep. and Proceed. Int. 1979. V. 11. № 1. P. 33.
22. Yamamoto Gaku //J. Jap. Chem. 1978. V. 32. № 3. P. 207.
23. Коваль И. В., Олейник Т. Г., Кремлев М. М. //Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 665.
24. Коваль И. В., Тарасенко А. И., Кремлев М. М., Молчанова Н. Р. //Там же. 1981. Т. 17. С. 533.
25. Коваль И. В., Олейник Т. Г., Тарасенко А. И., Кремлев М. М. //Там же. 1985. Т. 21. С. 2578.
26. Lecher H., Koeberle K., Stoecklin P. //Ber. 1925. B. 58. S. 423.
27. Hiroteru S., Koichi M., Takashi M. //Chem. Pharm. Bull. 1979. V. 27. № 10. P. 2316.

28. Benati L., Monteverchi P. C., Spagnolo P. //J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1982. № 12. P. 3049.
29. Yogo M., Teruo K., Mamoru I., Masayoshi K. //J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 10. P. 1627.
30. Кремлев М. М., Кодаченко Г. Ф., Бурмистров С. И., Коваль И. В. А. с. 245771 СССР//Б. И. 1969. № 20. С. 16.
31. Кремлев М. М., Коваль И. В. //Журн. орган. химии. 1970. Т. 6. С. 1457.
32. Левченко Е. С., Пелькис Н. П., Калинина В. Н., Дужак А. А. //Там же. 1982. Т. 18. С. 1191.
33. Левченко Е. С., Пелькис Н. П., Калинина В. Н. //Там же. 1982. Т. 18. С. 1197.
34. Atkinson R. S., Judkins B. D. //J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1979. № 19. P. 833.
35. Atkinson R. S., Judkins B. D. //J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I. 1981. № 9. P. 2615.
36. Atkinson R. S., Judkins B. D., Khan N. //Ibid. 1982. № 10. P. 2491.
37. Hayashi Y., Swern D. //J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 5205.
38. Mayer R., Decker D., Bleisch S., Domschke G. //J. Prakt. Chem. 1987. V. 329. № 1. P. 81.
39. Ando W., Odigo N., Migita T. //Bull. Soc. Chem. Japan. 1971. V. 44. P. 2278.
40. Chaudri T. A. //Pakistan J. Sci. and Ind. Res. 1976. V. 19. № 3. P. 115.
41. Zincke T., Eismayer K. //Ber. 1918. B. 51. S. 751.
42. Коваль И. В., Тарасенко А. И., Кремлев М. М., Науменко Р. П. //Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 1178.
43. Davis F. A., Horner C. J., Freetz E. R., Stackhouse J. F. //J. Org. Chem. 1973. V. 38. P. 695.
44. Davis F. A. //Internat. J. Sulfur. Chem. 1973. V. 8. P. 71.
45. Barton D. H. R., Blair I. A., Magnus P. D., Norris R. K. //J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1973. P. 1031.
46. Borowski H. E., Haas A. //Chem. Beer. 1982. B. 115. S. 523.
47. Baudin J. B., Bekhazi M., Julia S. A. et al. //Synthesis. 1985. № 10. P. 56.
48. Torii S., Sayo N., Tanaka H. //Chem. Lett. 1980. № 6. P. 695.
49. Benati L., Monteverchi P. C., Spagnolo P. //Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. № 15. P. 1739.
50. Masateru M., Tomonori K., Eikoh I. et al. //Synthesis. 1980. № 9. P. 721.
51. Grosset J. S., Dubey P. K. //J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1982. № 20. P. 1183.
52. Болдырев Б. Г., Билозор Т. К. //Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 458.
53. Болдырев Б. Г., Билозор Т. К. //Там же. 1987. Т. 23. С. 1878.
54. Altog J., Barton D. H. R., Magnus P. D., Norris R. K. //J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1974. P. 853.
55. Haas A., Hahne J. //Z. anorg. und allg. Chem. 1982. B. 490. № 7. S. 230.
56. Жмирова И. Н., Юрченко В. Г., Пинчук А. М. //Журн. общей химии. 1985. Т. 55. С. 321.
57. Abramovitch R. A., Pilski J. //J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1981. № 14. P. 704.
58. Caserio M. C., Kim J. K. //J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 11. P. 3231.
59. Brownbridge P. //Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. № 34. P. 3759.
60. Benati L., Monteverchi P. C., Spagnolo P. //Ibid. 1984. V. 25. № 19. P. 2039.
61. Barton D. H. R., Britten-Kelly M. R., Ferreira D. //J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1978. V. 12. P. 1682.
62. Зефиров Н. С., Зык Н. В., Кутателадзе А. Г. и др. //Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 24.
63. Зефиров Н. С., Зык Н. В., Кутателадзе А. Г., Лапин Ю. А. //Там же. 1987. Т. 23. С. 392.
64. Зефиров Н. С., Зык Н. В., Кутателадзе А. Г., Лапин Ю. А. //Там же. 1987. Т. 23. С. 229.
65. Зефиров Н. С., Зык Н. В., Кутателадзе А. Г. и др. //Там же. 1986. Т. 22. С. 2462.
66. Левченко Е. С., Кирсанов А. В. //Успехи химии фосфорорганических и сераорганических соединений/Под ред. Кирсанова А. В. Киев: Наук. думка, 1969. С. 261.
67. Goerdeler J., Redies B. //Chem. Ber. 1959. B. 92. S. 1.
68. Goerdeler J., Doerk K. //Ibid. 1962. B. 95. S. 389.
69. Goerdeler J., Doerk K. //Ibid. 1962. B. 95. S. 154.
70. Goerdeler J., Roose B. //Ibid. 1962. B. 95. S. 394.
71. Tsujihara K., Furukawa N., Oae K., Oae S. //Bull. Chem. Soc. Jap. 1969. V. 42. P. 2631.
72. Ruff F., Kucsma A. //J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1975. V. 2. P. 509.
73. Campbell M. M., Johnson G. //Chem. Rev. 1978. V. 78. № 1. P. 65.
74. Коваль И. В., Олейник Т. Г., Кремлев М. М. //Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 2174.
75. Коваль И. В. //Вопросы химии и хим. технологии/Под ред. Лошкарева М. А. Харьков: Вища школа, 1980. Т. 59. С. 58.
76. Коваль И. В., Тарасенко А. И., Кремлев М. М. //Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 111.
77. Коваль И. В., Олейник Т. Г., Кремлев М. М. //Там же. 1979. Т. 15. С. 2319.
78. Коваль И. В., Олейник Т. Г., Кремлев М. М. //Там же. 1980. Т. 16. С. 633.
79. Кремлев М. М., Тарасенко А. И., Рябенко В. В., Коваль И. В. //Там же. 1974. Т. 10. С. 2320.
80. Кремлев М. М., Гонтарь С. С. //Там же. 1976. Т. 12. С. 2001.
81. Коваль И. В., Тарасенко А. И., Олейник Т. Г., Кремлев М. М. //Там же. 1979. Т. 15. С. 1004.

82. Коваль И. В., Кремлев М. М., Тарасенко А. И. А. с. 450794 СССР//Б. И. 1974, № 43. С. 56.
83. Beale J. H.//J. Org. Chem. 1972, V. 37. P. 3871.
84. Коваль И. В., Тарасенко А. И., Кремлев М. М., Науменко Р. П.//Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 1178.
85. Коваль И. В., Тарасенко А. И., Кремлев М. М.//Там же. 1986. Т. 22. С. 410.
86. Коваль И. В., Тарасенко А. И., Панченко И. С., Молчанова Н. Р.//Там же. 1986. Т. 22. С. 1712.
87. Марковский Л. Н., Дубинина Т. Н., Левченко Е. С., Пеньковский В. В.//Там же. 1976. Т. 12. С. 1049.
88. Haake M., Wenack H.//Synthesis. 1976. P. 308.
89. Шермолович Ю. Г., Таланов В. С., Доленко Г. Н., Марковский Л. Н.//Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 964.
90. Шермолович Ю. Г., Таланов В. С., Пироженко В. В., Марковский Л. Н.//Там же. 1982. Т. 18. С. 2539.
91. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х.//Органическая химия. М.: Химия, 1979. С. 831.
92. Коваль И. В., Романенко А. Ю.//Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. С. 457.
93. Haas A., Walz R.//Chem. Ber. 1985. B. 118. № 3. S. 3248.
94. Коваль И. В.//Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. С. 665.
95. Коваль И. В., Зинухов В. Д.//Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. С. 1784.

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского