

Реакции родана и галогенроданов с непредельными соединениями

Е.В.Скоробогатова, В.Р.Карташов

Нижегородский государственный технический университет
603600 Нижний Новгород, ул. Минина, 24, факс (831) 236–2311

Систематизированы данные о реакциях родана и галогенроданов с непредельными соединениями. Проанализированы их кинетические, стерео- и региохимические закономерности.
Библиография — 81 ссылка.

Оглавление

I. Введение	474
II. Реакции родана и галогенроданов с алкенами в гетеролитических условиях	474
III. Гомолитические реакции родана и галогенроданов с алкенами	482
IV. Заключение	484

I. Введение

Взаимодействие родана и его галогенпроизводных с алкенами является одним из важных методов получения органических изотио- и тиоцианатов, имеющих практическое применение. Наличие в этих соединениях нескольких реакционных центров^{1,2} открывает широкие возможности их использования в синтезе разнообразных гетероциклических соединений.^{3–14} Органические изотио- и тиоцианаты, а также соединения на их основе обладают фунгицидной и бактерицидной активностью,^{15–17} свойствами оптически активных кристаллов¹⁸ и органических сверхпроводников.¹⁹

Способность родана присоединяться по двойной связи послужила основой для разработки метода количественного определения степени ненасыщенности индивидуальных органических соединений, жиров и нефти²⁰ (родановое число).

Несмотря на практическую значимость реакции тиоцианирования алкенов, ее механизм долгое время оставался малоизученным. Констатировалось, что по химическим свойствам родан (SCN)₂ и галогенроданы XSCN подобны галогенам, в этой связи их часто называют псевдогалогенами.²¹ В середине 60-х годов появляются первые работы по стереохимии и механизму реакции родана и галогенроданов с алкенами. К настоящему времени получено большое число экспериментальных данных, которые нуждаются в систематизации и обобщении.

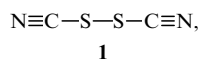
Мы предприняли попытку обобщить имеющиеся сведения о взаимодействии родана и галогенроданов с непредель-

ными соединениями как в условиях электрофильного присоединения, так и под действием УФ-облучения.

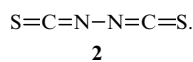
II. Реакции родана и галогенроданов с алкенами в гетеролитических условиях

Родан, впервые выделенный в аналитически чистом виде в 1919 г.,²² представляет собой очень нестойкое вещество с температурой плавления –2°C, однако его растворы в органических растворителях могут быть устойчивы достаточно длительное время.^{22–24}

ИК-Спектры родана в сероуглероде и пентахлорэтане²⁵ свидетельствуют о его дисульфидной природе (структура 1)



однако в ИК-спектрах, снятых в эфире, наблюдается некоторый сдвиг основной полосы поглощения в сторону более низких частот, из чего авторы работы²⁵ сделали вывод о предпочтительности изотиоцианатной формы (структура 2) родана в эфире



Подобное отнесение вызывает сомнение. Так, аналогичный сдвиг полосы поглощения, наблюдаемый в ИК-спектрах иодродана, был объяснен²⁶ образованием комплекса с переносом заряда между иодроданом и эфиром как слабосольным растворителем.

О дисульфидном строении родана свидетельствует и совпадение экспериментально найденного значения теплоты образования с теоретическим значением этой величины, рассчитанным в предположении о дисульфидном строении.^{27–29} Структура 1 подтверждена также данными УФ-спектров родана в газовой фазе и теоретическими расчетами.³⁰

Хлорродан можно количественно получить реакцией хлора с (SCN)₂²⁵ или AgSCN³¹ в газовой фазе и в органических растворителях, однако в растворах он довольно быстро разлагается.^{25, 32} Масс-спектроскопические исследо-

Е.В.Скоробогатова. Доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии НГТУ. Телефон: (831) 236–9357. Область научных интересов: кинетика, солевые эффекты в реакциях электрофильного присоединения к непредельным соединениям.

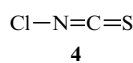
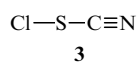
В.Р.Карташов. Доктор химических наук, заведующий той же кафедрой. Телефон: (831) 236–9357.

Область научных интересов: кинетика, стереохимия и механизм реакций электрофильного присоединения к непредельным соединениям.

Дата поступления 1 июля 1997 г.

вания показали, что потенциал появления частицы SCN^+ из хлорродана ниже, чем потенциал появления ее из $(\text{SCN})_2$.²⁹

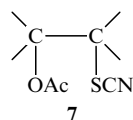
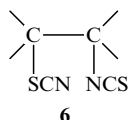
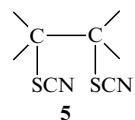
По данным ИК-,^{25,33} микроволновой³⁴ и фотоэлектронной спектроскопии³⁵ для хлорродана более предпочтительной является структура **3**, а не **4**.



Вся совокупность имеющихся на сегодняшний момент данных свидетельствует о том, что в условиях гетеролитической реакции связь $\text{S}-\text{Cl}$ в молекуле хлорродана поляризована.

1. Основные направления реакций родана и хлорродана с алкенами

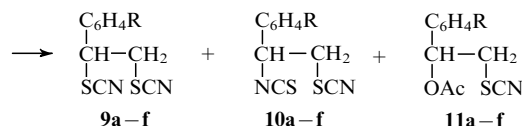
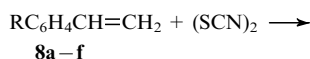
В качестве растворителей в реакциях алкенов с роданом чаще всего используют бензол, хлороформ и другие нуклеофильно инертные растворители, а также уксусную кислоту. В результате этой реакции образуется, как правило, смесь аддуктов — дитиоцианатов **5** и изотиоцианатоитиоцианатов **6**, а в растворе уксусной кислоты образуются также сольват-аддукты **7**.



Было показано,^{36,37} что скорость реакции возрастает с увеличением полярности растворителя и электронодонорных свойств заместителя при двойной связи алкена.

При исследовании реакции стиролов с роданом в AcOH установлено, что константы скорости реакции второго порядка коррелируют с постоянными заместителей Брауна–Окамото (σ^+). Величина реакционной константы ρ^+ имеет значение -5.3 .³⁸ Эти данные свидетельствуют об электрофильном механизме реакции и о значительной полярности переходного состояния.³⁸

Продуктами реакции стиролов **8a–f** с роданом в уксусной кислоте являются 1-арилэтан-1,2-диилдитиоцианаты **9a–f**, 2-арил-2-изотиоцианатоэтилтиоцианаты **10a–f** и продукты сопряженного присоединения уксусной кислоты — 2-арил-2-ацетоксизитиоцианаты **11a–f**. Выходы последних зависят от электронодонорных свойств арильного заместителя (табл. 1).^{38,39} Таким образом, введение электроноакцепторных заместителей в бензольное кольцо повышает выход тиоцианатов **11a–f**, а введение электронодонорных — понижает его.



Аддукты **10** и сольватаддукты **11** образуются региоселективно. Такая же региохимия в образовании соединений **10** наблюдается и в реакции $(\text{SCN})_2$ со стиролом **8c** в бензоле (табл. 1).⁴⁰

О высокой полярности переходного состояния (лимитирующая стадия реакции родана с алкенами) свидетельствует также более эффективное влияние добавок LiClO_4 на общую скорость реакции по сравнению с влиянием этой соли на сульфенилгалогенирование алкенов.³⁹ Для реакции со стиролом³⁹ и циклогексеном⁴¹ константа скорости второго порядка линейно зависит от концентрации LiClO_4

$$k_{\text{exp}} = k_0 (1 + b[\text{LiClO}_4]), \quad (1)$$

Таблица 1. Выходы продуктов реакции стиролов **8a–f** с роданом в уксусной кислоте.

Соединение	R	Выход продуктов, %		
		9	10	11
a	4-OMe	78	—	—
b	4-Me	59	~ 20	21
c	H	36 (44) ^a	~ 20 (22) ^a	42
d	4-Cl	36	~ 20	44
e	3-Cl	—	—	85–90
f	3-F	—	—	85–90

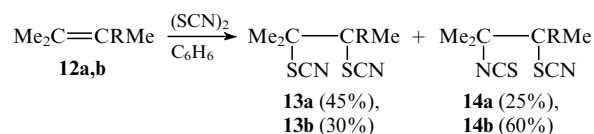
^a В скобках приведены выходы продуктов в бензоле.

где k_{exp} — наблюдаемая константа скорости реакции в присутствии соли, k_0 — константа скорости в отсутствие соли. Параметр b в зависимости от температуры проведения реакции и структуры алкена принимает значения от 17 до 38,³⁹ в то время как для реакций сульфенилгалогенирования значения величины b лежат в интервале от 4.5 до 8.0.^{39,42–44}

Образование аддуктов **6** с изотиоцианатными группами несомненно связано с амбидентатными свойствами тиоцианат-аниона. Ниже приведено распределение зарядов в анионе SCN^- , найденное расчетными методами МО ЛКГО (метод А)⁴⁵ и МО ЛКАО в приближении Вольфберга–Гельмгольца (метод В)⁴⁶ и Хюккеля (метод С).⁴⁷

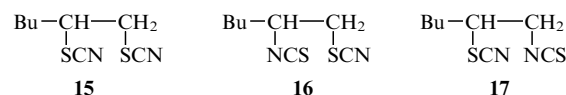
Метод	Распределение зарядов на атомах		
	S	C	N
A	−0.7108	+0.1934	−0.4826
B	−0.24	+1.00	−1.76
C	−0.31	+0.09	−0.79

Показано,⁴⁰ что при увеличении числа заместителей при двойной связи алкена доля аддукта с изотиоцианатной группой типа **6** в продуктах реакции увеличивается. Так, из сравнения результатов реакции $(\text{SCN})_2$ с 2-метил-2-бутеном (**12a**) и 2,3-диметил-2-бутеном (**12b**) в бензоле видно, что выход изотиоцианата **14b** существенно превышает выход тиоцианата **14a**.



R = H(a), Me (b).

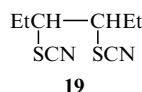
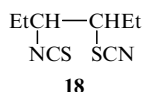
1-Гексен в этих условиях дает гексан-1,2-диилдитиоцианат (**15**) с выходом 42%, а также 2-изотиоцианатогексилтиоцианат (**16**) и 1-изотиоцианатогексан-2-илтиоцианат (**17**) с общим выходом 27%.



Наблюдаемое соотношение продуктов реакции **15**: (**16** + **17**) авторы работы⁴⁰ объясняют влиянием стерических и электронных факторов субстрата и тиоцианат-аниона на стадии образования продуктов реакции.

Установлено,⁴⁸ что в реакции *транс*- и *цис*-гекс-3-енов с $(\text{SCN})_2$ основными продуктами являются соответственно *эритро*- и *трео*-4-изотиоцианатогексан-3-илтиоцианаты (**18**) и гексан-3,4-диилдитиоцианаты (**19**). Соотношение продуктов **18**: **19** существенно зависит от свойств растворителя. В апротонных растворителях это соотношение уменьшается с

увеличением полярности растворителя и составляет, например, в бензоле 2.15, а в ацетонитриле 0.46.



Значительное влияние на соотношение продуктов этой реакции в малополярных растворителях оказывает добавление железного порошка. Например, в бензоле отношение изомеров **18**:**19** меняется до 0.03. Наблюдаемое соотношение продуктов реакции авторы⁴⁸ объясняют с позиций концепции ЖМКО.⁴⁹ По их мнению, амбидентный тиоцианат-анион в неполярных растворителях сольватирован главным образом по «мягкому» атому серы (взаимодействие с переносом заряда). Это ведет к зарядо-контролируемой атаке промежуточного карбокатиона атомом азота. С увеличением диэлектрической проницаемости растворителя направление реакции аниона SCN^- с интермедиатом меняется с зарядо-контролируемой на фронтально-контролируемую с атаккой атомом серы. Снижение доли продукта **18** в ацетонитриле можно объяснить также ассоциацией тиоцианат-аниона с растворителем по типу диполь-дипольного взаимодействия.

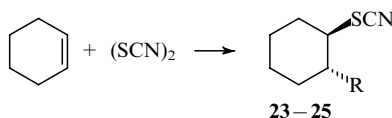


Преимущественное (84%) образование дитиоцианата **19** при проведении реакции в уксусной кислоте авторы⁴⁸ объясняют координацией растворителя с тиоцианат-анионом с образованием водородных связей преимущественно с атомом азота.

В реакциях алкенов с хлорроданом в уксусной кислоте, как правило, образуются продукты присоединения ClSCN по двойной связи алкена и сольватoadдукты типа **7**. Например, этилен с хлорроданом дает 2-хлорэтилтиоцианат и 2-ацетоксиэтилтиоцианат с выходами 64 и 6% соответственно.⁵⁰ К алифатическим алкенам несимметричного строения хлорродан присоединяется как по правилу, так и против правила Марковникова, в то время как сольватоприсоединение всегда проходит по правилу Марковникова. Так, при взаимодействии пропена с ClSCN в AcOH образуется смесь аддуктов: 2-хлорпропилтиоцианат (**20**, 54%), 1-хлорпропан-2-илтиоцианат (**21**, 27%) и 2-ацетоксипропилтиоцианат (**22**, 18%).⁵¹ Соотношение тиоцианатов **20**:**21** сохраняется и при проведении реакции в хлороформе.⁵² Аналогично протекает реакция 1-гексена с ClSCN в AcOH , в результате которой образуются 2-хлоргексилтиоцианат (49%), 1-хлоргексан-2-илтиоцианат (**28**%) и 2-ацетоксигексилтиоцианат (15%).⁵¹ Присоединение ClSCN к стиролу **8c** происходит по правилу Марковникова с образованием 2-фенил-2-хлорэтилтиоцианата и 2-фенил-2-ацетоксиэтилтиоцианата с выходами 41 и 50% соответственно.⁵¹

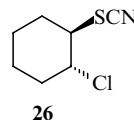
2. Стереохимия тиоцианирования алкенов

Взаимодействие $(\text{SCN})_2$ и ClSCN с циклогексеном протекает стереоселективно. При проведении реакции $(\text{SCN})_2$ с циклогексеном в бензоле образуются *транс*-изомеры циклогексан-1,2-диилдитиоцианата (**23**) и 2-изотиоцианатотетрагидро-1,2-диизотиоцианата (**24**). При проведении реакции в уксусной кислоте кроме указанных продуктов **23** и **24** был выделен также *транс*-2-ацетоксидициклогексилтиоцианат (**25**).⁴⁰



Соединение	R	Выход, %	
		в C_6H_6	в AcOH
23	SCN	32	48
24	NCS	16	22
25	OAc	—	24

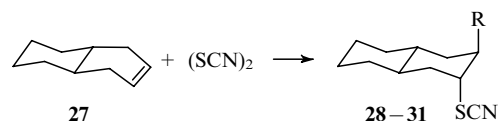
При реакции циклогексена с ClSCN в уксусной кислоте образуется *транс*-2-хлордициклогексилтиоцианат (**26**, 77%), а также сольватoadдукт **25** (15%).⁵⁰



Аналогичные результаты были получены в реакции $(\text{SCN})_2$ и ClSCN с 4-метилциклогексеном.^{40,50} В качестве продуктов реакции последнего с $(\text{SCN})_2$ выделены *транс*-изомеры 4-метилциклогексан-1,2-диилдитиоцианата, 2-изотиоцианато-5-метилциклогексилтиоцианата и 2-изотиоцианато-4-метилциклогексилтиоцианата.⁴⁰ В реакции с хлорроданом получена смесь региоизомерных *транс*-аддуктов (4-метил-2-хлордициклогексилтиоцианата и 5-метил-2-хлордициклогексилтиоцианата) и *транс*-сольватoadдуктов (2-ацетокси-4-метилциклогексилтиоцианата и 2-ацетокси-5-метилциклогексилтиоцианата).⁵¹

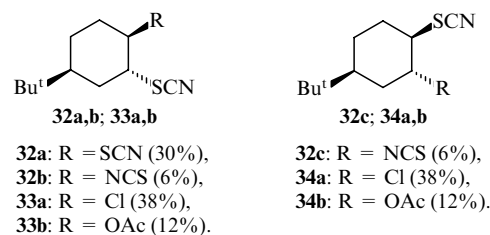
В реакциях с конформационно жесткими и конформационно закрепленными алкенами получают продукты, в которых функциональные группы, образующиеся в результате присоединения реагента, занимают *транс*-диаксиальные положения. Так, при взаимодействии ClSCN с 5 α -2-холестеном в уксусной кислоте образуются 2 β -хлор- и 2 β -ацетокси-3 α -тиоцианато-5 α -холестаны с выходами 82 и 11% соответственно.⁵¹

При реакции родана с *транс*- Δ^2 -окталином (**27**) в бензоле образуются *транс*-декалин-2 α ,3 α -дитиоцианат (**28**, выход 10%) и *транс*-3 α -изотиоцианатотетрагидро-2 α -тиоцианат (**29**, выход 5%). При проведении реакции в уксусной кислоте кроме аддуктов **28** и **29** образуется также *транс*-3 α -ацетоксидекалин-2 α -тиоцианат (**30**). Выход декалинов **28**–**30** составляет 40, 18 и 21% соответственно.⁴⁰ Из реакционной смеси окталина **27** с хлорроданом выделены сольватoadдукт **30** и *транс*-3 α -хлордекалин-2 α -тиоцианат (**31**) с выходами 25 и 69% соответственно.⁵⁰



R = SCN (**28**), NCS (**29**), OAc (**30**), Cl (**31**).

В реакции 4-*трет*-бутилциклогексена с роданом в уксусной кислоте образуются продукты **32a**–**c**,⁴⁰ а с хлорроданом — соединения **33a,b** и **34a,b**.⁵¹ Функциональные группы в соединениях **32a**–**c**, **33a,b** и **34a,b** имеют *транс*-диаксиальную конфигурацию.



Правило *транс*-присоединения тиоцианатсодержащих реагентов сохраняется и для таких высоконапряженных алкенов, как циклопропеновые соединения.^{52, 53} В реакциях 3,3-диметилциклопропена с хлорроданом и роданом в CHCl_3 или AcOH образуются аддукты, имеющие *транс*-конфигурацию: *транс*-3,3-диметил-2-хлорциклопропилтиоцианат (80%) и *транс*-3,3-диметилциклопропандиилдитиоцианат (20%) соответственно.⁵²

Реакция $(\text{SCN})_2$ и ClSCN со стереоизомерными ациклическими алкенами *транс*-стереоспецифична.⁵⁰ Так, при взаимодействии хлорродана с *цис*-бут-2-еном образуются 3-хлорбутан-2-илтиоцианат (81%) и 3-ацетоксибутан-2-илтиоцианат (15%) *трео*-конфигурации. В реакции с *транс*-бут-2-еном образуются эти же соединения, но с *эритро*-конфигурацией. Они были выделены с выходами 89 и 8% соответственно.

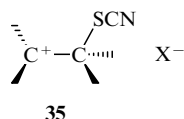
Аналогичные данные получены при реакции родана с *цис*- и *транс*-2,5-диметилгекс-3-енами в бензоле.⁴⁰ В этом случае образуются соответственно ($\pm$)- и *мезо*-2,5-диметилгексан-3,4-диилдитиоцианаты, а также *трео*- и *эритро*-2,5-диметил-4-изотиоцианатогексан-3-илтиоцианаты.

Найденные стереохимические закономерности согласуются со ступенчатой схемой реакции и циклической структурой интермедиата.^{54–56}

Стереоселективность присоединения нарушается в реакциях с алкенами, имеющими арильные заместители при двойной связи. Так, в реакции *цис*- и *транс*-стильбенов с ClSCN получается смесь *трео*- и *эритро*-2-хлор-1,2-дифенилэтилтиоцианатов и *трео*- и *эритро*-2-ацетокси-1,2-дифенилэтилтиоцианатов. Выход аддуктов составляет $\sim 50\%$ с преобладанием изомера, образующегося в результате *транс*-присоединения. Сольватoadдукты также получают преимущественно по *транс*-типу (соотношение *транс*- и *цис*-изомеров составляет 9:1, общий выход $\sim 40\%$). В хлористом метиле, хлороформе и бензоле образуется смесь аддуктов *трео*- и *эритро*-конфигурации.⁵⁷ Нестереоспецифичной является и реакция *транс*-1-фенилпропена с $(\text{SCN})_2$ в бензоле.⁴⁰ Однако в этом случае суммарный выход продуктов реакции не превышает 20%.

Стереохимия присоединения тиоцианатсодержащих реагентов к арилзамещенным алкенам близка к наблюдаемой в реакциях последних с бромом и его аналогами,⁵⁸ но существенно отличается от стереохимии присоединения сульфенилгалогенидов, для которых характерна высокая *транс*-стереоселективность реакции.^{54–56}

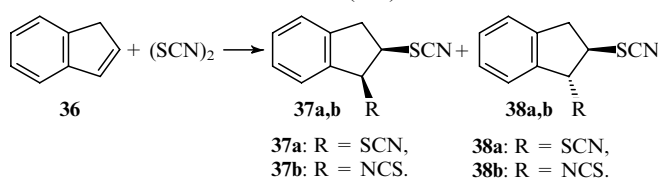
По мнению авторов работ^{40, 57}, на стадии, лимитирующей скорость реакции $(\text{SCN})_2$ и ClSCN с арилзамещенными алкенами, образуется интермедиат открытой структуры **35**.



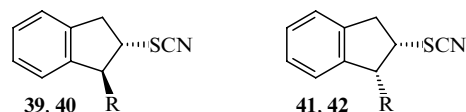
$\text{X} = \text{SCN}, \text{Cl}$.

Такое предположение хорошо согласуется с кинетическими данными, полученными для реакции стиролов с роданом в AcOH .³⁸

Реакции родана и хлорродана с инденом и аценафтиленом также стереоселективны. При взаимодействии индена **36** с $(\text{SCN})_2$ в бензоле образуются *цис*- (**37a**) и *транс*-индан-2,3-диилдитиоцианаты (**38a**) и *цис*- (**37b**) и *транс*-3-изотиоцианатоиндан-2-илтиоцианаты (**38b**).⁴⁰



В реакции с хлорроданом в уксусной кислоте образуется 22% смеси *транс*- (**39**) и *цис*-3-хлориндан-2-тиоцианатов (**41**) (в соотношении 15:7) и 70% *транс*- (**40**) и *цис*-3-ацетоксииндан-2-илтиоцианатов (**42**) с преобладанием *транс*-изомера.⁵¹

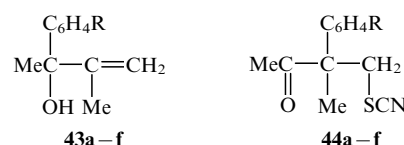


$\text{R} = \text{Cl}$ (**39**, **41**), OAc (**40**, **42**).

Аценафтилен реагирует с хлорроданом в AcOH с образованием смеси *цис*- и *транс*-2-хлораценафтилтиоцианатов в соотношении 21:79 с общим выходом 61% и смеси *цис*- и *транс*-2-ацетоксипценафтилтиоцианатов в соотношении 12:88 и суммарным выходом 35%.⁵⁷

3. Молекулярные перегруппировки и элиминирование протона в реакциях родана и хлорродана с алкенами

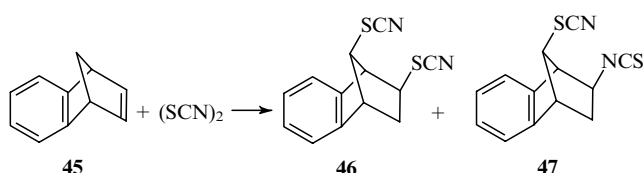
В реакциях родана и хлорродана с алкенами часто наблюдаются скелетные перегруппировки. Впервые это было обнаружено при изучении реакции 2-арил-3-метилбут-3-ен-2-олов (**43a–f**) с роданом в смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом.⁵⁹ Основными продуктами реакции являются тиоцианатокетоны (**44a–f**), образующиеся в результате миграции арильной группы. Выход 3-арил-3-метил-4-тиоцианатобутан-2-онов **44a–c** с близок к количественному. Для кетонов **44d–f** выходы составляли 72, 60 и 46% соответственно. Кроме тиоцианатокетонов **44d–f** в реакции алкенов **43d–f** образуются аддукты — 3-арил-3-гидрокси-2-метилбутан-1,2-диилдитиоцианаты.



$\text{R} = 4\text{-OMe}$ (**a**), 4-Me (**b**), 3-Me (**c**), H (**d**), 4-Cl (**e**), 3-Cl (**f**).

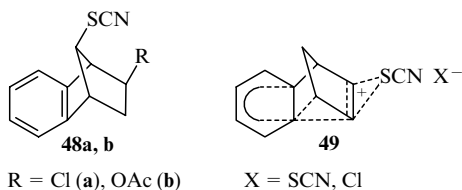
Скорость реакции второго порядка (первого — по каждому из реагентов) коррелирует с постоянными заместителей Гаммета с отрицательным значением реакционной константы, $\rho = -2.35$.⁵⁹

Присоединение родана к бензонорборнадиену (**45**) в хлороформе и уксусной кислоте протекает с образованием исключительно продуктов перегруппировки Вагнера–Мейервейна:⁶⁰ 2-экзо-7-анти-дителиоцианато-5,6-бензобисцикло[2.2.1]гептена (**46**) и 2-экзо-изотиоцианато-7-анти-тиоцианато-5,6-бензобисцикло[2.2.1]гептена (**47**). Общий выход продуктов — 90%. Относительное содержание соединений **46** и **47** в хлороформе составляет 51 и 49%, а в уксусной кислоте — 75 и 25% соответственно.

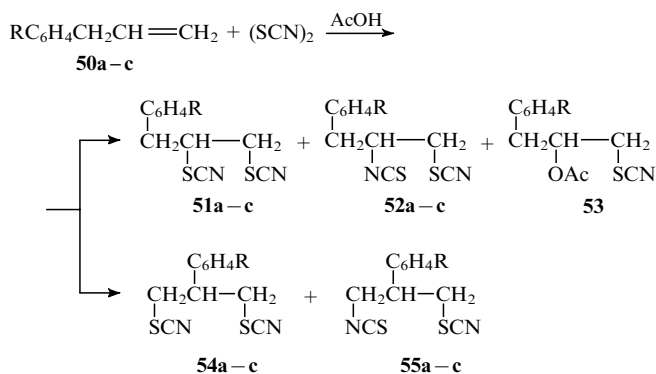


Перегруппировка является единственным направлением реакции бензонорборнадиена с ClSCN . При проведении реакции в хлороформе 2-экзо-хлор-7-анти-тиоцианато-5,6-бензобисцикло[2.2.1]гептен (**48a**) выделен с выходом 95%. В уксусной кислоте образуются хлорпроизводное **48a** и 2-экзо-ацетокси-7-анти-тиоцианато-5,6-бензобисцикло[2.2.1]гептен (**48b**) в соотношении 83:17 с общим выходом 80%.⁶⁰ Предполагается, что в качестве интермедиата образуется

ионная пара **49** без существенного проявления дативной связи.⁶⁰



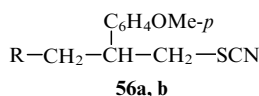
Перегруппировка возможна и в реакциях тиоцианирования аллилбензолов **50**. Как установлено в работах ^{42, 61}, в этих реакциях наряду с обычными продуктами 1,2-присоединения **51–53** образуются и продукты перегруппировки **54–55**.



$R = 4-OMe (a), 4-Me (b), H (c)$.

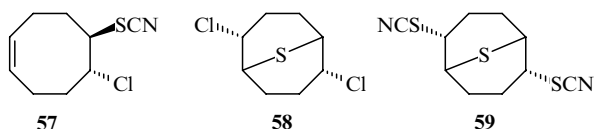
В результате реакции родана с алкеном **50a** в смеси безводной $AcOH$ с уксусным ангидридом (4:1, по объему) с выходом 70% образуется продукт 1,2-миграции арильной группы — 2-(4-метоксифенил)пропан-1,3-диилдитиоцианат (**54a**).⁶¹ С уменьшением электронодонорных свойств арильного заместителя в алкене доля продуктов перегруппировки резко снижается.^{42, 61}

При взаимодействии алкенов **50** с $ClSCN$ продуктов перегруппировки образуется значительно больше, чем в реакции с $(SCN)_2$. Например, в реакции алкена **50a** с $ClSCN$ в $AcOH$ образуются только продукты 1,2-сдвига арильной группы — 2-(4-метоксифенил)-3-хлорпропилтиоцианат (**56a**) и сольватоддукт **56b** в соотношении 9:1.⁴²



$R = Cl (a), OAc (b)$.

При взаимодействии хлорродана с (Z,Z)-циклоокта-1,5-диеном в $AcOH$ наряду с основным продуктом присоединения **57** выделены продукты трансаннулярной реакции — бициклы **58** и **59**.²¹ Напротив, в реакции того же диена с роданом образуется только аддукт — циклоокт-5-ен-1,2-диилдитиоцианат.²¹



Исследованы ^{52, 62, 63} реакции $(SCN)_2$ и $ClSCN$ с 1-метилциклопропеном в хлороформе и уксусной кислоте. Реакции протекают неоднозначно, приводя к смеси продуктов. Кроме

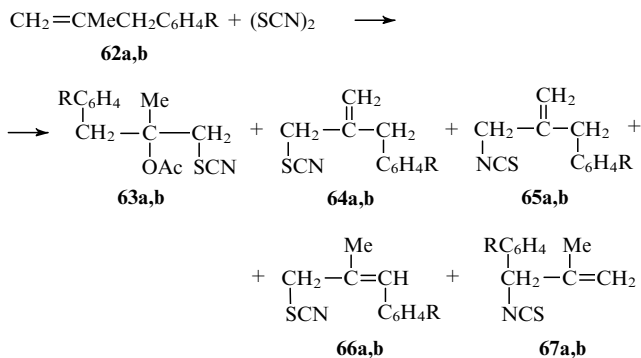
соответствующих аддуктов и сольватоддуктов выделены продукты присоединения реагента с раскрытием циклопропанового кольца.

Существенные особенности имеет реакция $(SCN)_2$ и $ClSCN$ с *гем*-дизамещенными алкенами. Так, при взаимодействии изобутилена с $(SCN)_2$ в уксусной кислоте вместо аддуктов образуются продукт замещения — металилизо-тиоцианат (**60a**) и сольватоддукт — 2-ацетокси-2-метилпропилтиоцианат (**61**) в соотношении 1:4 с общим выходом 60–70%. Полагают,⁶⁴ что образование изотиоцианата **60a** является результатом аллильной перегруппировки первично образующегося тиоцианата **60b**.



$R = NCS (a), SCN (b)$

При тиоцианировании 3-арил-2-метилпроп-1-енов **62a,b** выделены продукты сольватоприсоединения — 3-арил-2-ацетокси-2-метилпропилтиоцианаты **62a,b**, продукты замещения — соединения **64a,b** и **65a,b** (в виде смеси) и продукты **66a,b** и **67a,b**. Соотношение между суммой непредельных продуктов **64a–67a** и ацетатом **63a** составляет 1:1, а между соединениями **64b–67b** и **63b** — 1:2.⁶⁴



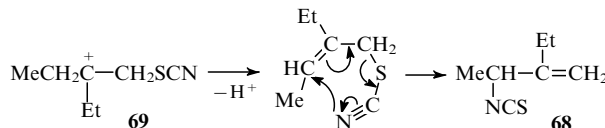
$R = H (a), 4-Cl (b)$.

Непредельные соединения образуются и при взаимодействии родана с 2-метилбут-2-еном в уксусной кислоте.⁶⁴

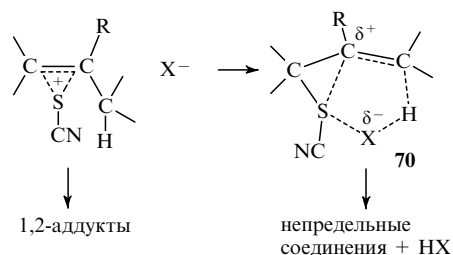
Аналогично в реакции изобутилена ⁶⁴ и 2-этилбут-1-ена ⁵¹ с $ClSCN$ в $AcOH$ кроме аддуктов и сольватоддуктов образуются непредельные соединения: **60a** и 3-этилбут-3-ен-2-илизотиоцианат (**68**) соответственно.

Рассмотренные реакции еще раз показывают, что $(SCN)_2$ и $ClSCN$ проявляют большое сходство с галогенами и межгалогенидными электрофильными реагентами.⁵⁸

Высказано предположение,⁵¹ что непредельные соединения образуются в результате элиминирования протона из интермедиата **69**.



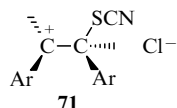
Для этих реакций, однако, можно предложить альтернативную схему, согласно которой непредельные соединения могут получаться из циклического интермедиата через сильно полярное переходное состояние **70**. Такому превращению циклического интермедиата может способствовать стабилизирующее влияние на переходное состояние заместителей у β -углеродного атома при карбокатионном центре.⁶⁵



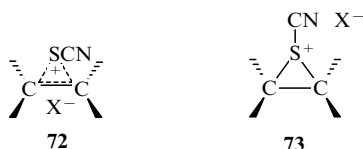
X = SCN, Cl.

Непредельные соединения образуются и в реакциях ClSCN с фенилзамещенными алкенами. В реакции с 1,1-дифенилэтиленом продукт элиминирования β -протона — 2,2-дифенилвинилтиоцианат — был получен с выходом 10%. Из реакционной смеси выделен также 1,1-дифенил-2-тиоцианатэтанол. По мнению авторов работы⁵¹, это соединение получается в результате гидролиза первично образующегося аддукта — 2,2-дифенил-2-хлорэтилтиоцианата. В реакции ClSCN с трифенилэтиленом продукт элиминирования β -протона — 1,2,2-трифенилвинилтиоцианат — образуется с выходом 75%.⁵¹

Авторы работы⁵¹ предполагают, что реакция протекает через промежуточное образование интермедиата 71.



В заключение остановимся на данных, которые позволяют сделать некоторые выводы о структуре интермедиата, образующегося в реакциях тиоцианирования алкенов. Согласно данным⁶⁶, интермедиат может иметь строение π -комплекса 72 с двумя электронодефицитными связями S—C и без заметного перекрывания $3p$ -орбитали атома серы с π -разрыхляющей орбиталью алкена (дативная связь), или структуру трехчленного циансульфониевого иона 73 с двумя обычными двухэлектронными связями S—C.



X = SCN, Cl.

Предполагается, что интермедиаты типа 73 образуются в реакциях сульфенилгалогенирования алкенов.^{54, 67, 68} С позиций формального структурного подхода ClSCN и (SCN)₂ можно рассматривать как сульфенилхлориды (ClSR) и сульфенилтиоцианаты (NCSSR), в которых углеводородная группа замещена на цианогруппу. В этом случае следовало ожидать близости химического поведения этих двух типов электрофильных реагентов и образования близких по структуре интермедиатов.

Однако вопреки формальной аналогии, тиоцианирование алкенов, как видно из приведенных выше данных, во многом кардинально отличается от реакции алкенов с сульфенилгалогенидами. Образование продуктов перегруппировки и непредельных соединений, а также протекание реакции трансаннулярной циклизации и с раскрытием циклопропенового кольца в большей степени согласуются с предположением о том, что интермедиат в реакции тиоцианирования алкенов имеет структуру 72. При отсутствии дативной связи или ее незначительном проявлении углеродный остов π -комплекса 72 может иметь большой дефицит электронной плотности, что и стимулирует указанные выше процессы.

Из стереохимических данных следует, что в реакциях (SCN)₂ и ClSCN с арилзамещенными алкенами интермедиат 35 с открытой структурой более устойчив чем циклический.

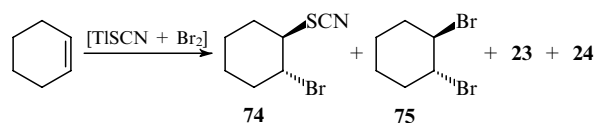
Сульфенилирование такого рода алкенов протекает *транс*-стереоселективно.^{54–56} Особенности тиоцианирования по сравнению с реакцией сульфенилгалогенирования можно объяснить тем, что из-за отсутствия перекрывания p - и π^* -орбиталей связи в циклическом интермедиате 72 менее прочные, чем в эписульфониевом ионе. Поэтому при наличии заместителей, способных к заметному сопряжению с электронодефицитным атомом углерода, реакция проходит через интермедиат нециклической структуры.

Учитывая свойства среды, в которой обычно проводят эти реакции (апротонные и протонные растворители с низкой диэлектрической проницаемостью), можно предположить, что интермедиат независимо от конкретного строения его катиона существует в виде тесной ионной пары, которая, возможно, находится в равновесии с сольватно-разделенной ионной парой.^{42, 50, 53, 57, 59, 69} В некоторых работах^{38, 39} выдвигается предположение о существовании взаимодействия между атомом серы катиона и противоионом.

4. Реакции присоединения бромодана и иододана к алкенам

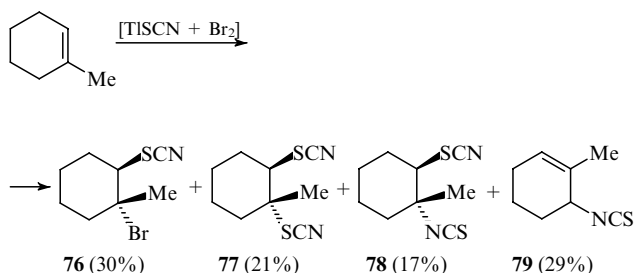
Бромодан был получен как в растворе,^{25, 70} так и в газовой фазе.³⁵ Как и ClSCN, он является нестабильным соединением. Реакция BrSCN с алкенами исследована мало. Большое влияние на результат реакции оказывает способ приготовления реагента. В работе⁷¹ он был приготовлен реакцией брома с роданидом свинца в CCl₄. Последующее его взаимодействие с 1-октеном привело к смеси 1,2-дибромоктана и 2-бромоктилтиоцианата. Продукты реакции не были разделены. Заключение об их структуре было сделано на основании данных ГЖХ и элементного анализа. Допускается также присутствие в реакционной смеси небольших количеств 1-бромоктан-2-илтиоцианата.

С целью получения вицинальных бромтиоцианатов в работе⁷² было испробовано несколько способов проведения реакции. Наиболее оптимальными оказались условия, при которых алкен обрабатывали системой эквимольных количеств брома и роданида таллия во влажном CCl₄ или CHCl₃. В результате реакции этих реагентов с циклогексеном в качестве основного продукта (50%) был получен *транс*-2-бромциклогексилтиоцианат (74), а также небольшие количества (3–5%) *транс*-1,2-дибромциклогексана (75) и тиоцианатов 23 и 24.

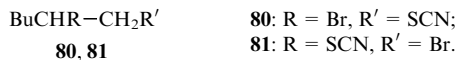


При использовании роданида свинца выход тиоцианата 74 снижается до 20%.

В реакции 1-метилциклогексена с этими же реагентами образуются аналогичные продукты *транс*-присоединения 76–78, а также непредельное соединение — 2-метил-2-циклогексенилтиоцианат 79. Структура *транс*-2-бром-*цис*-2-метилциклогексилтиоцианата 76 свидетельствует о том, что электрофильным центром в молекуле BrSCN является атом серы.

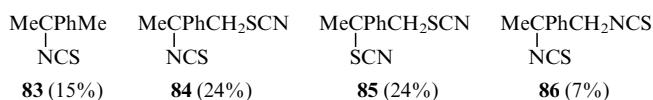


Реакция с гекс-1-еном менее региоселективна. В этом случае образуются изомерные аддукты: 2-бромгексилтиоцианат (**80**, 44%), 1-бромгексан-2-илтиоцианат (**81**, 9%) и соединения **15–17** (общий выход 18%).

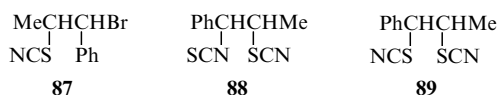


Стирол **8с** реагирует в указанных выше условиях с образованием 2-бром-2-фенилэтилтиоцианата (**82**) (44%) и соединений **9с** (18%) и **10с** (12%). При добавлении к реагенту KBr выход аддукта **82** увеличивается до 77%.

В отличие от перечисленных выше реакций, при взаимодействии системы бром–роданид таллия с 2-фенилпропеном вицинальный бромтиоцианат не образуется. В этом случае были получены 2-фенилпропан-2-илизотиоцианат (**83**), 2-фенил-2-илизотиоцианатопротилтиоцианат (**84**), 2-фенилпропан-1,2-диилдтиоцианат (**85**) и 2-фенилпропан-1,2-диилд-илизотиоцианат (**86**).



В реакциях *транс*-β-метилстирола в этих же условиях образуются *трео*- и *эритро*-1-бром-1-фенилпропан-2-илтиоцианаты (**87**) с выходами 11 и 8% соответственно, *трео*-1-илизотиоцианато-1-фенилпропан-2-илтиоцианат (**88**, 11%) и смесь *трео*- и *эритро*-1-фенилпропан-1,2-диилдтиоцианатов (**89**, общий выход — 20%).⁷²



Предполагают,⁷² что в зависимости от структуры алкена в качестве интермедиата образуется либо S-циансульфониевый ион типа **73** (X = Br), либо катион открытого типа (для арилзамещенных алкенов).

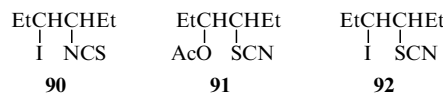
Реакции алкенов с иодроданом представляют большой интерес как метод получения вицинальных иодио- и иод-илизотиоцианатов, которые можно эффективно использовать в синтезе гетероциклических соединений.^{6, 11–14} Проблема заключается в способе синтеза реагента, обеспечивающего селективное получение таких аддуктов.

По аналогии с хлор- и бромроданами, для получения ISCН применяли реакцию иода с роданом. Следует отметить, что у исследователей нет единой точки зрения относительно положения равновесия в этой системе. Так, по данным работы²⁶, в растворе CCl₄ образуется иодродан; напротив, авторы работ^{35, 73} считают маловероятным образование в этой реакции существенных количеств иодродана. Тем не менее, несмотря на противоречивость приведенных данных, использование раствора иода и родана во многих реакциях с алкенами достаточно гладко приводит к образованию иодио- и иодилизотиоцианатов.

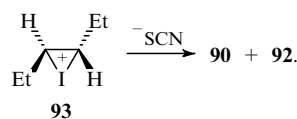
В другом методе в качестве источника ISCН применялась система, состоящая из иода или иодсодержащих электрофилов и солей с тиоцианат-анионом. Достоинством этого метода является возможность широко варьировать условия проведения реакции за счет изменения свойств среды и природы соли.

В работе⁷⁴ исследована реакция *цис*- и *транс*-гекс-3-енов с системой I₂–(SCN)₂. Найдено, что в бензоле в качестве основных продуктов (94%) образуются соответственно *трео*- и *эритро*-4-иодгексан-3-илизотиоцианаты (**90**) и в небольших количествах продукт присоединения **18**. Продуктами той же реакции в AcOH являются соединения **18**, **19** и **91**. На этом основании авторы работы⁷⁴ сделали вывод, что в уксусной кислоте ISCН не образуется. Однако исследование реакционной способности системы I₂–(SCN)₂ с *транс*-гекс-3-

еном, проведенное в работе⁶, показало, что в бензоле, хлористом метиле, хлороформе и уксусной кислоте основными продуктами являются *эритро*-аддукт **90** и *эритро*-4-иодгексан-3-илтиоцианат (**92**). Соотношение соединений **90**:**92** в AcOH составляет ~ 2:1 с общим выходом ~ 60%. В других исследованных растворителях их соотношение меняется от 3.5 до 6.0 при общем выходе 70–80%. Соединения **18**, **19** и **91** образуются в небольших количествах.



Как считают авторы работы⁶, во всех растворителях непосредственным электрофилом является ISCН и в соответствии с ожидаемой поляризацией реагента реакция проходит с участием интермедиата **93**.



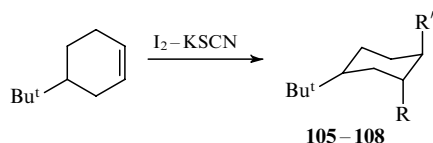
Для сравнения была исследована реакция *транс*-гекс-3-ена с системой KSCN–I₂. В хлороформе соотношение продуктов **92**:**90** составляет 4:1 и заметно отличается от соотношения (1:6) в описанной выше реакции. По мнению авторов работы⁶, это свидетельствует о различных схемах протекания реакции.

С несимметричными алифатическими алкенами система I₂–(SCN)₂ реагирует с образованием региоизомерных иодио- и иодилизотиоцианатов. Основными продуктами реакции с 4-метилпент-1-еном в бензоле являются 2-иод-4-метилпентилтиоцианат (**94**), 1-иод-4-метилпентан-2-илтиоцианат (**95**), 2-иод-4-метилпентилизотиоцианат (**96**) и 1-иод-4-метилпентан-2-илизотиоцианат (**97**).⁷³ Общий выход и соотношение продуктов реакции зависят от условий эксперимента, в том числе и от качества роданида свинца, который используется для приготовления раствора родана. Наибольший выход продуктов реакции (72%) и удовлетворительная селективность наблюдаются при проведении процесса в темноте в атмосфере азота, свободного от кислорода. Иодиоцианаты **94**, **95** выделены с выходом 17% (соотношение 3:1), а иодилизотиоцианаты **96**, **97** — с выходом 51% (соотношение 1:2).

Аналогичные результаты были получены при проведении реакции с окт-1-еном и 3,3-диметилбут-1-еном. В результате реакции с окт-1-еном образуется смесь 2-иодоктилтиоцианата (**98**) и 1-иодоктан-2-илтиоцианата (**99**) с общим выходом 18% (соотношение 1.5:1) и смесь 2-иодоктилизотиоцианата (**100**) и 1-иодоктан-2-илизотиоцианата (**101**) с общим выходом 55% (соотношение 1:2). В реакции с 3,3-диметилбут-1-еном образуется 10% 3,3-диметил-2-иодбутилтиоцианата (**102**), 40% 3,3-диметил-2-иодбутилизотиоцианата (**103**) и 2% 3,3-диметил-1-иодбутан-2-илизотиоцианата (**104**).

В этом случае предполагается⁷³ также образование иодионового иона типа **93**, который подвергается атаке нуклеофилом со стерически менее затрудненной стороны.

Обращает на себя внимание тот факт, что при использовании в качестве реагента системы I₂–(SCN)₂ количество вицинальных иодилизотиоцианатов в продуктах реакции значительно превышает количество иодиоцианатов. Как отмечалось в работе⁶, при использовании системы I₂–KSCN доля образующихся иодиоцианатов значительно выше. Такая тенденция подтверждается и результатами реакции с 4-*трет*-бутилциклогексеном в хлороформе. В качестве основных продуктов были получены иодиоцианаты **105** и **106** в соотношении 5:4 (суммарный выход 65%) и только 12% иодилизотиоцианатов **107** и **108** в соотношении 5:4.⁶



105: R = SCN, R' = I; **106:** R = I, R' = SCN;
107: R = NCS, R' = I; **108:** R = I, R' = NCS.

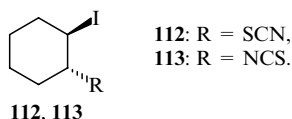
Предполагается, что указанные продукты реакции получают в результате диаксиального раскрытия *цис*- и *транс*-иодидиониевых ионов. Соотношение региоизомеров свидетельствует о незначительном (5:4) предпочтении протекания реакции через *цис*-иодидиониевый ион.⁶

В реакции с 3-*трет*-бутилциклогексеном образуется *транс*-аддукт **109a** и неопределенные соединения **110** и **111**.⁶



109a: R = SCN (36%), **110:** R = I (34%),
109b: R = NCS. **111:** R = NCS (27%).

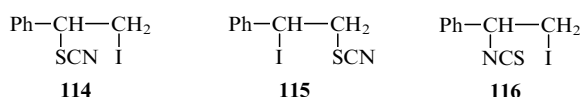
Осуществлен^{75, 76} синтез вицинальных иодтиоцианатов и иодизотиоцианатов с использованием систем ICl–KSCN, I₂–KSCN и I₂–TlSCN в органических растворителях, а также в гетерогенной среде вода–органический растворитель в присутствии межфазных катализаторов. В качестве катализаторов использовали метилтриалкил(C₈–C₁₀)аммоний хлориды (Adogen 464) или 18-краун-6-эфир. Структура и выход продуктов реакции существенно зависят от условий ее проведения. В реакции циклогексена с системой KSCN–I₂ в смеси хлороформа с сульфоланом или в хлороформе образуется практически один *транс*-2-иодциклогексилтиоцианат (**112**, 96%).



112: R = SCN,
113: R = NCS.

Для селективного синтеза *транс*-2-иодциклогексилтиоцианата (**113**) оптимальным оказалось использование системы I₂–TlSCN в смеси хлороформа с сульфоланом при 0–3°C. Выход изотиоцианата **113** в этом случае составляет 60%. Наряду с этим образуется до 15% тиоцианата **112**.

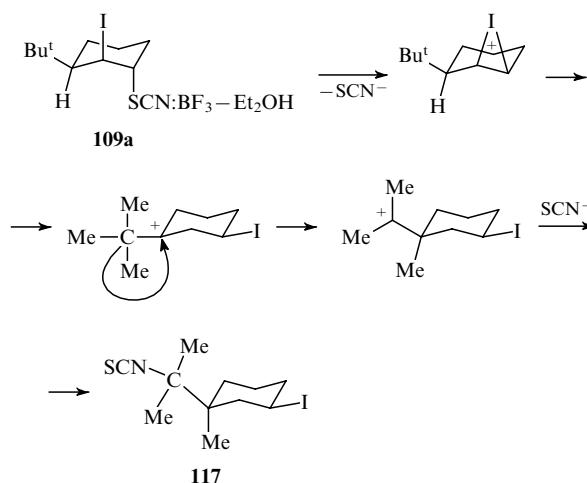
В реакции стирола **8с** наибольший выход (72%) 2-иод-1-фенилэтилтиоцианата (**114**) получен при использовании системы KSCN–ICl в смеси хлороформа с сульфоланом (1:9) при 0–3°C. В других условиях селективность резко падает и кроме аддукта **114** образуются 2-иод-2-фенилэтилтиоцианат (**115**), 2-иод-1-фенилэтилтиоцианат (**116**) и продукты **9с** и **10с**. Обработка иодтиоцианата **114** эфиром трехфтористого бора в хлороформе дает с выходом 89% иодизотиоцианат **116**.



Реакция β-метилстирола с системой TlSCN–I₂ в присутствии эфира трехфтористого бора наиболее селективно протекает в CHCl₃. В этом случае выделено 74% 2-иод-1-фенилпропилтиоцианата и 15% продукта **89**.

Таким образом, одним из способов селективного получения иодизотиоцианатов в цитируемых выше работах^{75, 76} явилось проведение реакции в присутствии эфира BF₃. Его добавка способствует изомеризации иодтиоцианатов в иод-

изотиоцианаты. Однако этот метод не всегда дает положительные результаты. Например, при такой обработке тиоцианата **109a** вместо ожидаемого изотиоцианата **109b** получено соединение **117** (26%), образование которого авторы⁶ объясняют миграцией метильной группы в промежуточно образующемся карбокатионе.

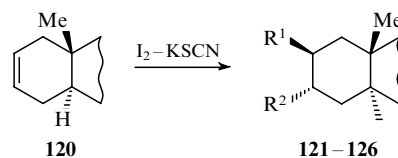


При проведении реакции в смеси хлороформа с сульфоланом (1:9) с использованием системы ICl–KSCN аддукт **109b** (выход 51%) образуется вместе с небольшим количеством (3%) продукта **117**. Проведение реакции в других условиях не привело к увеличению селективности процесса.

С целью селективного иодизотиоцианирования α-метилстирола реакцию проводят либо в смеси хлороформа с водой (10:1) в присутствии межфазного катализатора Adogen 464 с использованием системы KSCN–I₂, либо в сульфолане с применением системы TlSCN–I₂ с добавкой эфира трехфтористого бора. В этих случаях с выходами 71 и 76% соответственно образуется 1-иод-2-фенилпропан-2-илизотиоцианат.⁷⁶

Иодизотиоцианирование индена **36** в сульфолане приводит к *транс*-2-иодиндан-3-илизотиоцианату (**118**) и *транс*-2-иодиндан-3-илтиоцианату (**119**). После двухчасового выдерживания реакционной смеси соединения **118** и **119** выделены с выходами 43 и 26% соответственно, а после 23 ч образуется преимущественно аддукт **118** (88%).⁷⁶ При проведении реакции в других условиях образуется более сложный набор продуктов.

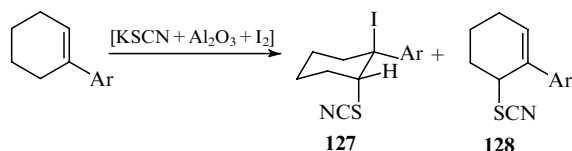
5α-2-Андростен (**120**) очень медленно реагирует с рассмотренными выше системами. Небольшая конверсия этого стероида наблюдалась при обработке его I₂–KSCN в хлороформе в присутствии межфазного катализатора. Через 92 ч проведения процесса из реакционной смеси была выделена смесь продуктов: 3α-иод-2β-изотиоцианато- (**121**) и 2β-иод-3α-изотиоцианато-5α-андростаны (**122**) в соотношении 7:1 (общий выход 23%); 3α-иод-2β-тиоцианато- (**123**) и 2β-иод-3α-тиоцианато-5α-андростаны (**124**) в соотношении 5:1 (общий выход 34%), а также 3α-иод-2β-хлор- (**125**) и 2β-иод-3α-хлор-5α-андростаны (**126**) в соотношении 2.4:1 (общий выход 2%).⁷⁶



Продукт	121	122	123	124	125	126
R ¹	NCS	I	SCN	I	Cl	I
R ²	I	NCS	I	SCN	I	Cl

Было исследовано⁷ влияние иона металла в системе иод–тиоцианат металла на ход реакции с алкенами. При реакции этой системы с циклогексеном наибольший выход (88%) продуктов **112** и **113** и высокая селективность процесса (**113**:**112** = 91:9) наблюдается, если компонентом системы является $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. При использовании TlSCN и AgSCN общий выход и селективность резко снижаются. В присутствии солей $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ и $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ реакция не идет. Наибольшая селективность при получении аддукта **112** достигнута при применении KSCN (соотношение соединений **113**:**112** = 3:97, общий выход 78%). Аналогичные результаты получены для цикlopентена, циклогептена и *транс*-гекс-3-ена. При использовании $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ с выходами 65–70% образуются соответствующие иодизотиоцианаты, а при использовании KSCN — в основном иодтиоцианаты (60–70%). Полагают,⁷ что реакция между алкеном и ISCN протекает с образованием иодниевго иона, который, реагируя с комплексным ионом $\text{I}(\text{SCN})_2^-$, дает иодизотиоцианаты, а при взаимодействии с $-\text{SCN}$ — иодтиоцианаты.

Осуществлен⁷⁷ региоселективный синтез 2*e*-арил-2*a*-иодциклогексил-1*a*-тиоцианатов (**127**) реакцией 1-арилциклогексенов со сложной системой $\text{KSCN} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{I}_2$ в хлороформе. Выход тиоцианатов **127** составляет ~40%. Кроме тиоцианатов **127** с выходом ~60% получены 2-арил-2-циклогексенилтиоцианаты (**128**). Образование последних авторы объясняют элиминированием молекулы HI из аддуктов **127**.



$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 3,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, 4\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$.

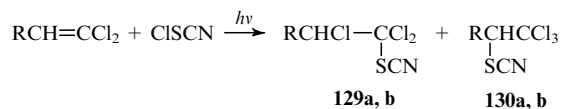
III. Гомолитические реакции родана и галогенроданов с алкенами

Гомолитические реакции родана и галогенроданов инициируются ультрафиолетовым светом. В этих условиях родан и его галогенпроизводные проявляют высокую реакционную способность в реакциях присоединения. Так, ClSCN реагирует при УФ-облучении с винилхлоридом, 1,1-дихлорэтиленом, *цис*- и *транс*-1,2-дихлорэтиленами и другими соединениями аналогичного типа, с которыми в отсутствие УФ-облучения реакция не идет.⁷⁸ Выходы продуктов реакции зависят от растворителя и интенсивности облучения. Например, при взаимодействии ClSCN с *цис*- и *транс*-1,2-дихлорэтиленами наибольший выход 1,2,2-трихлорэтилтиоцианата (60%) получен в уксусной кислоте в атмосфере азота, расстояние от источника освещения до реактора — 1 см, продолжительность опыта — 1 ч. Тетрахлорэтилен в этих же условиях более инертен; спустя 12 ч выход 1,1,2,2,2-пентахлорэтилтиоцианата составляет всего 11%.

Тетрафенилэтилен и *транс*-этилен-1,2-дителиоцианат оказались в этих условиях нереакционноспособными, причем последний превращается в равновесную смесь *цис*- и *транс*-изомеров.

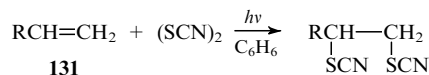
Реакция ClSCN с винилбромидом приводит к смеси 1-бром-2-хлор- и 2-бром-2-хлорэтилтиоцианатов с выходами 61 и 9% соответственно.

Региоизомерные продукты образуются также в реакциях ClSCN с 1,1-дихлор- и трихлорэтиленами. 1,1-Дихлорэтилен превращается при этом в смесь аддуктов **129a** (55%) и **130a** (4%), а трихлорэтилен образует продукты **129b** и **130b** с выходами 52 и 6% соответственно.

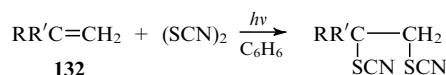


$\text{R} = \text{H} \text{ (a)}, \text{Cl} \text{ (b)}$.

Проведено сравнение результатов реакций родана с алифатическими и алициклическими алкенами в гомолитических⁷⁹ и гетеролитических условиях.⁴⁰ В радикальной реакции при меньших временах ее проведения выходы продуктов выше. Со многими алкенами реакция полностью селективна. Так, в реакциях алкенов **131** и **132** образуются только α, β -дителиоцианаты с выходами 70–98%.⁷⁹



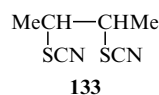
$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Bu}, \text{Bu}^t, \text{Me}(\text{CH}_2)_7, \text{Me}(\text{CH}_2)_{17}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{Ph}$.



$\text{R} = \text{R}' = \text{Me}; \text{R} = \text{R}' = \text{Et}; \text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{Me}$.

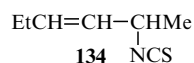
Реакция родана с 3-метилбут-1-еном менее селективна. Кроме 3-метилбутан-1,2-диилдителиоцианата (63%) образуются неопределенные соединения: 2-метилбут-3-ен-2-илизотиоцианат и 3-метилбут-2-енилизотиоцианат.

Стереохимия радикальной реакции, как и следовало ожидать, отличается от стереохимии гетеролитической реакции. *транс*- β -Метилстирол реагирует с $(\text{SCN})_2$ с образованием аддуктов **89**, имеющих *трео*- и *эритро*-конфигурацию, с выходами 14 и 80% соответственно. Нестереоселективной является реакция с *цис*- и *транс*-бут-2-енами. С обоими изомерами образуется смесь ($\pm$)- и *мезо*-диастереомерных аддуктов **133**, выходы которых составляют 37 и 57% для *цис*-алкена и 39 и 60% для *транс*-алкена.



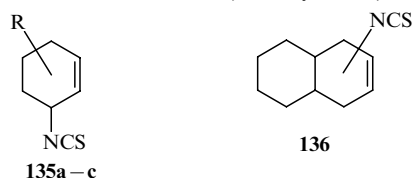
Реакция родана с *цис*- и *транс*-стильбенами, продукты которой будут рассмотрены ниже, также нестереоселективна.

Более сложно протекает реакция с *цис*- и *транс*-гекс-3-енами. Кроме аддукта **19** (21%), в виде смеси ($\pm$)- и *мезо*-диастереомеров образуется (*E*)-гекс-3-ен-2-илизотиоцианат (**134**, 48%).⁷⁹ В работе⁴⁸ для этой реакции установлено несколько иное соотношение продуктов. При тиоцианировании *цис*-алкена соединения **134** и **19** выделены с выходами 45 и 39%, а при тиоцианировании *транс*-алкена — с выходами 60 и 33%. Кроме того, в незначительных количествах (6.5 и 14.5% соответственно для *транс*- и *цис*-гекс-3-енов) выделены аддукты с изотиоцианогруппой.



Из реакции с *цис*- и *транс*-2,5-диметилгекс-3-енами выделены только продукты замещения водорода в аллильном положении: *транс*-2,5-диметилгекс-3-ен-2-илизотиоцианат и 2,5-диметилгекс-4-ен-3-илизотиоцианат с общим выходом ~29%.⁷⁹

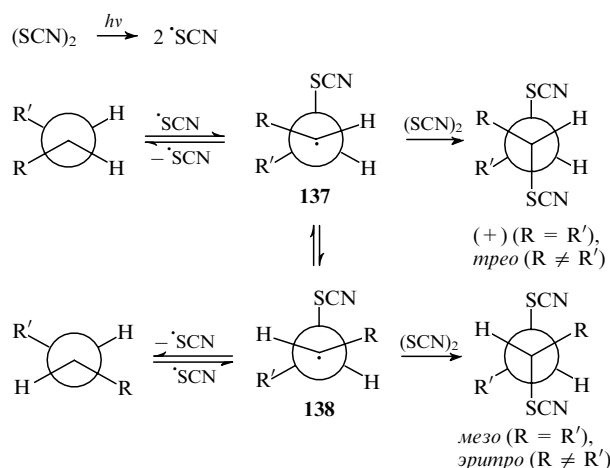
Непредельные соединения типа **135a–c** образуются в качестве основных продуктов в реакциях $(\text{SCN})_2$ с циклогексеном, 4-метил- и 4-*трет*-бутилциклогексенами (выход 40–50%).⁷⁹ Соединения **135b,c** получены в виде смеси изомеров, и структура их строго не установлена.⁷⁹ Аналогично протекает реакция с *транс*- Δ^2 -окталином **29**. В этом случае получена смесь изомерных соединений типа **136** (структура не установлена, выход 45%) и аддукт **30** (40%).



R = H (**a**), Me (**b**), Bu^t (**c**).

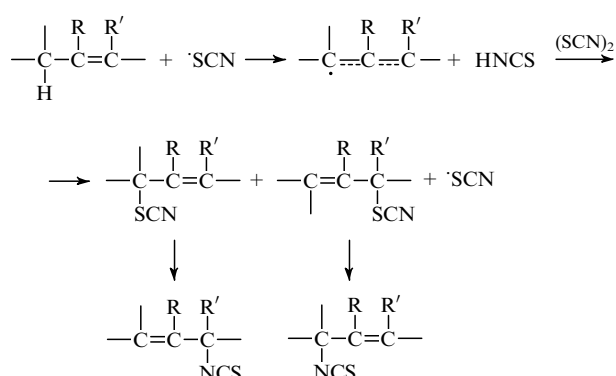
Реакции сильно замедляются в присутствии кислорода и других ингибиторов радикальных процессов. С учетом стереохимических данных авторы⁷⁹ предлагают механизм, представленный на схеме 1.

Схема 1

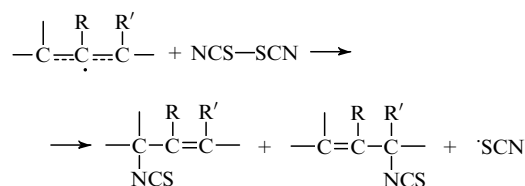


Аллильные изотиоцианаты, вероятно, образуются по схеме 2.⁷⁹ Первичными продуктами реакции являются аллильные тиоцианаты, которые быстро изомеризуются в термодинамически более стабильные изотиоцианаты.

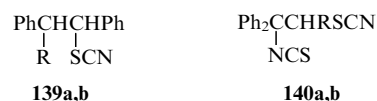
Схема 2



В качестве альтернативной предлагается⁷⁹ схема, согласно которой аллильные изотиоцианаты образуются непосредственно в результате реакции аллильного радикала со стерически более доступным атомом азота родана.



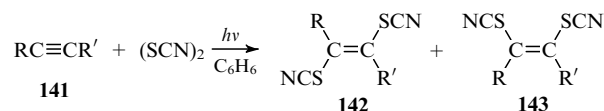
При увеличении числа метильных групп при атоме углерода двойной связи увеличивается время реакции. При этом в реакционной смеси значительно возрастает доля аддуктов типа **6**.⁸⁰ Эта тенденция сохраняется и для алкенов с фенильными заместителями. Например, в реакции *транс*- и *цис*-1,2-дифенилэтиленов продукты с изотиоцианатной группой образуются с выходом 16–18% в виде смеси *эритро*- и *трео*-1,2-дифенил-2-изотиоцианатоэтилтиоцианатов (**139a**). Главным же направлением реакции является образование 1,2-дифенилэтан-1,2-диилдитиоцианатов (**139b**) (смесь (±)- и *мезо*-форм), выход которых составляет 73%. При взаимодействии $(\text{SCN})_2$ с 1,1-дифенилэтиленом и трифенилэтиленом получены соответственно 2,2-дифенил- (**140a**) и 1,2,2-трифенил-2-изотиоцианатоэтилтиоцианаты (**140b**);⁸⁰ α,β-дитиоцианаты в реакционной смеси не обнаружены.



R = NCS (**a**), SCN (**b**). R = H (**a**) (54%), Ph (**b**) (11%).

Как видно из приведенных данных, при увеличении числа фенильных групп при атоме углерода двойной связи не только изменяется селективность реакции, но и снижается выход продуктов. Возрастание количеств аддуктов типа **6** по мере увеличения числа заместителей при двойной связи алкена авторы⁸⁰ объясняют пространственными эффектами в реакции радикалов **137** и **138** с роданом (схема 1). С ростом стерических препятствий со стороны заместителей в радикалах **137**, **138** доминирующей становится стерически более благоприятная реакция этих радикалов с атомом азота реагента, ведущая к образованию аддуктов типа **6**.

В условиях гомолитической реакции родан достаточно легко взаимодействует с алкинами, с которыми он не реагирует по гетеролитическому механизму. Так, в реакции алкинов **141** с эквимольным количеством $(\text{SCN})_2$ образуются *транс*- (**142**) и *цис*-1-R-2-R'-этен-1,2-диилдитиоцианаты (**143**) с общим выходом ~90%. Основными продуктами реакции являются *транс*-изомеры (**142**:**143** ~ 95:5). Реакция заканчивается в течение ~1 ч. Более длительное выдерживание реакционной смеси с избытком дитиоцианата приводит к снижению избирательности процесса.⁸¹

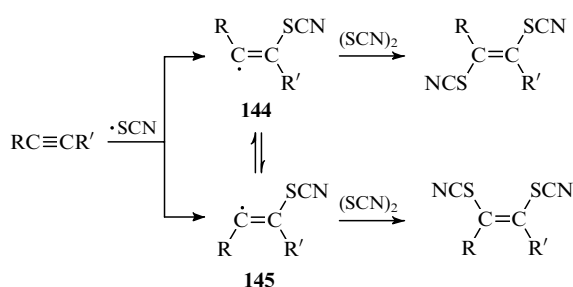


R = H; R' = H, Bu, Bu^t, Ph;

R = Me, R' = Ph; R = R' = Et, Ph.

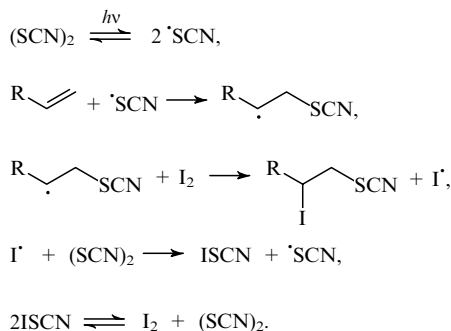
Авторы⁸¹ полагают, что реакция идет по радикально-цепному механизму, согласно которому генерируемый фотохимически тиоцианатный радикал атакует алкин, давая тиоцианатовинильные радикалы **144** и **145**. По-видимому, при взаимодействии радикала **144** с роданом стерическое и дипольное отталкивание между группами SCN реагирующих соединений существенно меньше, чем в реакции $(\text{SCN})_2$ с радикалом **145**, что и обуславливает преимущественное образование *транс*-изомеров (схема 3).

Схема 3



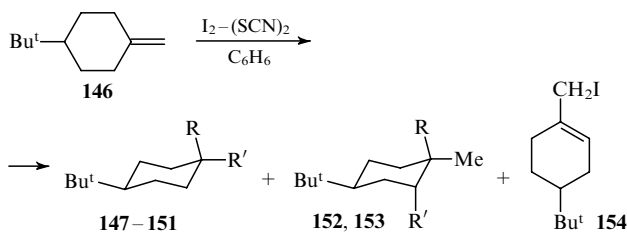
Выше отмечались некоторые особенности радикальных реакций хлорродана с алкенами. Они присущи и системе $I_2-(SCN)_2$. В ряде случаев гомолитическая реакция проходит более избирательно с образованием вицинальных иодтиоцианатов. Так, в реакции с 4-метилпент-1-еном выход аддукта **94** составляет 80%.⁷³ В аналогичной реакции с окт-1-еном образуется иодтиоцианат **98** (87%) и небольшое количество (8%) продуктов **100** и **101**. 3,3-Диметилбут-1-ен реагирует с образованием аддукта **102** (76%).⁷³ Предполагается,⁷³ что реакция протекает по схеме 4.

Схема 4



Однако такой путь гомолитической реакции не может быть общим. Например, в реакции с циклогексеном выход иодтиоцианата **113** несколько выше выхода иодтиоцианата **112** как в темноте, так и при облучении. Преимущественное (60%) образование иодтиоцианатов **90** наблюдается также в реакции *транс*- и *цис*-гекс-3-енов.⁷³ При освещении выход продуктов тиоцианирования алкена **120** в бензоле меньше (54%), чем в темновых условиях (78%), однако доля иодтиоцианатов **123**, **124** при этом возрастает (37%). В темноте выход иодтиоцианата **121** составляет 68%.⁷³

В реакции 1-метил-4-*трет*-бутилциклогексана (**146**) с системой $I_2-(SCN)_2$ была получена сложная смесь продуктов, соотношение которых не сильно изменяется при проведении реакции в темноте или при облучении. Однако общий выход во втором случае выше.⁷³ В качестве основных продуктов (48–63%) выделена смесь аддуктов **147–149**.



Соединение	R	R'	Соединение	R	R'
147	CH ₂ NCS	I	151	I	CH ₂ I
148	CH ₂ I	NCS	152	NCS	I
149	NCS	CH ₂ I	153	I	NCS
150	I	CH ₂ I			

Соединения **147–151** образуются в результате присоединения по экзоциклической двойной связи алкена **146**, а соединения **152** и **153** являются продуктами реакции 1-метил-4-*трет*-бутилциклогексена (**155**). Последний получается в результате изомеризации алкена **146**. Этот вывод подтверждается тем фактом, что из реакционной смеси алкена **155** с тем же реагентом в бензоле соединения **152** и **153** были выделены с выходом 78% (соотношение 1.8 : 1).

IV. Заключение

Рассмотренные выше данные позволяют выявить основные закономерности реакции родана и его галогенпроизводных с непредельными соединениями и найти ее отличия от реакций присоединения других электрофильных реагентов.

В настоящее время основное внимание исследователей уделяется практическим аспектам этих реакций, в частности использованию образующихся продуктов присоединения в синтезе гетероциклических соединений. На основе продуктов реакции тиоцианирования алкенов разработаны простые и эффективные методы получения иминодитиолановых солей,⁸ эписульфидов,^{9,11} тиазолинов,^{6,7,12–14} тиазолидинонов¹² и тиазолидинтионов.^{10–14} Дальнейшие исследования в этом направлении могут привести к созданию нового направления в области синтеза гетероциклических соединений, содержащих несколько гетероатомов.

Литература

1. Ю.Н.Поливин, Р.А.Караханов, В.И.Келарев, М.А.Силин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **36**, 3 (1993)
2. F.D.Toste, F.La Ronde, W.Still. *Tetrahedron*, **36**, 2949 (1995)
3. А.В.Перетокин, Е.А.Рыжкова, И.П.Бойко, Б.В.Унковский. *Химия гетероцикл. соединений*, 850 (1996)
4. J.-J.Bose, C.Jarry, J.Ouhabi, M.Laguerre, A.Carpy. *Can. J. Chem.*, **74**, 1341 (1996)
5. Н.А.Недоля, Л.Брандсма, Б.Л.Трофимов. *Химия гетероцикл. соединений*, 917 (1996)
6. R.C.Cambie, D.Chambers, P.S.Rutledge, P.D.Woodgate, S.D.Woodgate. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 33 (1981)
7. N.Watanabe, S.Uemura, M.Okano. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2458 (1983)
8. R.J.Maxwell, L.S.Silbert. *J. Org. Chem.*, **42**, 1515 (1977)
9. M.Sander. *Chem. Rev.*, **66**, 297 (1966)
10. R.J.Maxwell, G.G.Moore, L.S.Silbert. *J. Org. Chem.*, **42**, 1517 (1977)
11. J.C.Hinshaw. *Tetrahedron Lett.*, 3567 (1972)
12. R.C.Cambie, Ho H.Lee, P.S.Rutledge, P.D.Woodgate. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 765 (1979)
13. R.C.Cambie, D.Chambers, P.S.Rutledge, P.D.Woodgate. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 40 (1981)
14. R.C.Cambie, G.D.Mayer, P.S.Rutledge, P.D.Woodgate. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 52 (1981)
15. P.J.Delaquis, G.Mazza. *Food Technol.*, **49**, 73; 79; 81; 83 (1995); *Chem. Absrt.*, **124**, 85102 (1996)
16. A.R.Misra, L.S.Yadav, H.Singh, J.P.Misra. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1082 (1990)
17. H.Sladowska, A.Bartoszek-Malik, T.Zawisza. *Il. Farmaco*, **45**, 111 (1990)
18. Пат. 147527 Польша; *РЖХим.*, 14 Н 230П (1990)
19. В.Р.Горшун, М.Г.Каплун, Н.Д.Кушеч, О.И.Сыротинский. *Phys. Status. Solidi A*, **116**, K129 (1989)
20. E.Reid. In *The Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*. Vol.6. Chem. Publ., New York, 1966. P.5
21. G.Haufe, M.Mühlsädt. *J. Prakt. Chem.*, **323**, 89 (1981)
22. E.E.Söderback. *Liebigs Ann. Chem.*, **419**, 217 (1919)
23. Н.Н.Мельникова, Н.Д.Сухарева. В кн. *Реакции и методы исследования органических соединений*. Т.8. Госхимиздат, Москва, 1959
24. Дж.Л.Вуд. В кн. *Органические реакции*. Т. 3. Изд-во иностр. лит., Москва, 1951. С.230
25. M.J.Nelson, A.D.Pullin. *J. Chem. Soc.*, 604 (1960)

26. C.Raby, J.Buxeraud, J.Claude. *Ann. Chim. (Paris)*, **1**, 65 (1976)
27. C.E.Vanderzee, A.S.Quist. *Inorg. Chem.*, **5**, 1238 (1966)
28. J.D.Cox, G.Pilcher. *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*. Academic Press, London, 1970
29. B.Ruscic, J.Berkowitz. *J. Chem. Phys.*, **101**, 7975 (1994)
30. D.C.Frost, C.Kirby, W.M.Lau, C.B.MacDonald, C.A.McDowell, N.P.C.Westwood. *Chem. Phys. Lett.*, **69**, 1 (1980)
31. H.P.Kaufman, J.Liepe. *Chem. Ber.*, **57**, 923 (1924)
32. R.G.R.Bacon, R.G.Gay. *J. Chem. Soc.*, 2428 (1961)
33. R.G.R.Bacon, R.S.Irwin. *J. Chem. Soc.*, 778 (1958)
34. R.J.Richards, D.R.Wellington, M.C.L.Gerry. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 915 (1980)
35. D.C.Frost, C.B.MacDonald, C.A.McDowell, N.P.C.Westwood. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4423 (1981)
36. R.G.Gay, R.Bonnet, D.Lanigan. *Chem. Ind.*, 1702 (1969)
37. R.G.Gay, I.Pearson. *Chem. Ind.*, 1255 (1967)
38. В.Р.Карташов, Н.Ф.Акимкина, Е.В.Скоробогатова, Н.Л.Санина. *Журн. орг. химии*, **15**, 545 (1979)
39. Е.В.Скоробогатова, Е.Ю.Грудзинская, П.С.Афанасьев, В.Р.Карташов, Н.С.Зефиров, Р.Кейпл. *Журн. орг. химии*, **23**, 2052 (1987)
40. R.Bonnet, R.G.Gay, D.Lanigan. *Tetrahedron*, **32**, 2439 (1976)
41. В.Р.Карташов, Н.Ф.Акимкина, Е.В.Скоробогатова, Н.Л.Санина. *Кинетика и катализ*, 785 (1978)
42. И.В.Бодриков, Т.С.Ганженко, Ф.М.Сокова, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **16**, 246 (1980)
43. А.Н.Пушин, С.Е.Ткаченко, И.В.Мартынов, Е.В.Скоробогатова, В.Р.Карташов, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **27**, 1473 (1991)
44. В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, Е.Ю.Грудзинская, Н.С.Зефиров, Р.Кейпл. *Журн. орг. химии*, **24**, 2473 (1988)
45. E.L.Wagner. *J. Chem. Phys.*, **43**, 2728 (1965)
46. М.А.Порай-Кошиц. *Журн. неорг. химии*, **9**, 2835 (1965)
47. *Реакционная способность и пути реакции*. (Под ред. Г.Клопмана). Мир, Москва, 1977
48. R.J.Maxwell, L.S.Silbert, J.R.Russell. *J. Org. Chem.*, **42**, 1510 (1977)
49. R.G.Pearson. *J. Chem. Educ.*, **45**, 581, 643 (1968)
50. R.G.Gay, I.Pearson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 281 (1973)
51. R.G.Gay, I.Pearson. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2310 (1976)
52. В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, П.С.Афанасьев, Н.Ф.Акимкина, Е.Ю.Грудзинская, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **22**, 531 (1986)
53. В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, Н.С.Зефиров. *Успехи химии*, **62**, 991 (1993)
54. R.C.Fahey. In *Topics in Stereochemistry. Vol.3*. Wiley-Interscience, New York, 1968. P.237.
55. F.Freeman. *Chem. Rev.*, **75**, 438 (1975)
56. G.H.Schmid, D.G.Garratt. In *The Chemistry of Double Bonded Functional Groups. Ch. 9*. (Ed. S.Patai). Wiley, New York, 1977. P.726
57. R.G.Gay, I.Pearson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1359 (1973)
58. И.В.Бодриков, З.С.Смолян. *Успехи химии*, **35**, 853 (1966)
59. В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, И.В.Бодриков. *Журн. орг. химии*, **9**, 535 (1973)
60. В.Р.Карташов, П.С.Афанасьев, Е.В.Скоробогатова, В.А.Чертков, Н.М.Сергеев. *Журн. орг. химии*, **27**, 340 (1991)
61. В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, И.В.Бодриков. *Журн. орг. химии*, **9**, 214 (1973)
62. В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, П.С.Афанасьев, В.А.Чертков, Н.М.Сергеев, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **28**, 2477 (1992)
63. Е.В.Скоробогатова, Н.Ф.Акимкина, В.Р.Карташов. *Журн. орг. химии*, **15**, 753 (1979)
64. Е.В.Скоробогатова, П.С.Афанасьев, В.Р.Карташов. *Журн. орг. химии*, **22**, 249 (1986)
65. П.С.Афанасьев. Дис. канд. хим. наук. ГПИ, Горький, 1986
66. M.J.S.Dewar, G.P.Ford. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 783 (1979)
67. В.Р.Карташов, И.В.Бодриков, Е.В.Скоробогатова, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **12**, 297 (1976)
68. W.A.Smit, R.Caple, I.P.Smoliakova. *Chem. Rev.*, **94**, 2359 (1994)
69. Е.В.Скоробогатова. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1991
70. F.Seel, E.Müller. *Chem. Ber.*, **88**, 1747 (1955)
71. M.C.Raby, J.Claude, M.J.Buxeraud. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, **115**, 153 (1976)
72. R.C.Cambie, D.S.Larsen, P.S.Rutledge, P.D.Woodgate. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 58 (1981)
73. R.C.Cambie, P.S.Rutledge, G.A.Strange, P.D.Woodgate. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 553 (1983)
74. R.J.Maxwell, L.S.Silbert. *Tetrahedron Lett.*, 4991 (1978)
75. P.D.Woodgate, Ho H.Lee, P.S.Rutledge, R.C.Cambie. *Tetrahedron Lett.*, 1531 (1976)
76. R.C.Cambie, Ho H.Lee, P.S.Rutledge, P.D.Woodgate. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 757 (1979)
77. S.Sivasubramanian, S.Aravind, S.Muthusubramanian. *Indian J. Chem.*, **29B**, 59 (1990)
78. R.G.Guy, I.Pearson. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 541 (1977)
79. R.G.Guy, J.J.Thompson. *Tetrahedron*, **34**, 541 (1978)
80. R.G.Guy, J.J.Thompson, T.J.White. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **44**, 33 (1989)
81. R.G.Gay, S.Cousins, D.M.Farmer, A.D.Henderson, C.L.Wilson. *Tetrahedron*, **36**, 1839 (1980)

REACTIONS OF THIOCYANOGEN AND THIOCYANOGEN HALIDES WITH UNSATURATED COMPOUNDS

E.V.Skorobogatova, V.R.Kartashov

Nizhnii Novgorod State Technical University

24, Ul. Minina, 603600 Nizhnii Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831)236-2311

Data on the reactions of thiocyanogen and thiocyanogen halides with unsaturated compounds are surveyed. Their kinetical, as well as stereo- and regio-chemical regularities are analysed.

Bibliography — 81 references.

Received 1th July 1997