

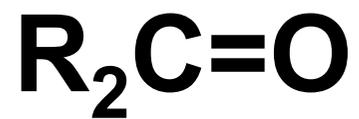
Сероорганические соединения. Лекция 3.



Сера является 10-м наиболее распространенным элементом во Вселенной.

Элемент библейских масштабов

«Он дождём обрушит на нечестивых западни, огонь и серу И палящий ветер — чашу, которую они выпьют». Псалом 11: 6



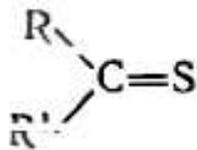
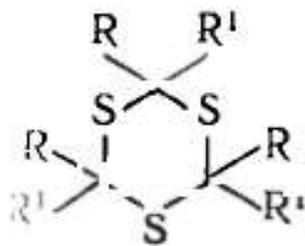
Тиокарбонильные
соединения



Сульфоксиды

Тиокарбонильные соединения

- Связь C=S менее прочна и более реакционноспособна по сравнению с C=O
- Больше стабилизирующее влияние соседних групп по сравнению с C=O
- d-Орбитали => реакции, которых нет для C=O

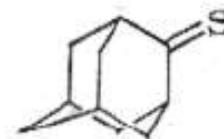
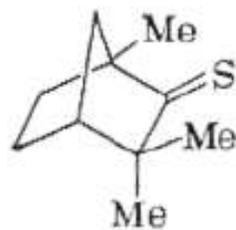
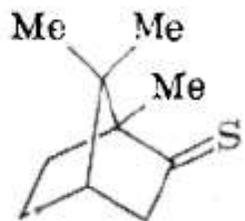


Мономеры неустойчивы!

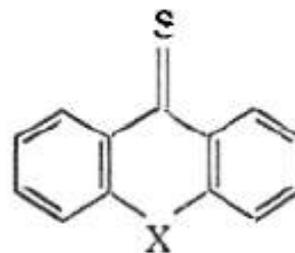
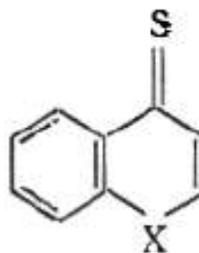
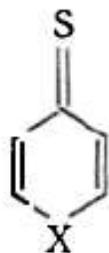
Стабильные тиокетоны

1. Ar-C(S)-Ar'

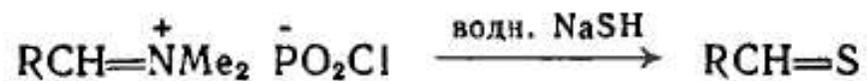
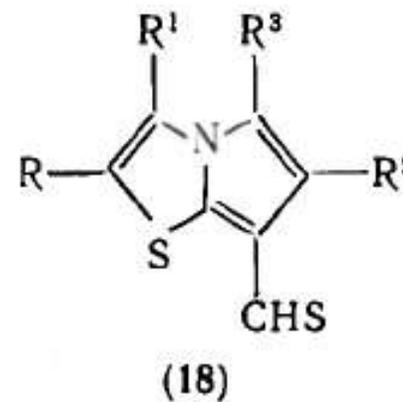
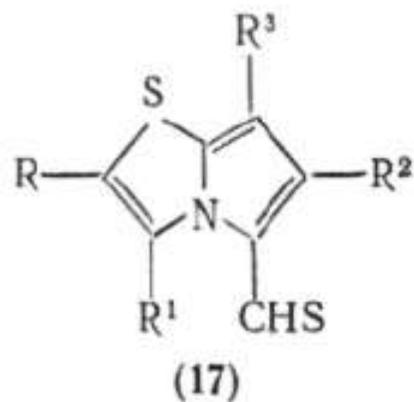
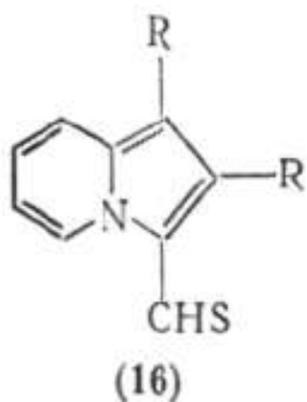
2. Каркасные



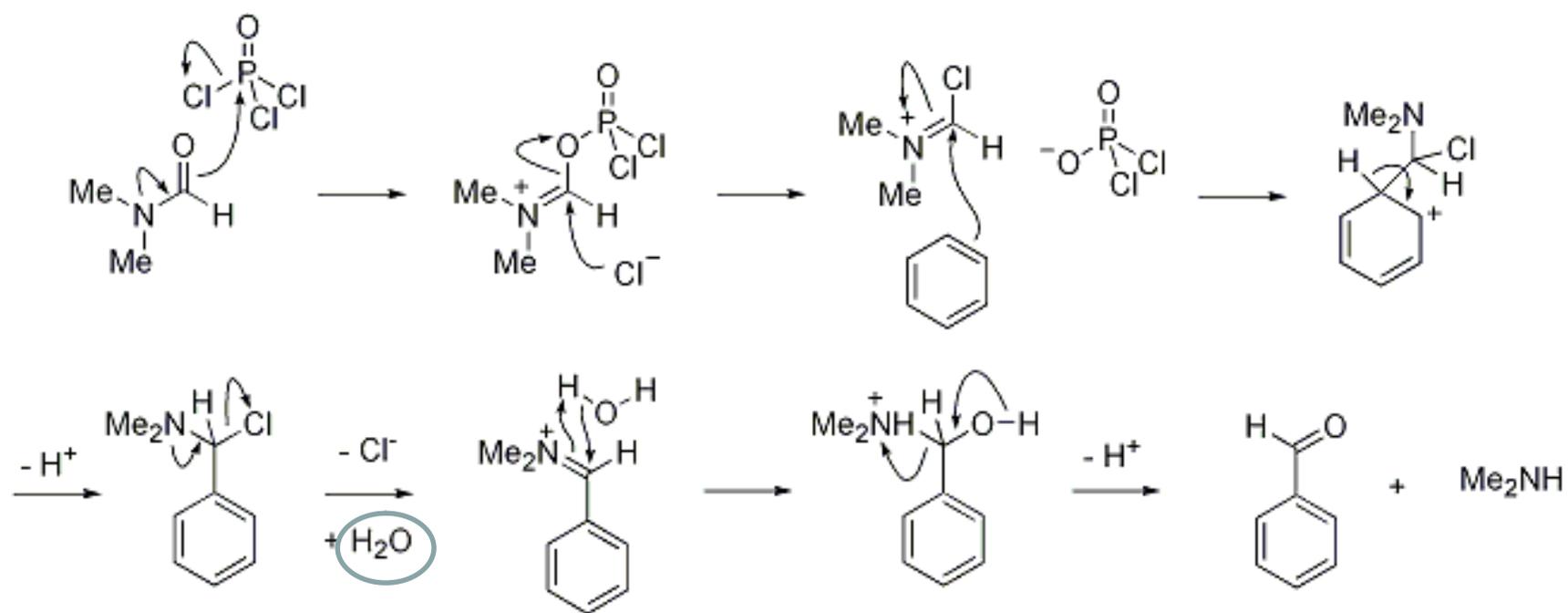
3. Гетероциклические ароматические



Редкие примеры стабильных тиоальдегидов

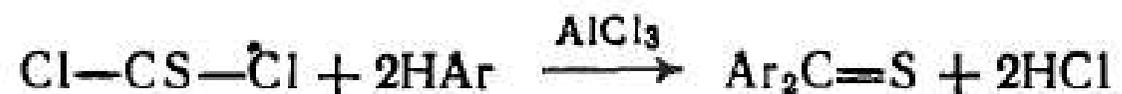


Механизм реакции Вильсмейера:



HS⁻
Более сильный нуклеофил!

Получение из тиофосгена по Фриделю-Крафтсу

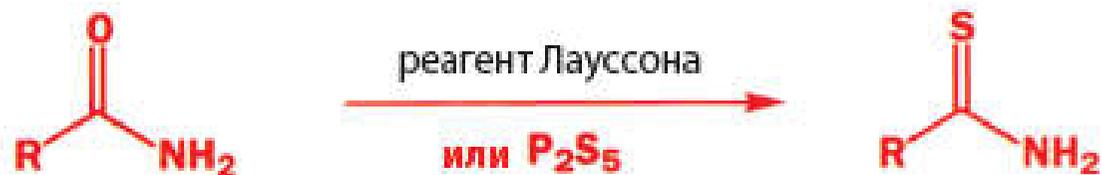


Получение C=S из C=O - также реакции S_N при sp²-C (P₂S₅, реактив Лауссона, H₂S/HCl)

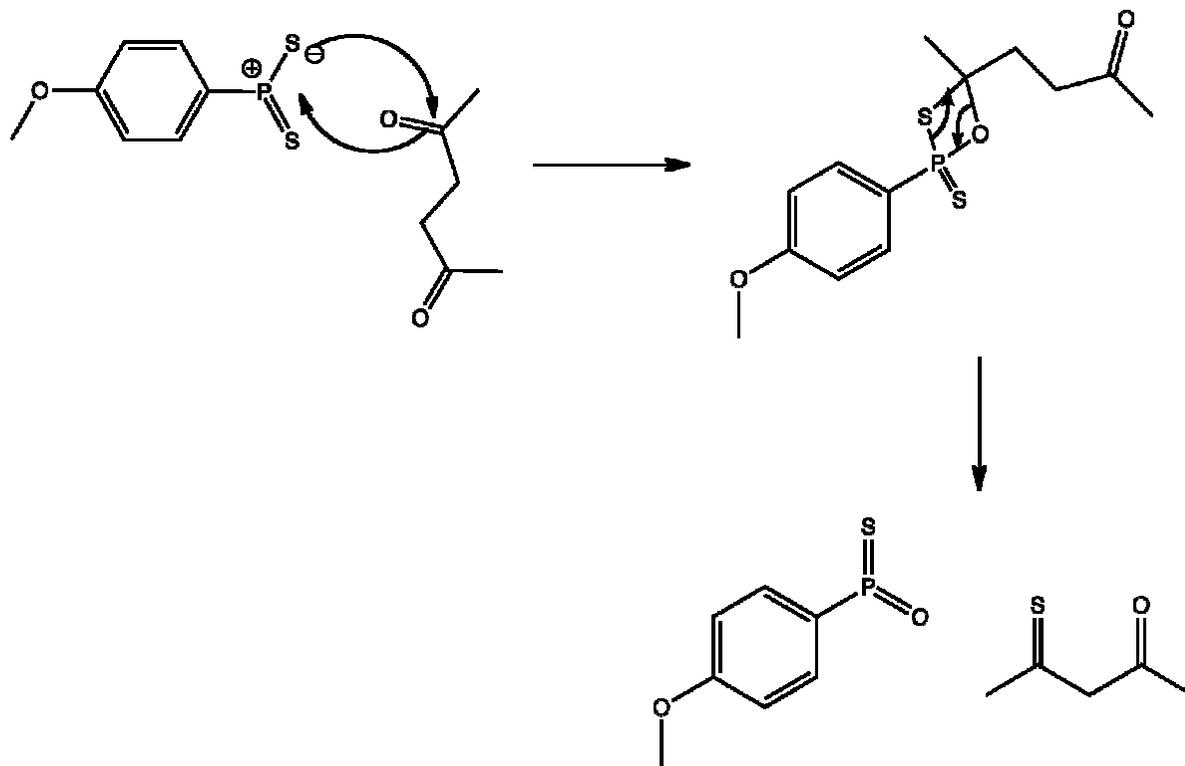
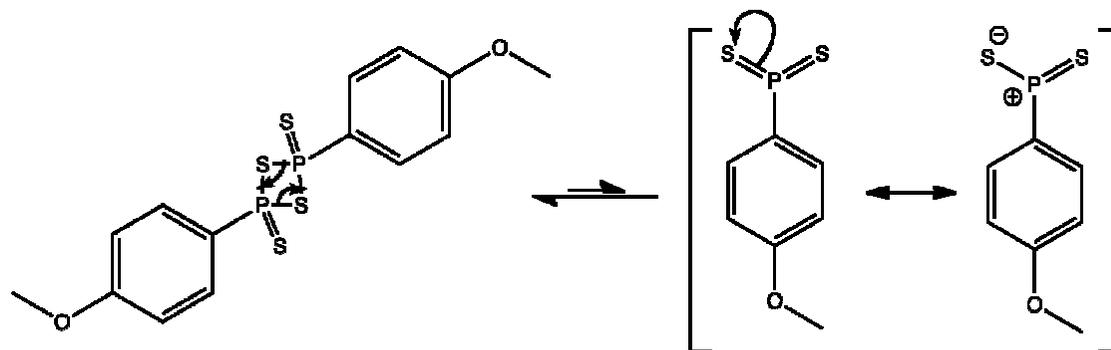
Lawesson reagent



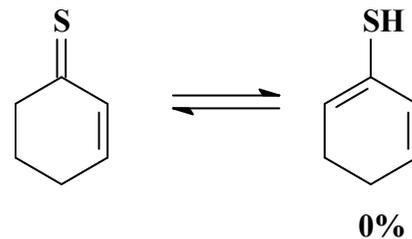
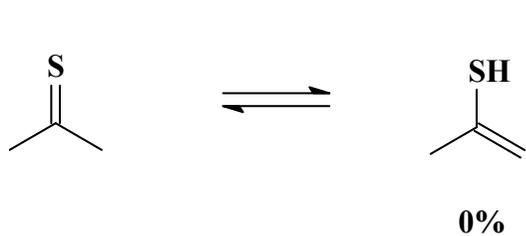
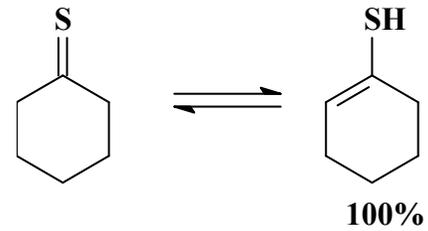
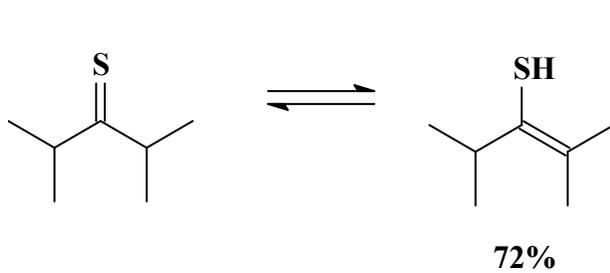
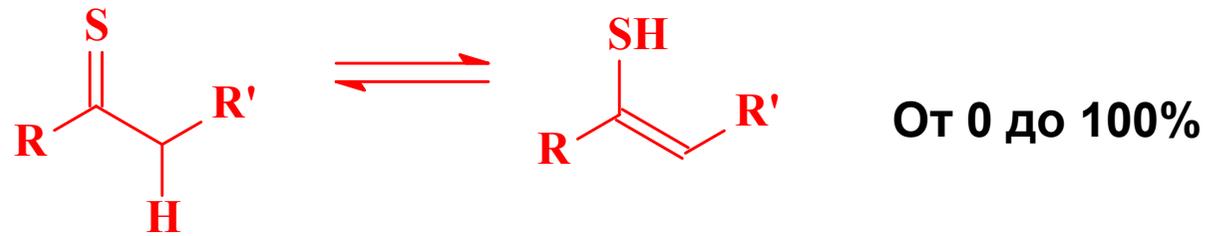
реагент Лауссона
2,4-бис(4-метоксифенил)-1,3-дитиа-
2,4-фосфетан-2,4-дисульфид



Механизм



Тиоксо-ентиольная таутомерия



Тиоксо-ентиольная таутомерия

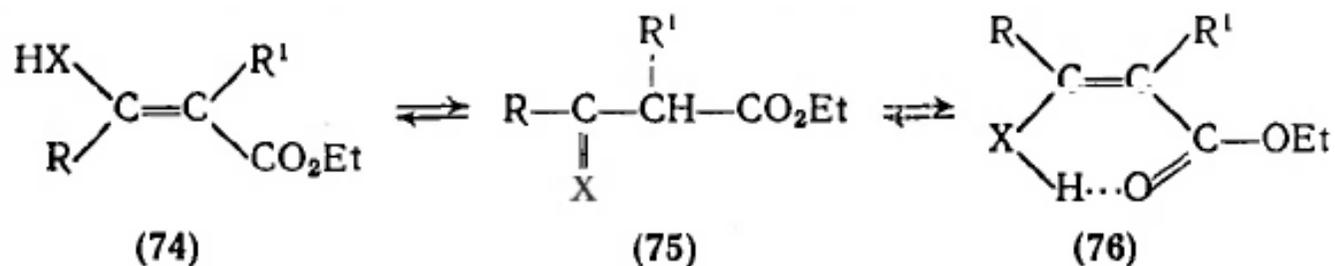
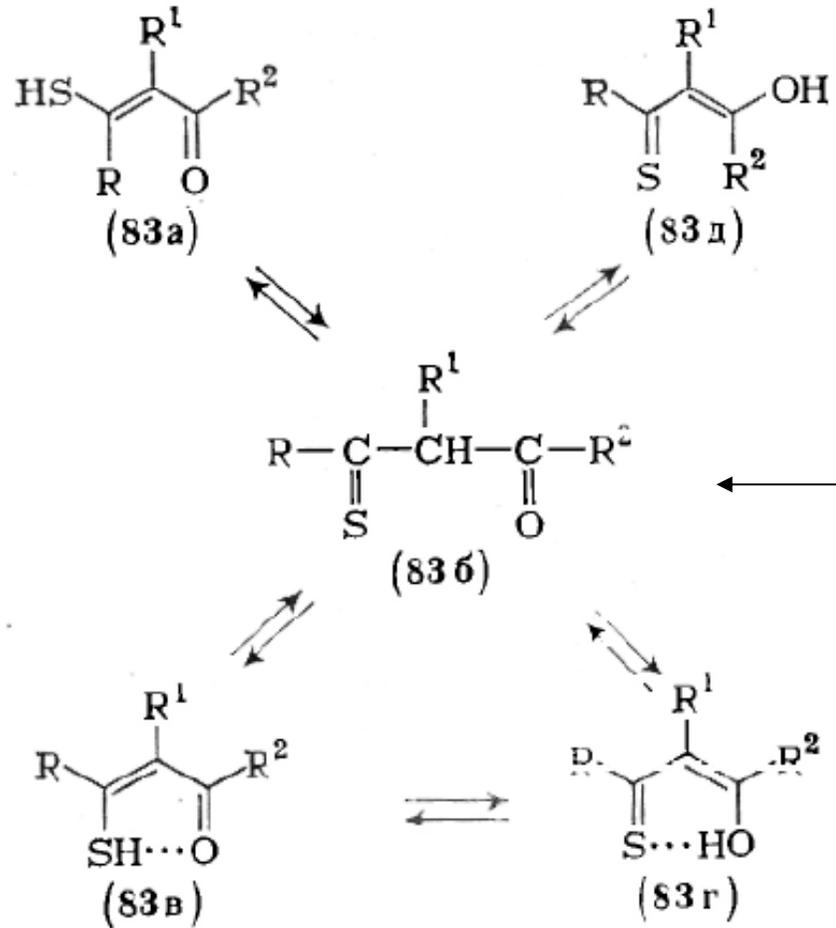


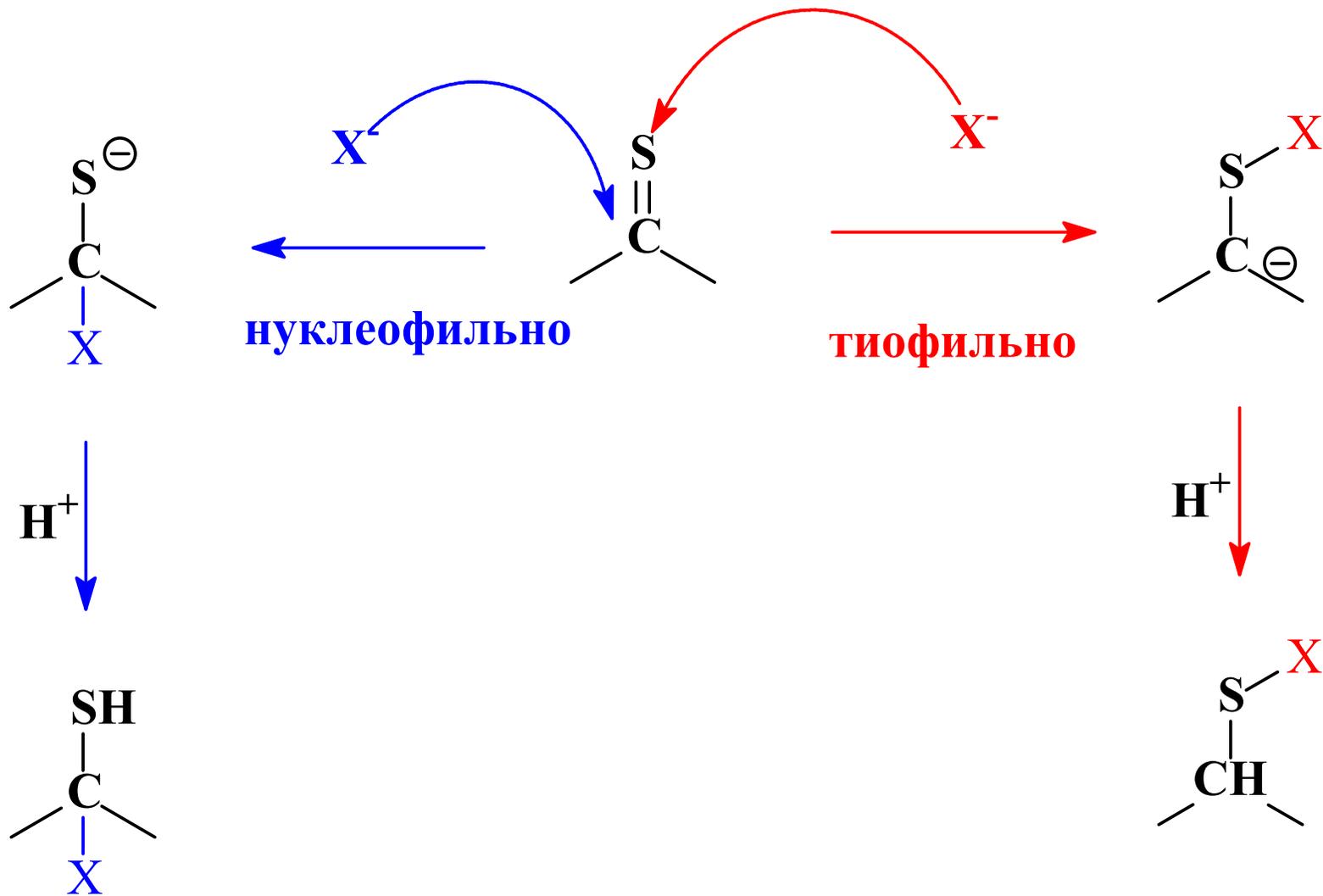
Таблица 11.22.3. Содержание таутомеров в равновесной смеси некоторых типичных β-тиоксоэфиров в четыреххлористом углероде при 38 °C^a

R	R ¹	(74) %	(75) %	(76) %	R	R ¹	(74) %	(75) %	(76) %
Me	H	4	—	96	Me	изо-Pr	—	96	4
Me	Me	48	—	52	Me	C ₈ H ₁₇	37	—	63
Me	Pr	49	—	51	Ph	Me	16	—	84

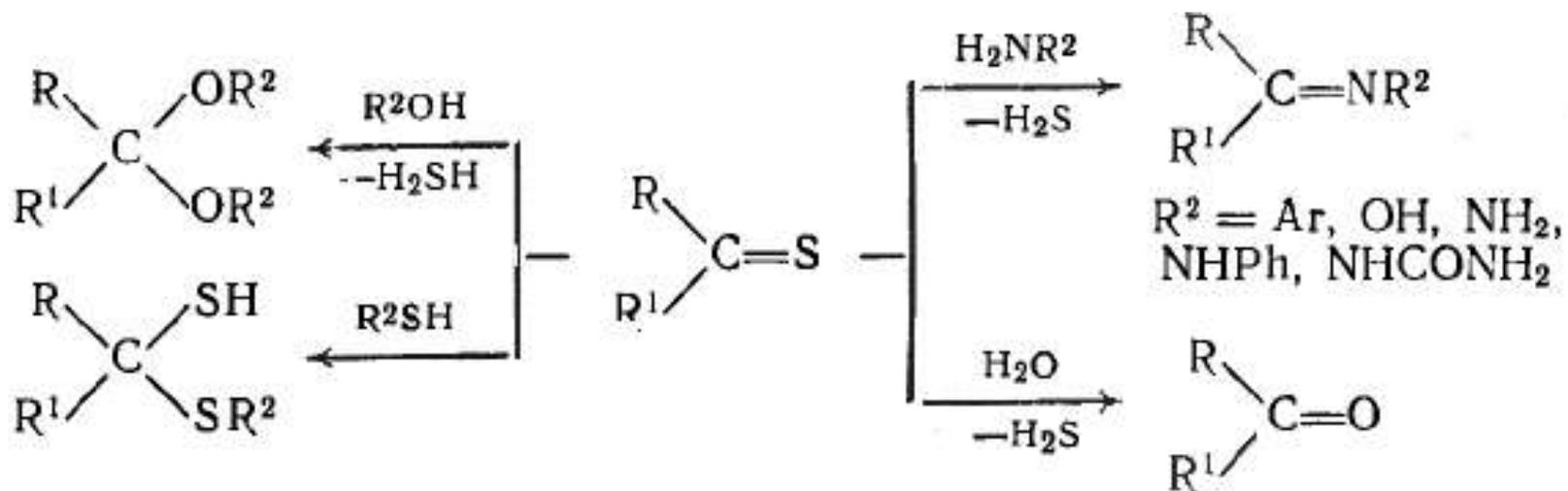
β -Тиоксокетоны



Реакции с нуклеофилами – 2 типа (нуклеофильно и тиофильно)

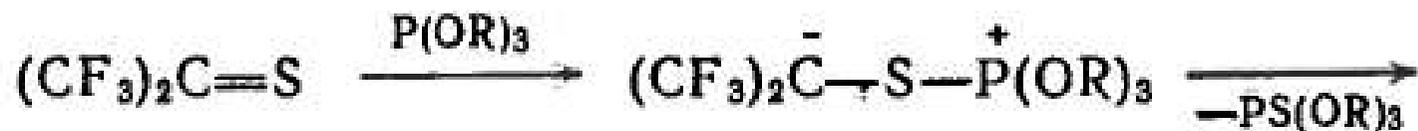
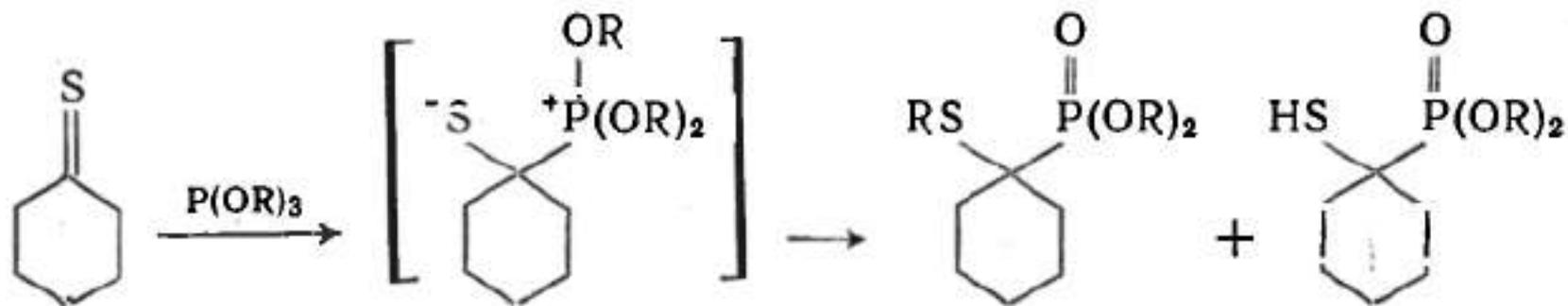


Реакции с нуклеофилами – «как C=O»

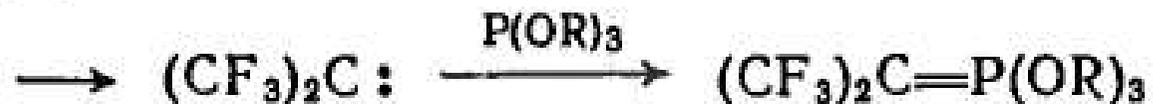


Легче, чем кетоны

Реакции с Р-нуклеофилами – «по-разному» (и нуклеофильно, и тиофильно)



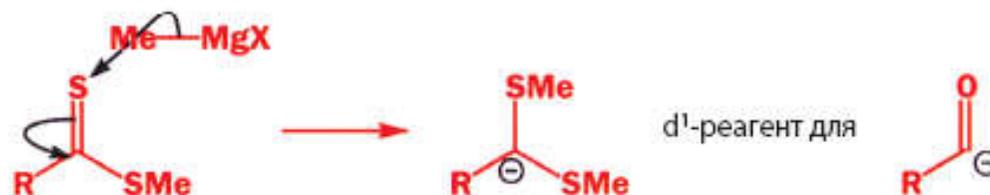
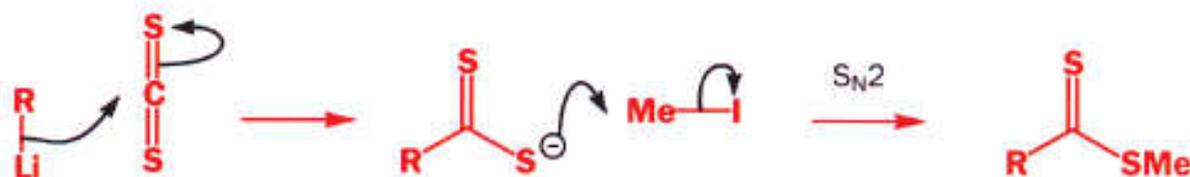
(53)



Тиокарбонильные соединения

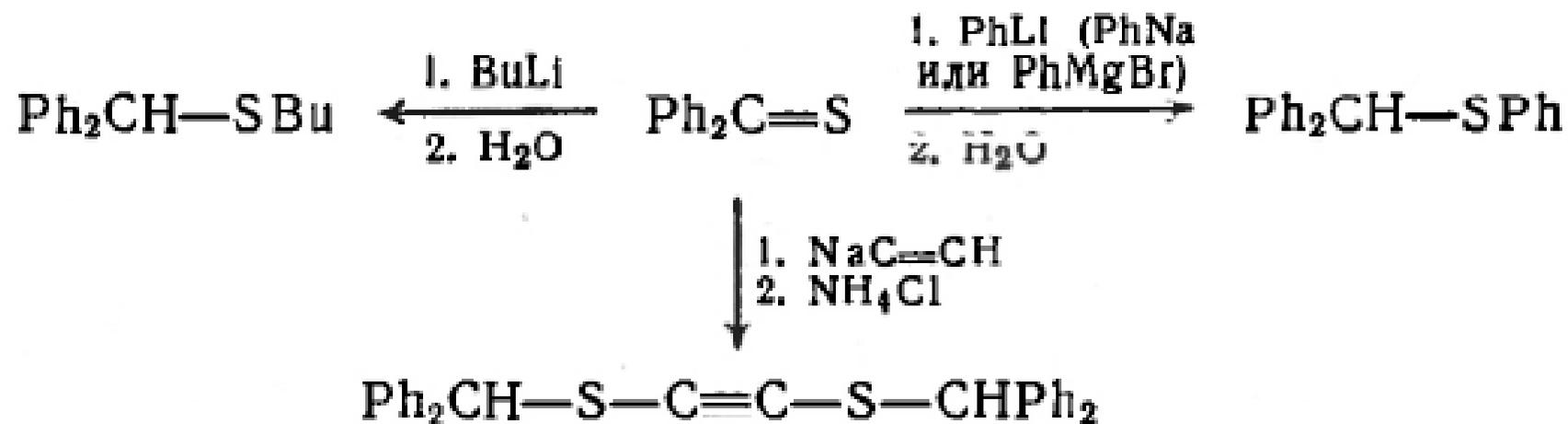
Тиоальдегиды и тиокетоны – неустойчивы!

Производные
тиокислот более
устойчивы!



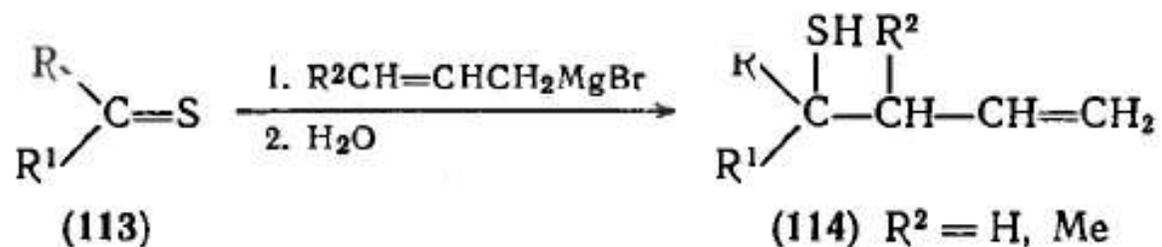
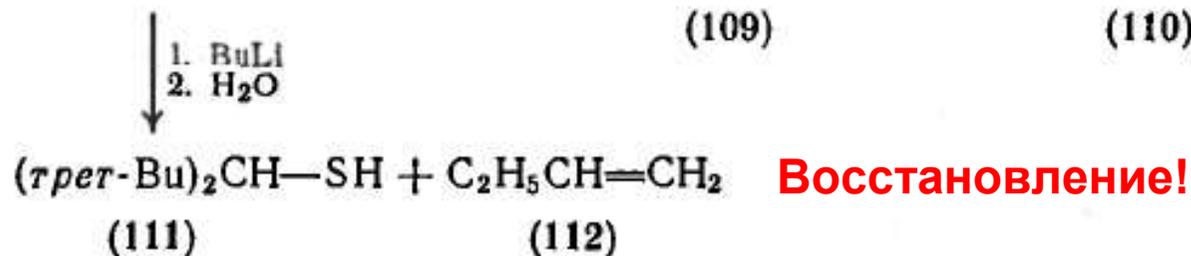
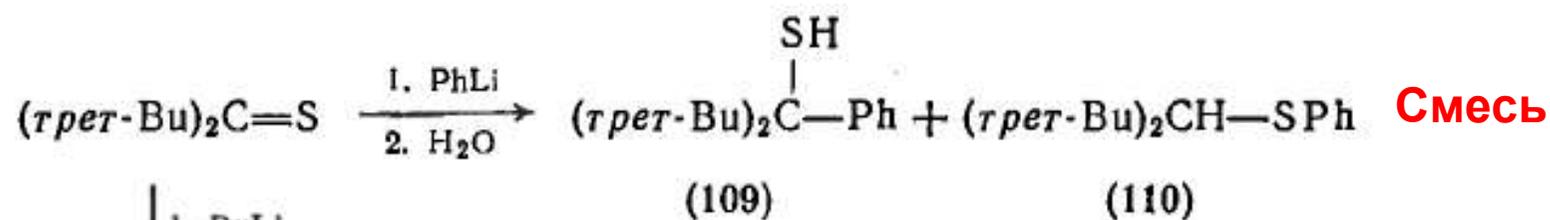
Нуклеофильное присоединения литйорганики к тиокарбонильным соединениям не имеет большого практического значения

Реакции с металлоорганическими соединениями могут быть тиофильными



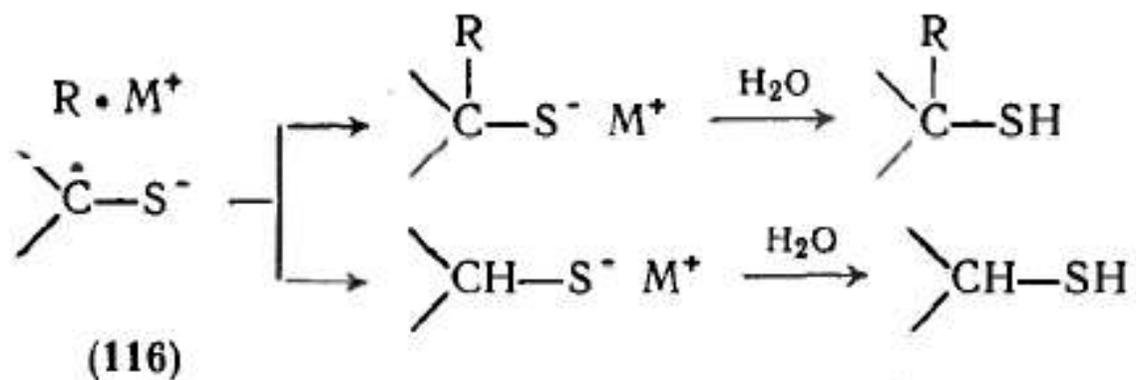
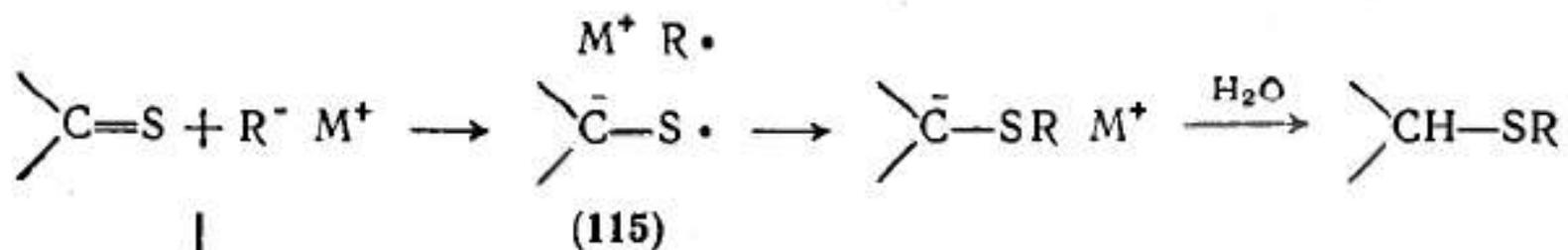
Тиофильное присоединение преобладает для тиокетонов, у которых R и R' являются акцепторными группами

Но не всегда!



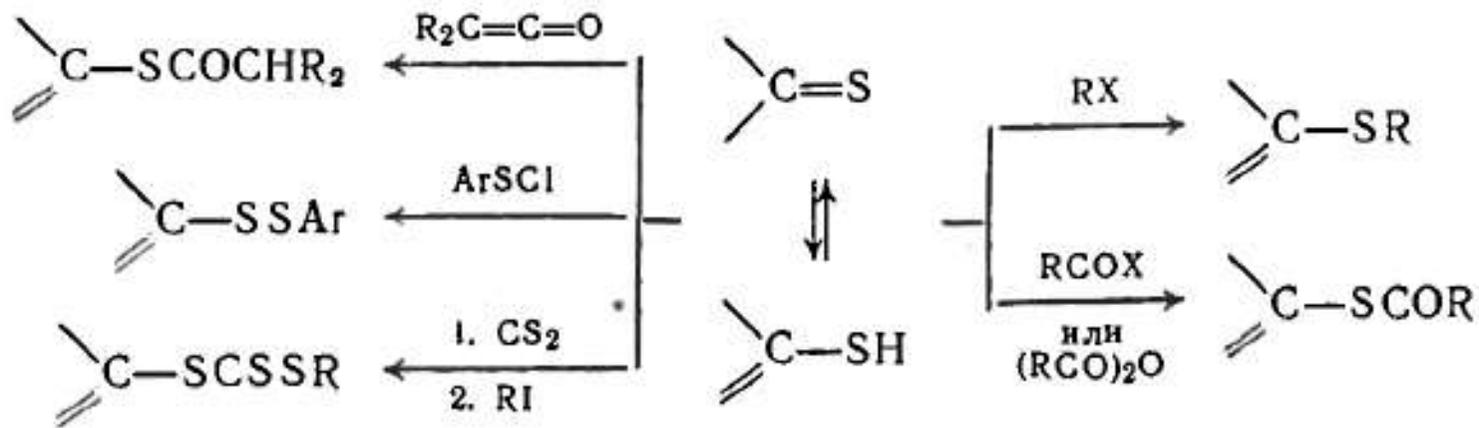
Нуклеофильно

Возможный механизм

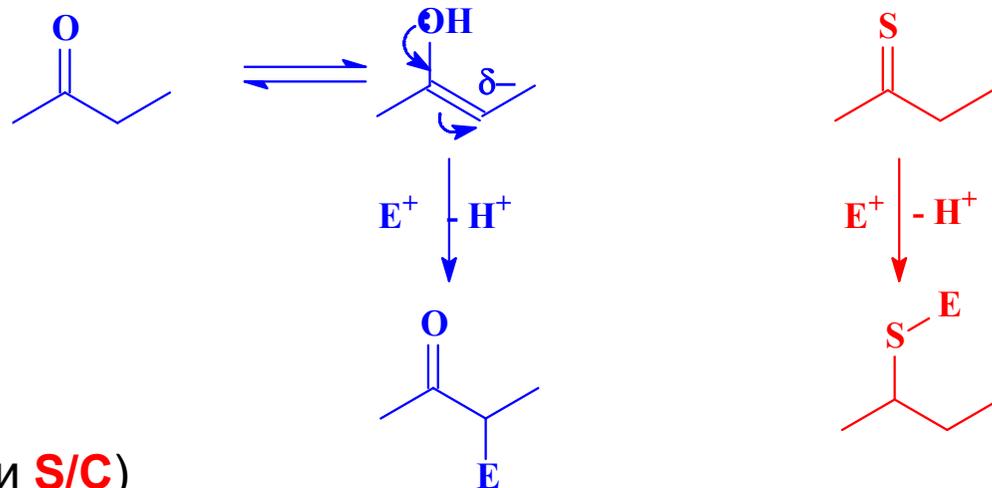


115 и 116 – КПЗ в соответствии с первоначальным распределением заряда в группе C=S

Реакции с электрофилами

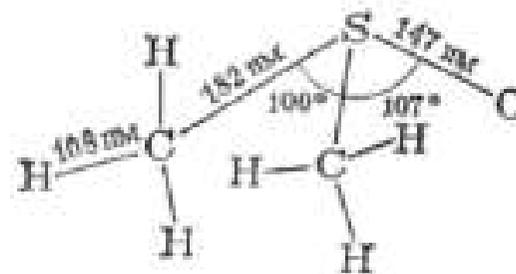


1. По сере, а не по α -углеродному атому!
2. Часто – в присутствии основания

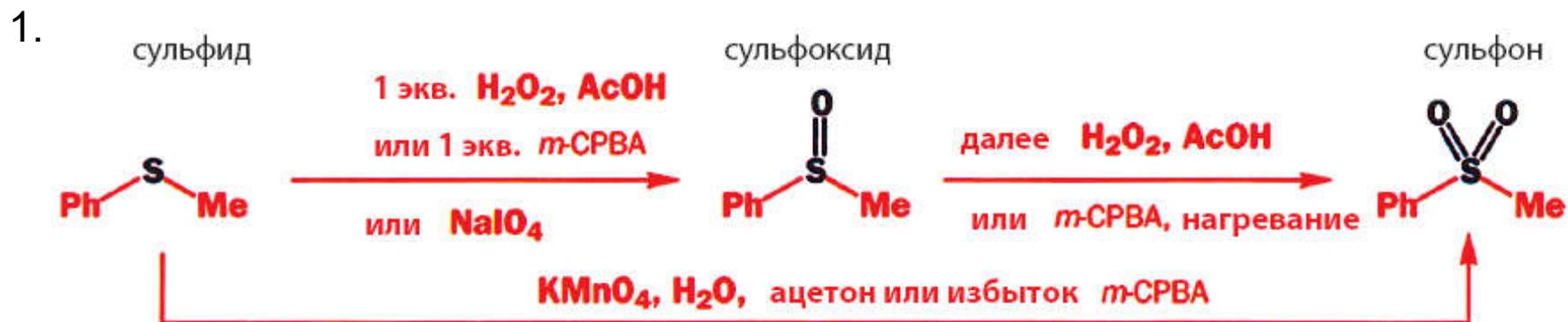


Сульфоксиды

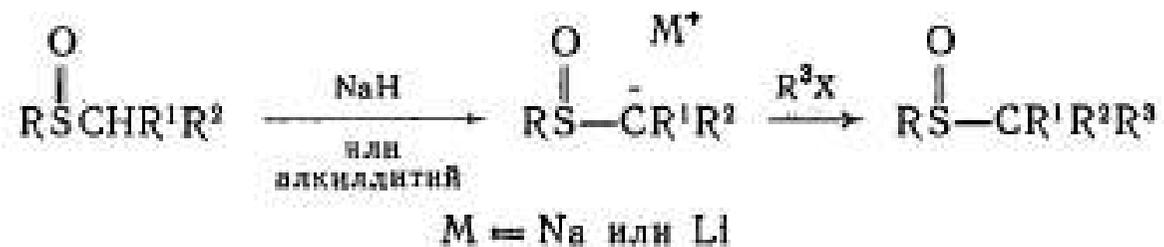
- Потенциально хиральны
- Перициклические реакции
- Окислители
- Уходящая группа при элиминировании
- Реакции с электрофилами – по O
- ДМСО – р-ль (S_N2)



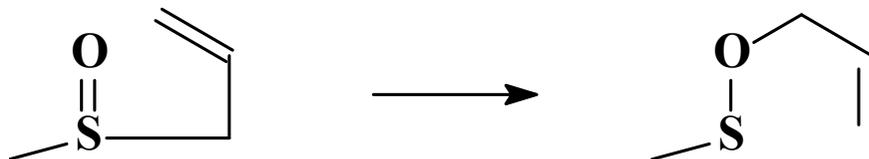
Сульфоксиды. Получение.



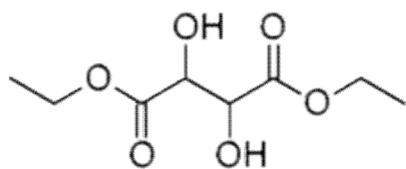
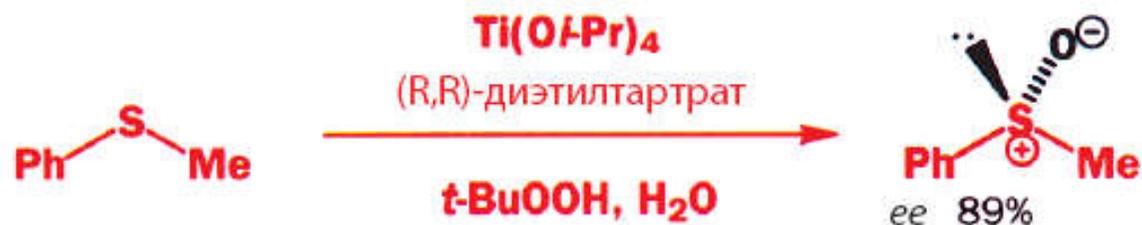
3. Синтез из других сульфоксидов



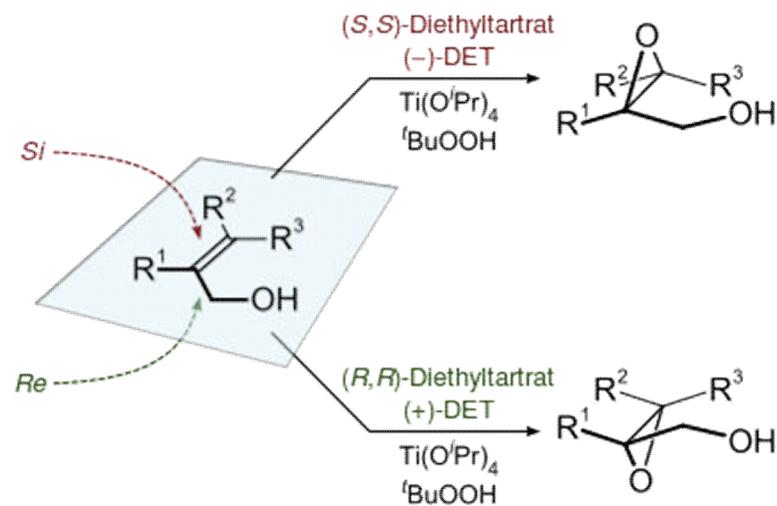
4. Перегруппировка сульфенатов (см. далее)



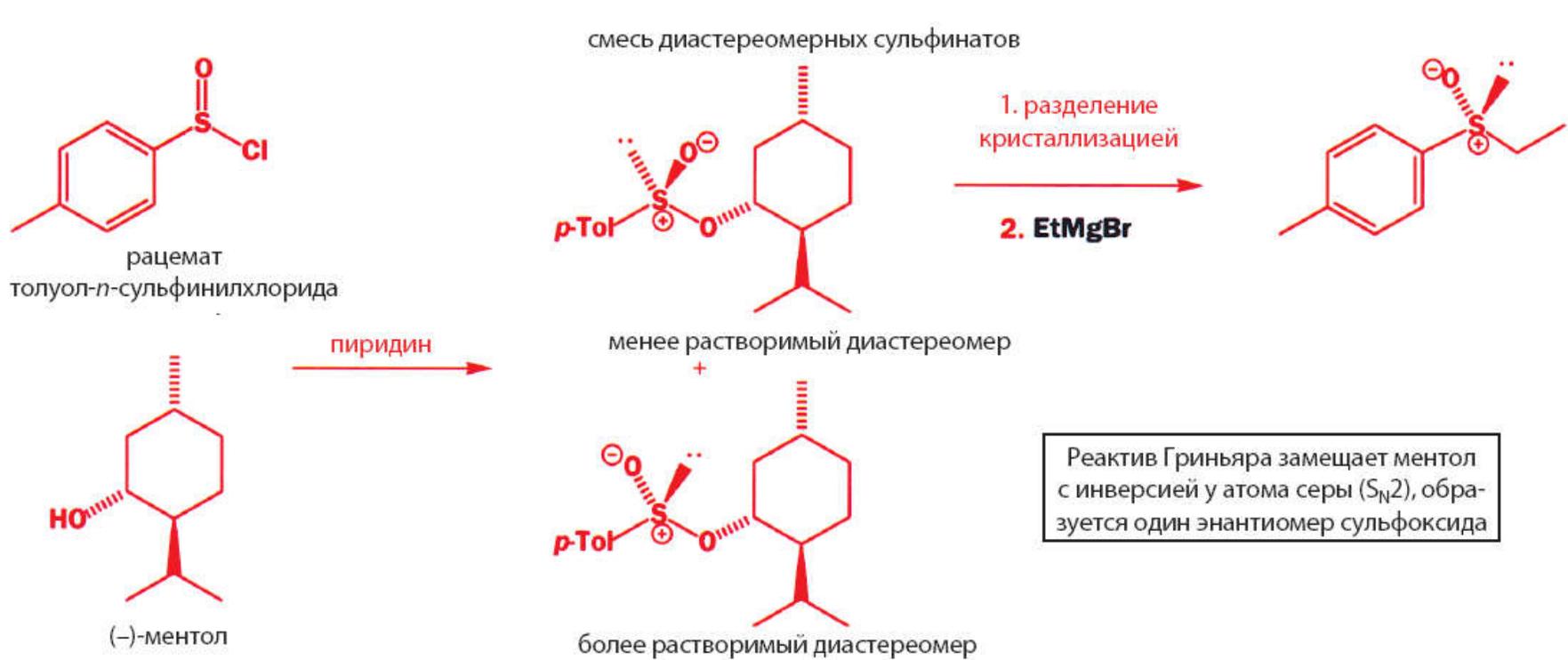
Хиральные сульфоксиды. Окисление по Шарплессу.



диэтилтарtrat



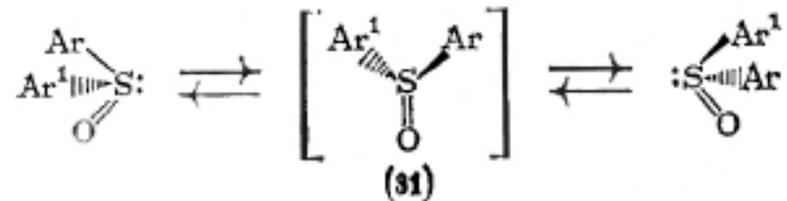
Все производные S(IV) потенциально хиральны. Хиральные сульфинаты:



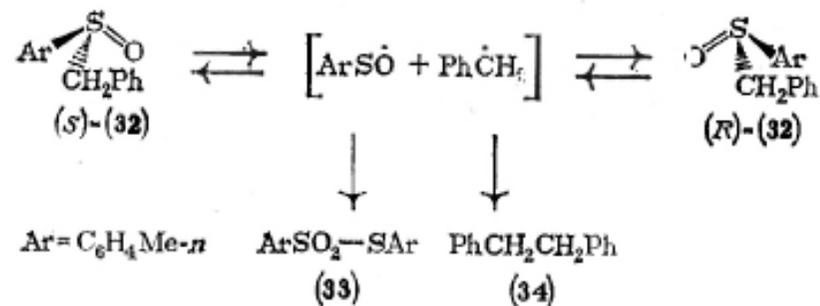
Рацемизация сульфоксидов

Три механизма:

1. Термическая (при 200°C – за 6 часов)



2. Термическая радикальная (бензилсульфоксиды, 130°C)



2. Сигматропная перегруппировка (аллилсульфоксиды, 50°C)

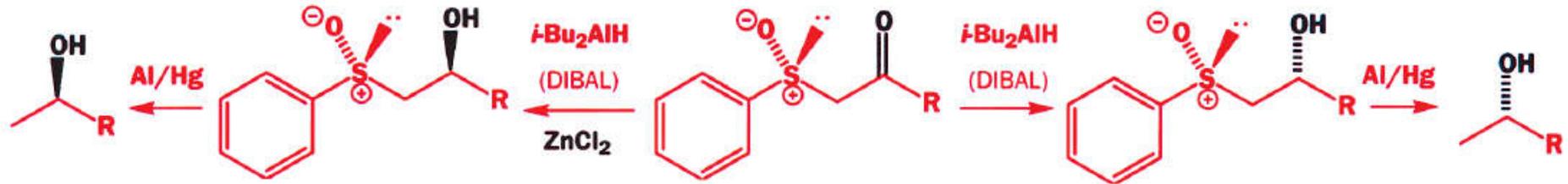


Использование хиральных сульфоксидов в синтезе

- Превращение хиральности серы в хиральность углерода - ???



Более успешно:



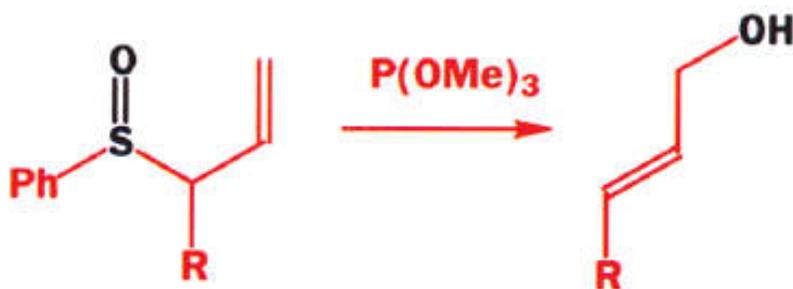
Аллилсульфоксиды конфигурационно неустойчивы!

Обычные сульфоксиды – конфигурационно устойчивы до 200 °С

Аллилсульфоксиды – рацемизируются при нагревании до 50 °С

Объяснение: **сульфоксид-сульфенатная перегруппировка**.

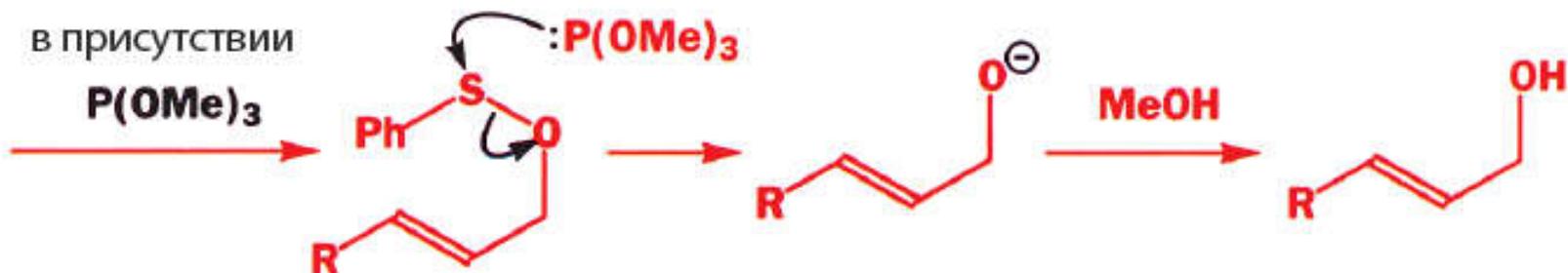
Пример:



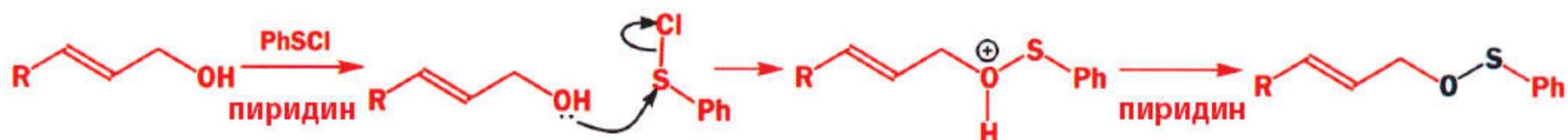
Механизм:



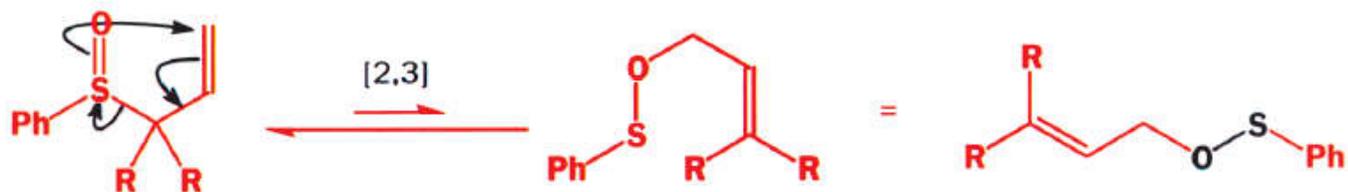
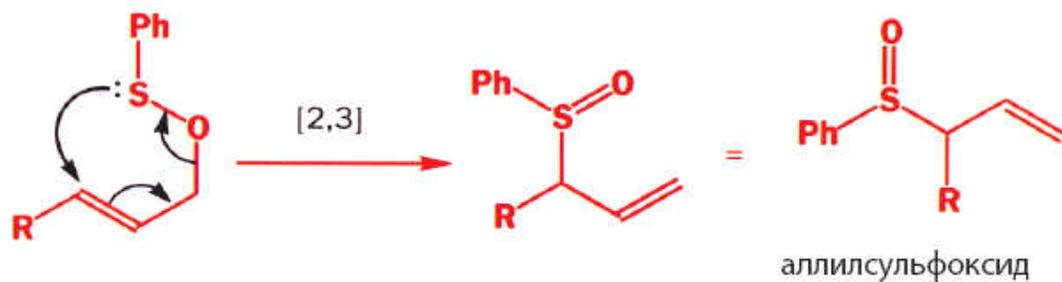
Сигматропная перегруппировка — молекулярная перегруппировка, при которой происходит образование новой σ -связи между ранее непосредственно не связанными атомами и разрыв существующей σ -связи, при этом обычно происходит и перемещение π -связи (либо нескольких π -связей) и общее число π - и σ -связей остается неизменным.



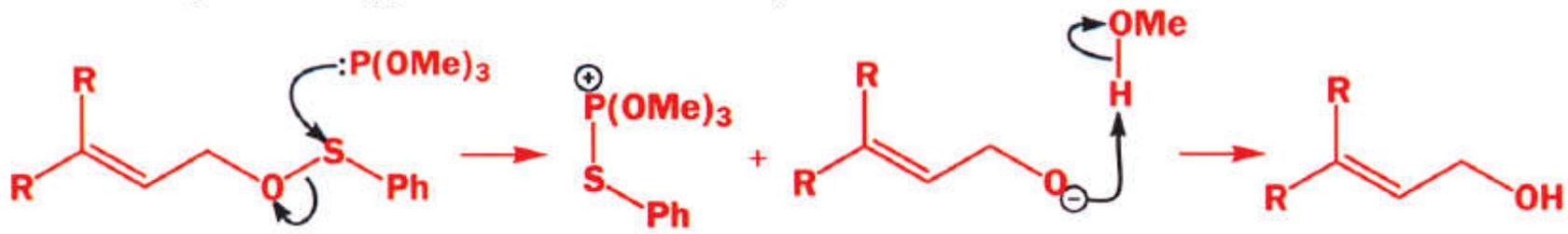
Поэтому невозможно выделить аллилсульфенат!



эфир сульфеновой кислоты
(сульфенат)



Далее

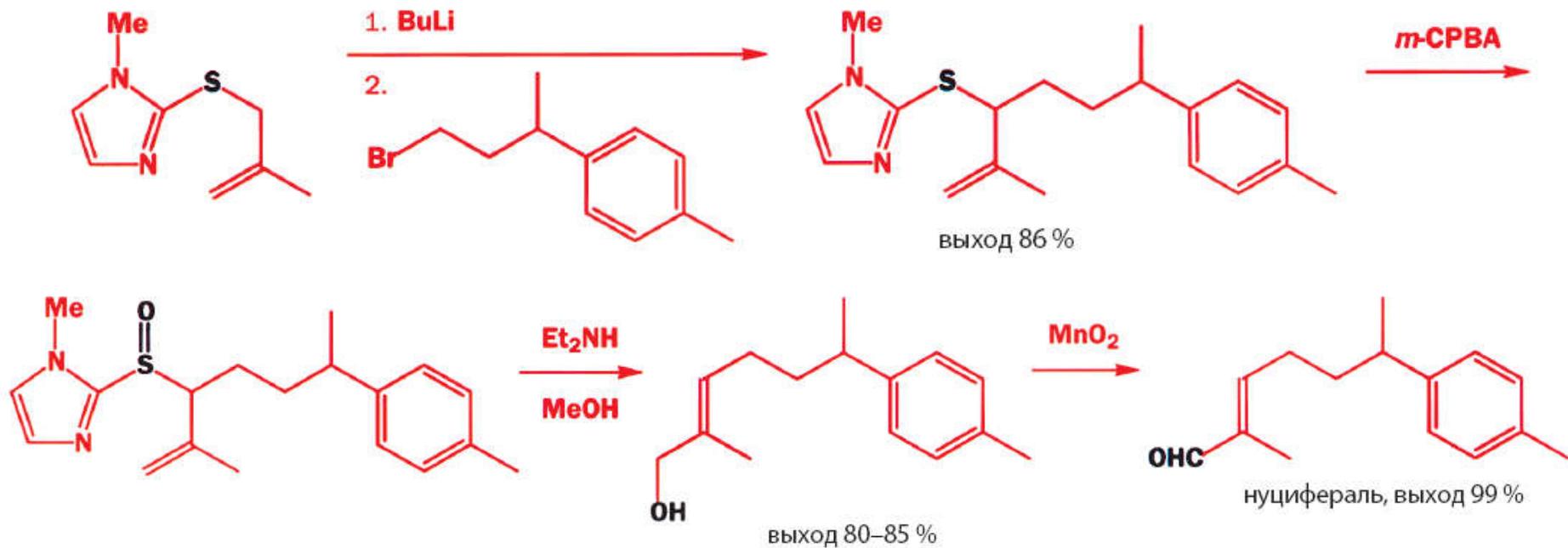
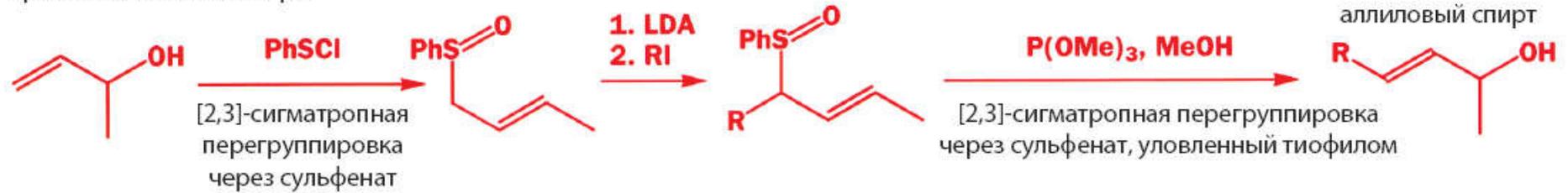


Суммарно

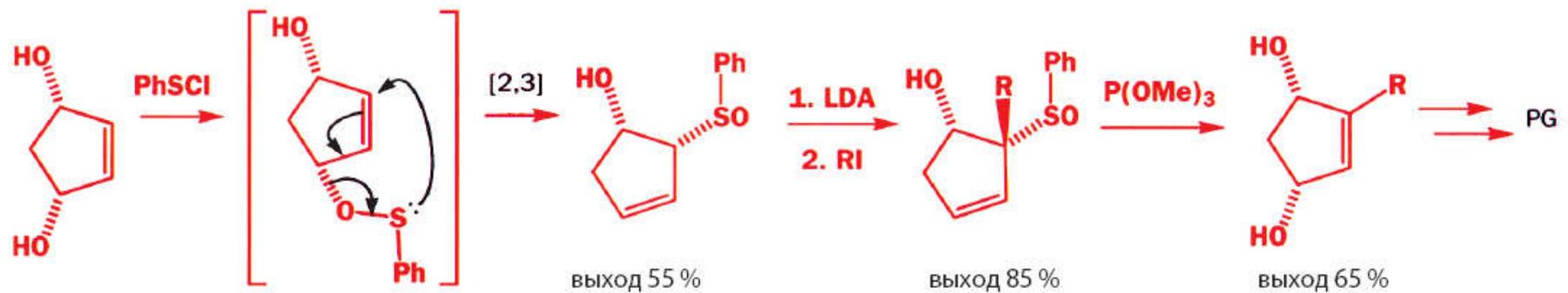
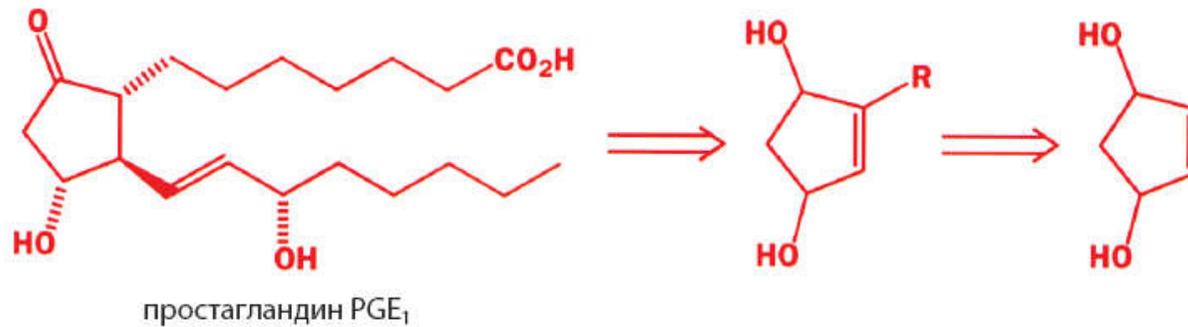


Применение сигматропных перегруппировок в синтезе

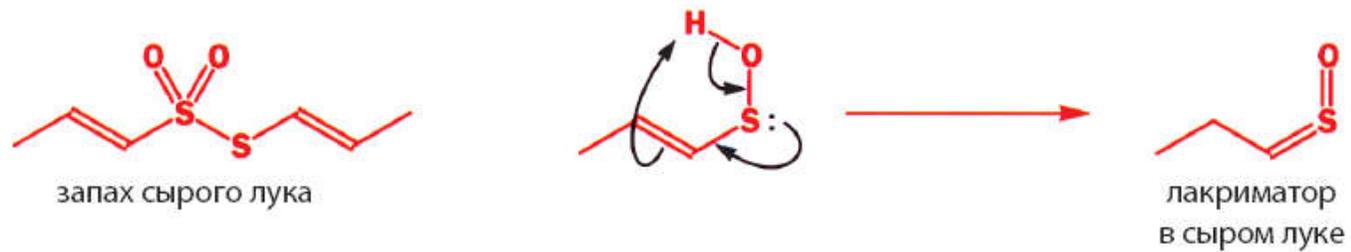
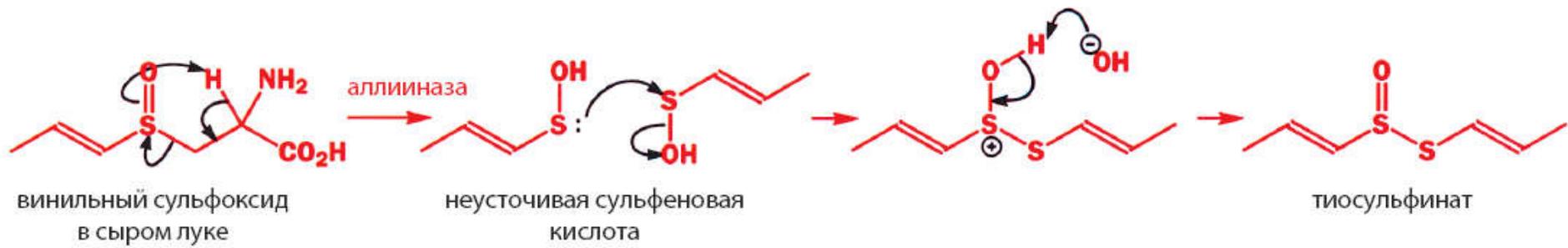
простой аллиловый спирт



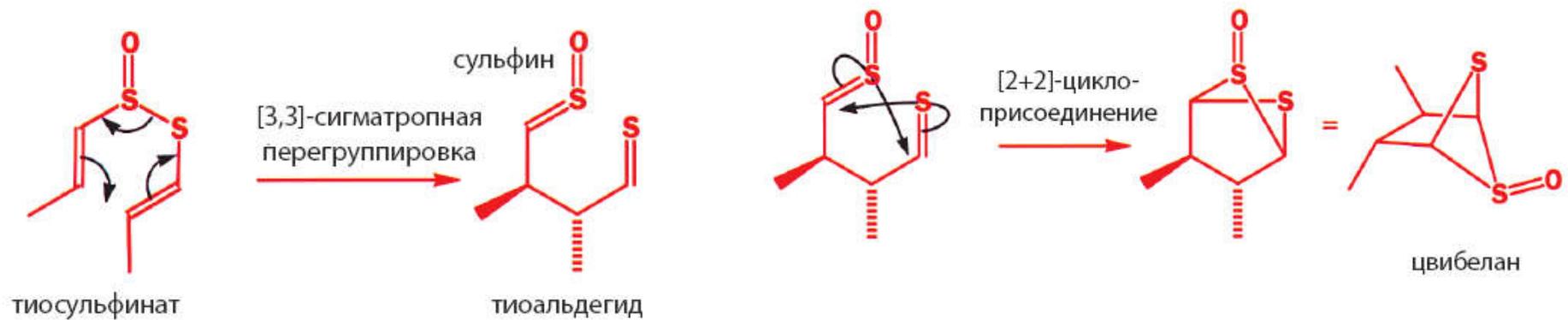
Более сложный пример



Супраповерхностно!



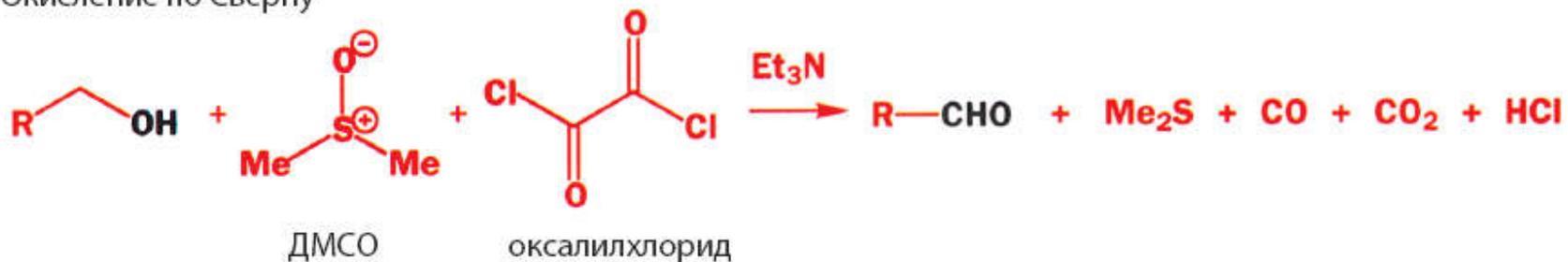
Сульфидин – серный аналог кетена (сера тригональна!)



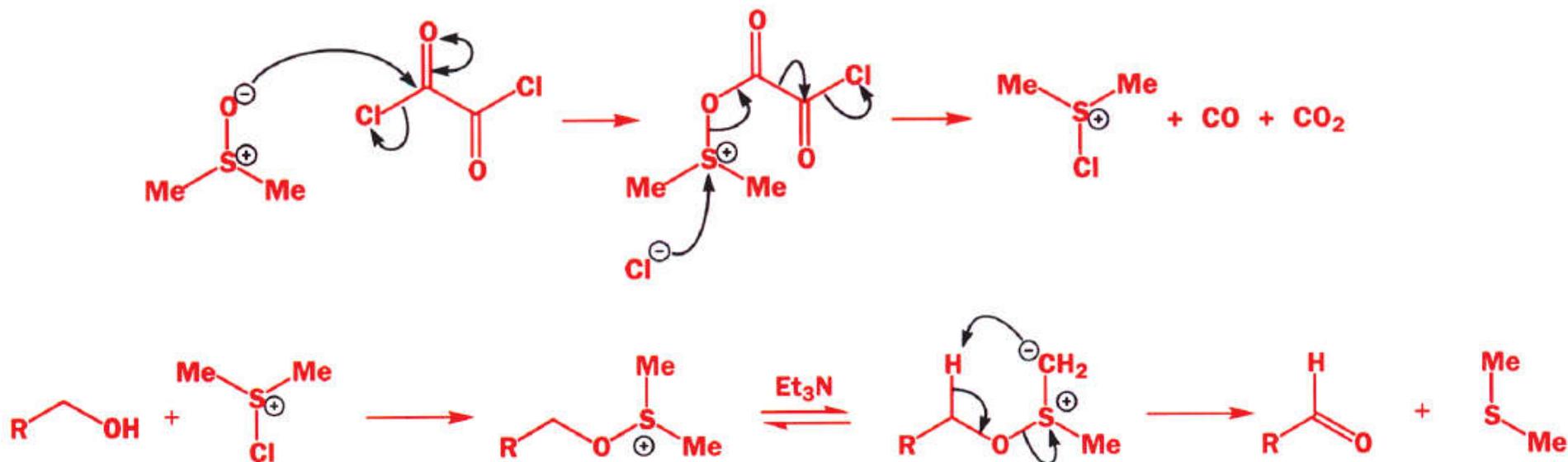
Сульфоксиды как окислители.

1. Окисление по Сверну – замечательный мягкий метод превращения спиртов в альдегиды (**ДМСО как O-нуклеофил**) - как S-Nu – см. лекцию 1

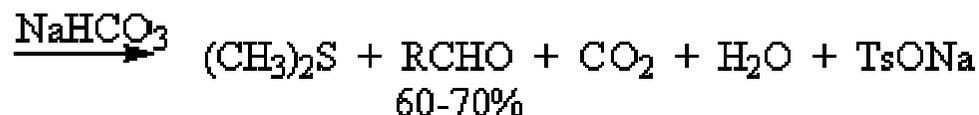
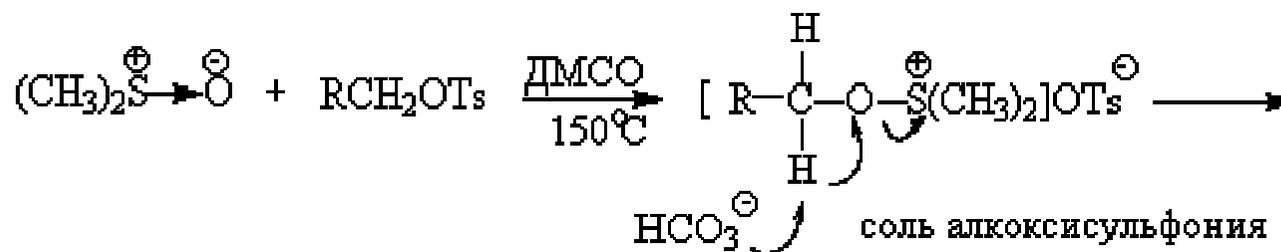
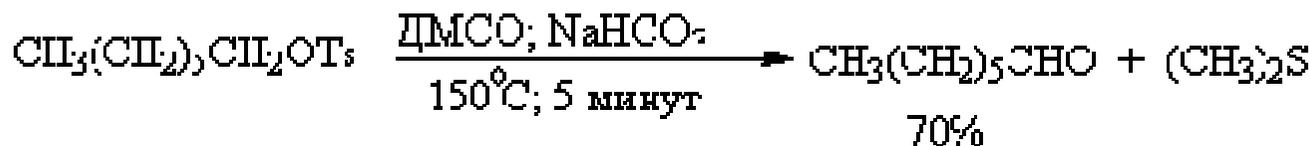
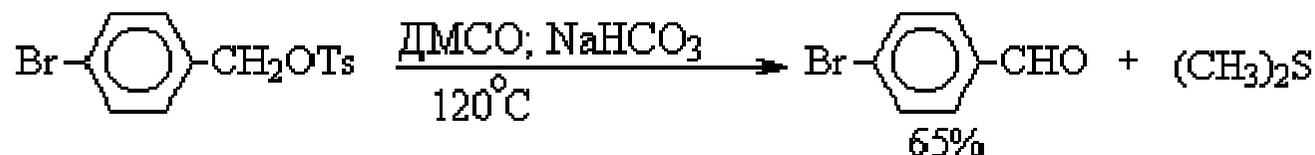
Окисление по Сверну



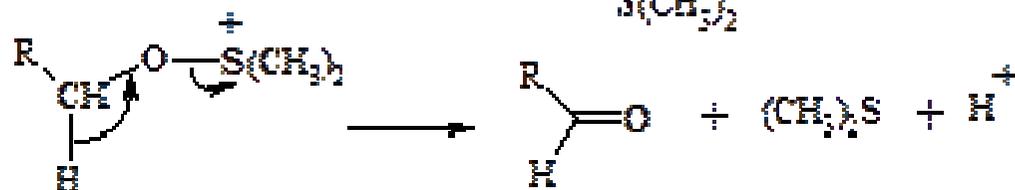
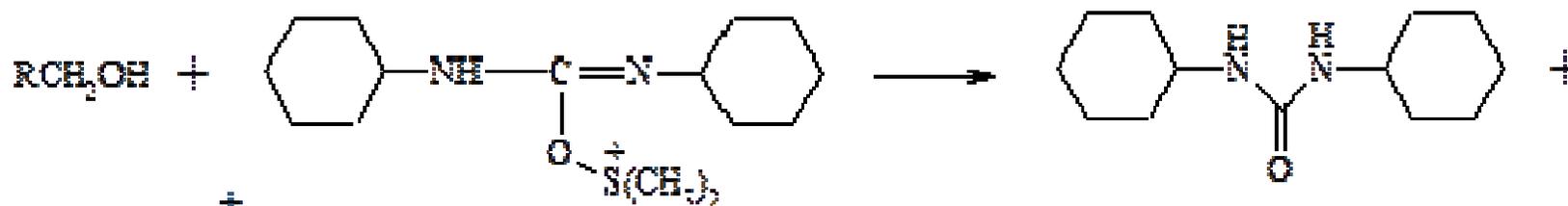
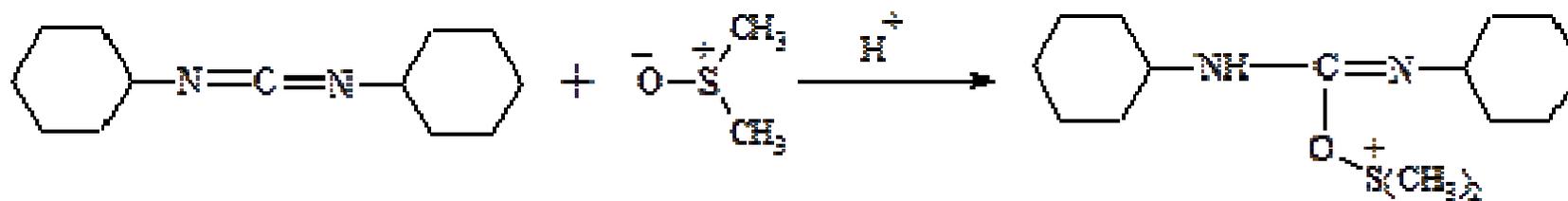
Механизм (ЖМКО)!



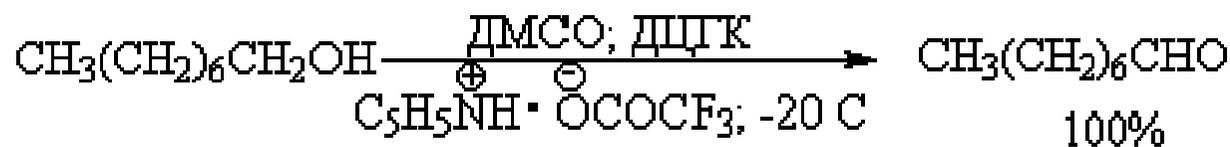
2. Окисление по Моффату (сульфоксид как O-нуклеофил)



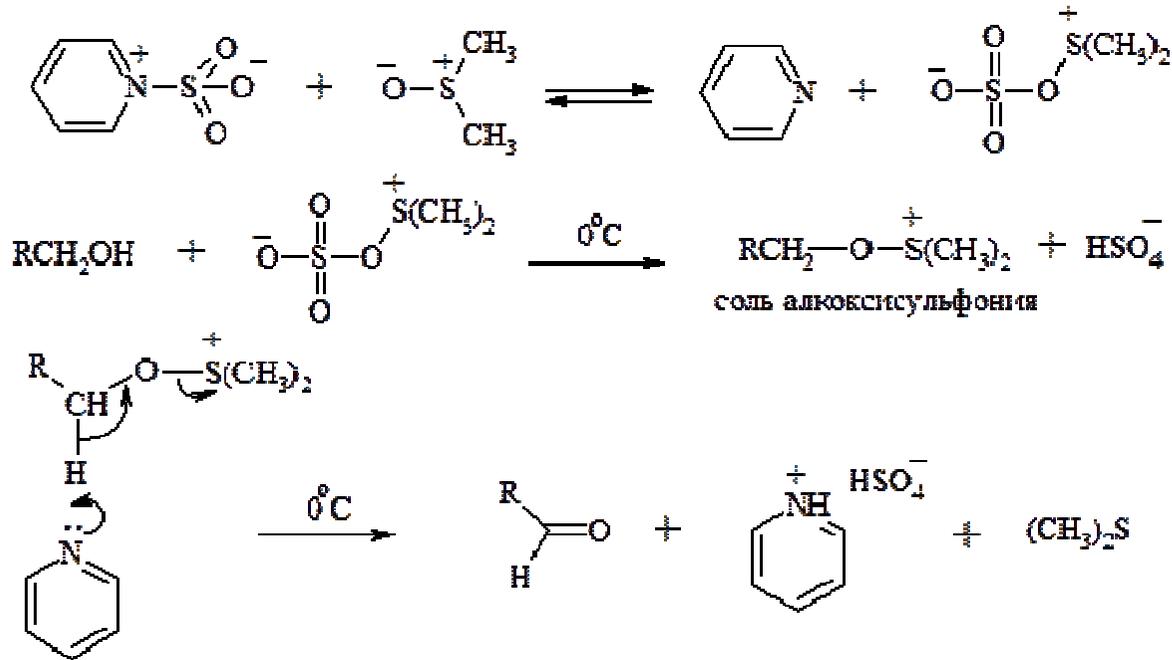
Окисление по Пфитцеру-Моффату (сульфоксид как O-нуклеофил)



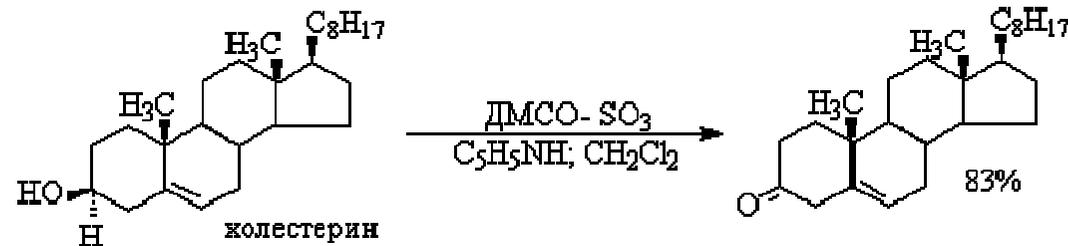
Пример:



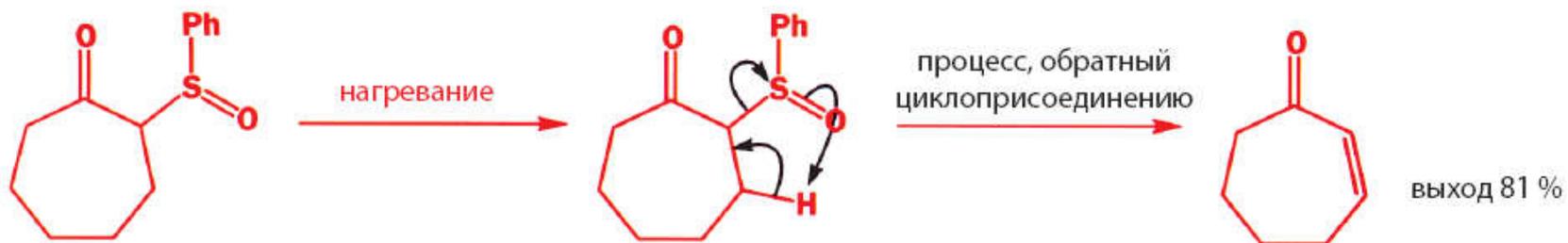
Можно использовать SO₃ вместо DCC



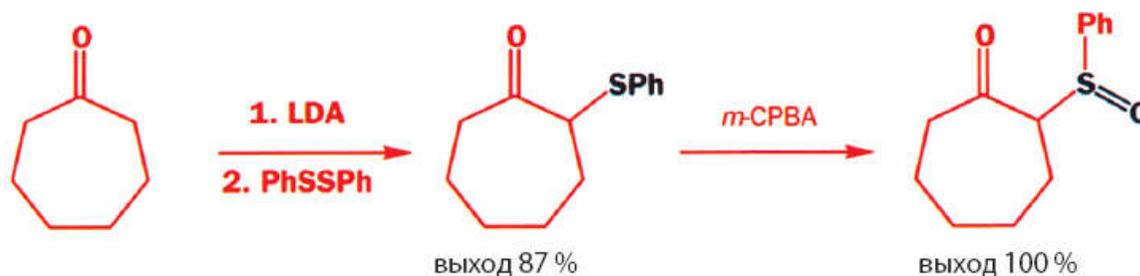
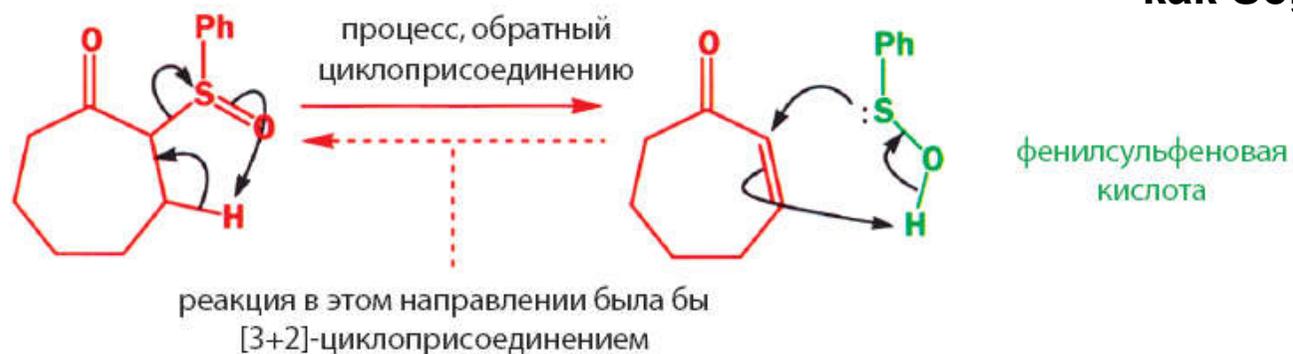
Пример:



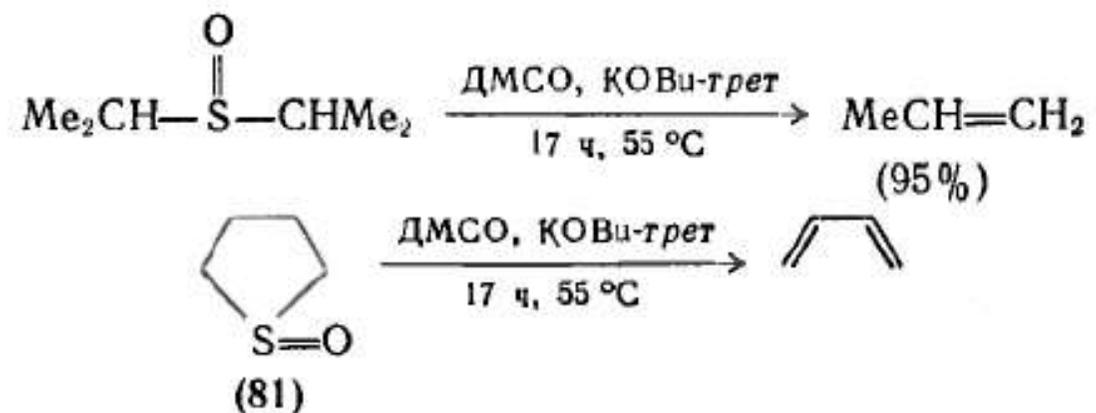
Элиминирование сульфоксидов – окисление в еноны



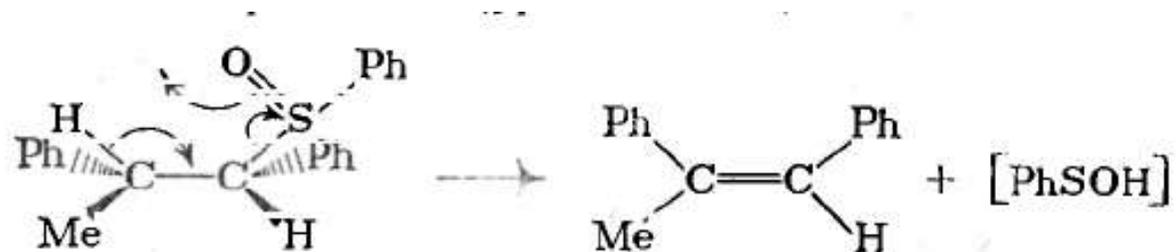
как Se, но хуже (((



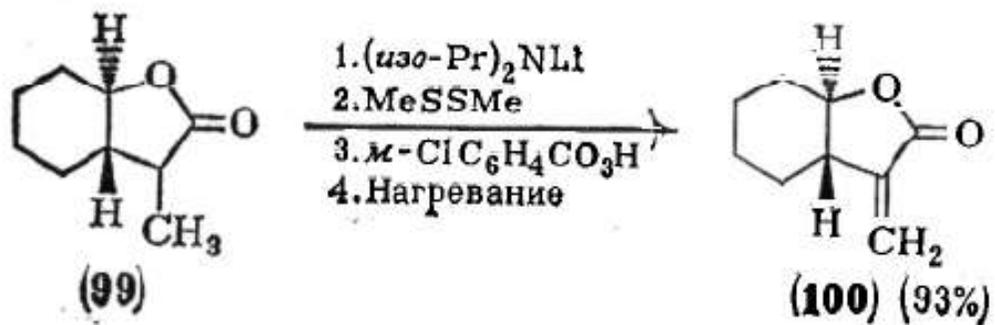
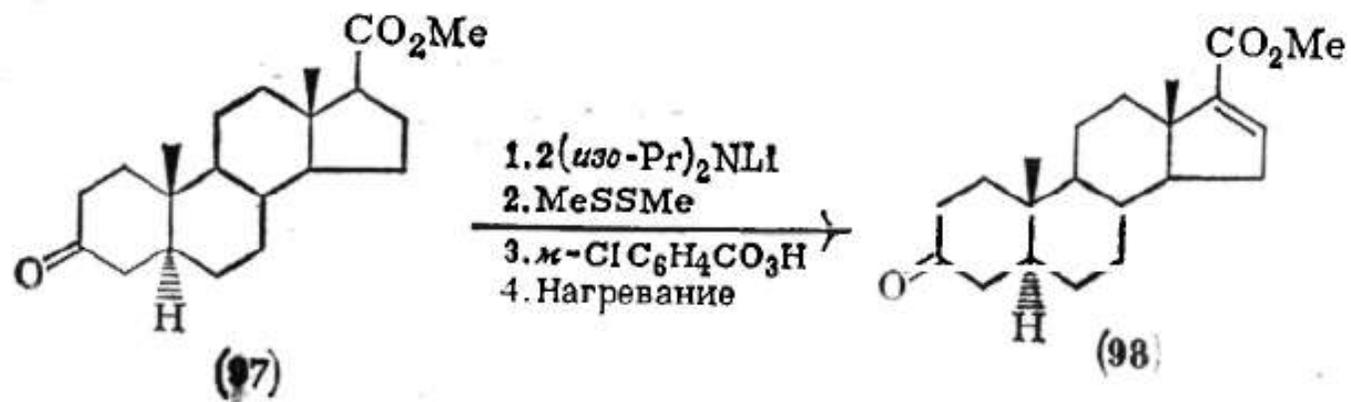
Термическое и катализируемое основаниями элиминирование сульфеновых кислот



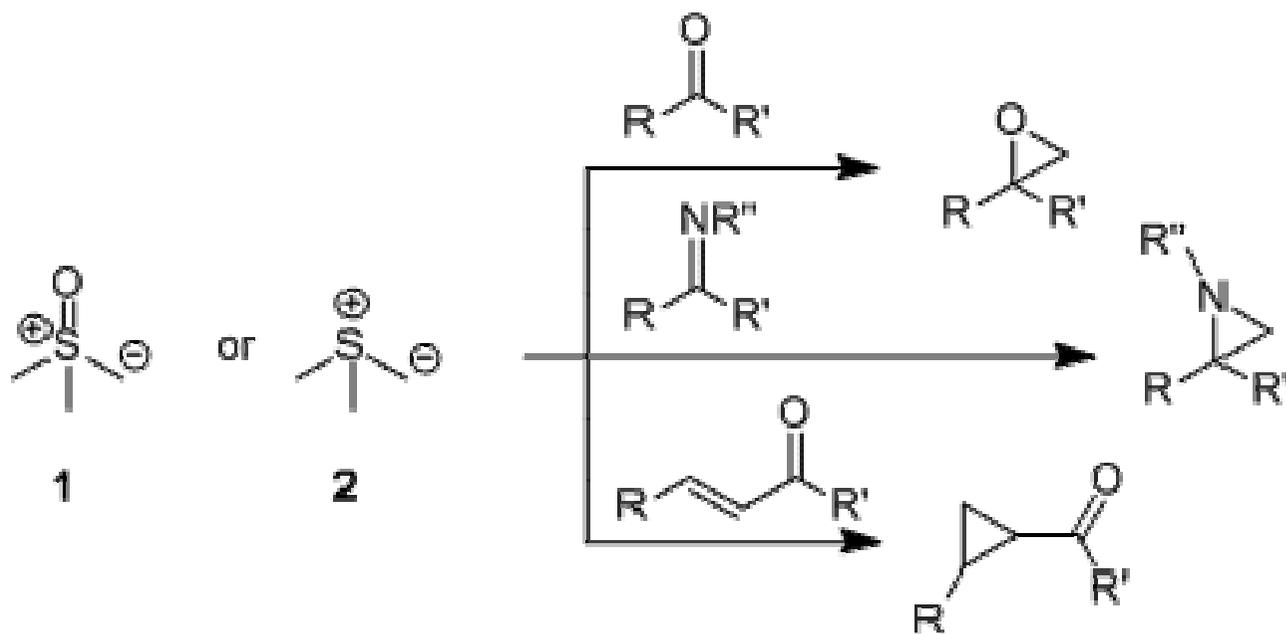
Син-элиминирование:



Примеры:



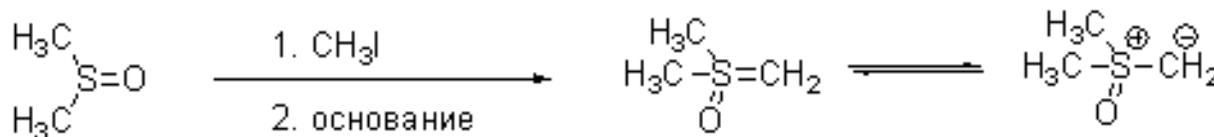
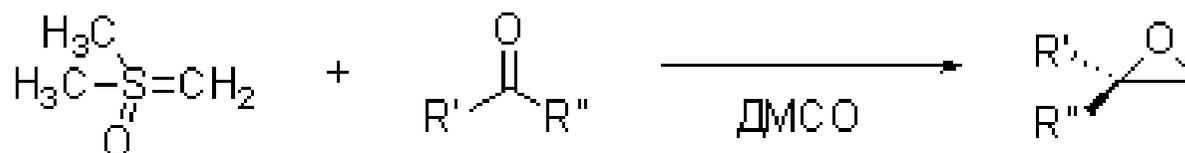
α -Сульфенилкарбанионы. Реакция Кори-Чайковского (см. лекцию 1 – «сера стабилизирует анион в соседнем положении» и лекцию 2 - сульфиды)



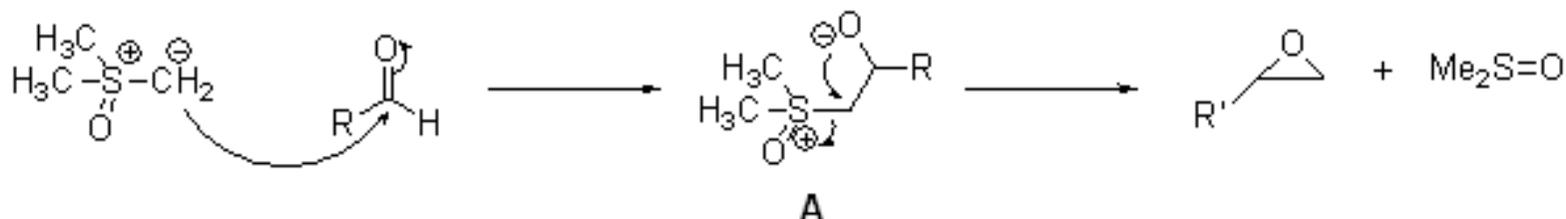
Реакция Кори-Чайковского

(Corey-Chaykovsky-Johnson reaction)

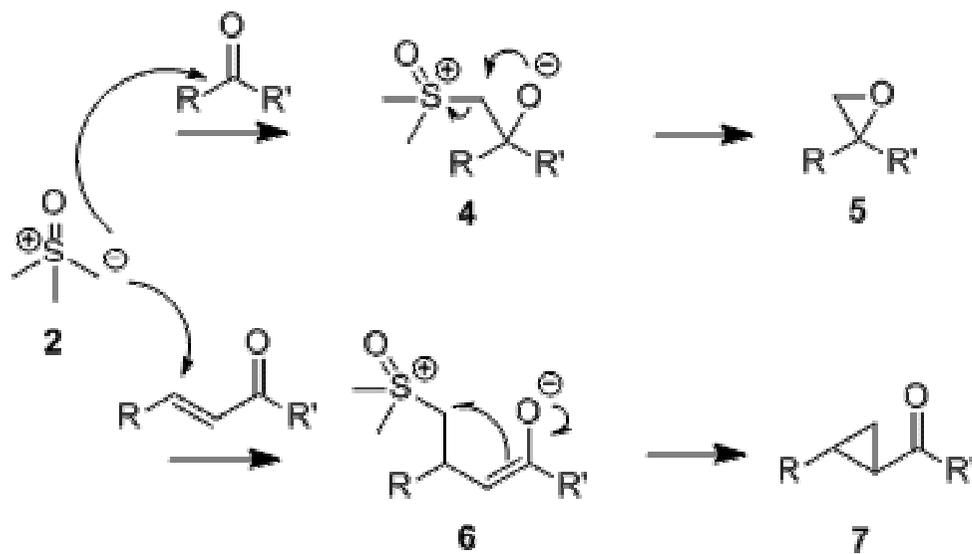
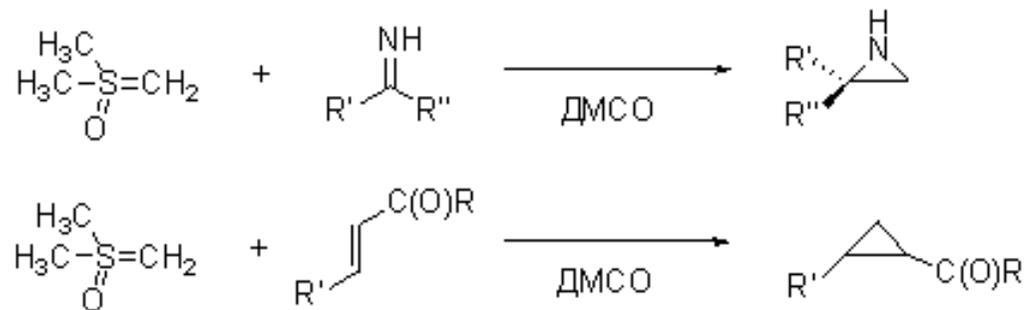
Реакция взаимодействия диметилсульфония метиленда (реактанта Кори-Чайковского) с карбонильными соединениями, ведущая к эпоксидам



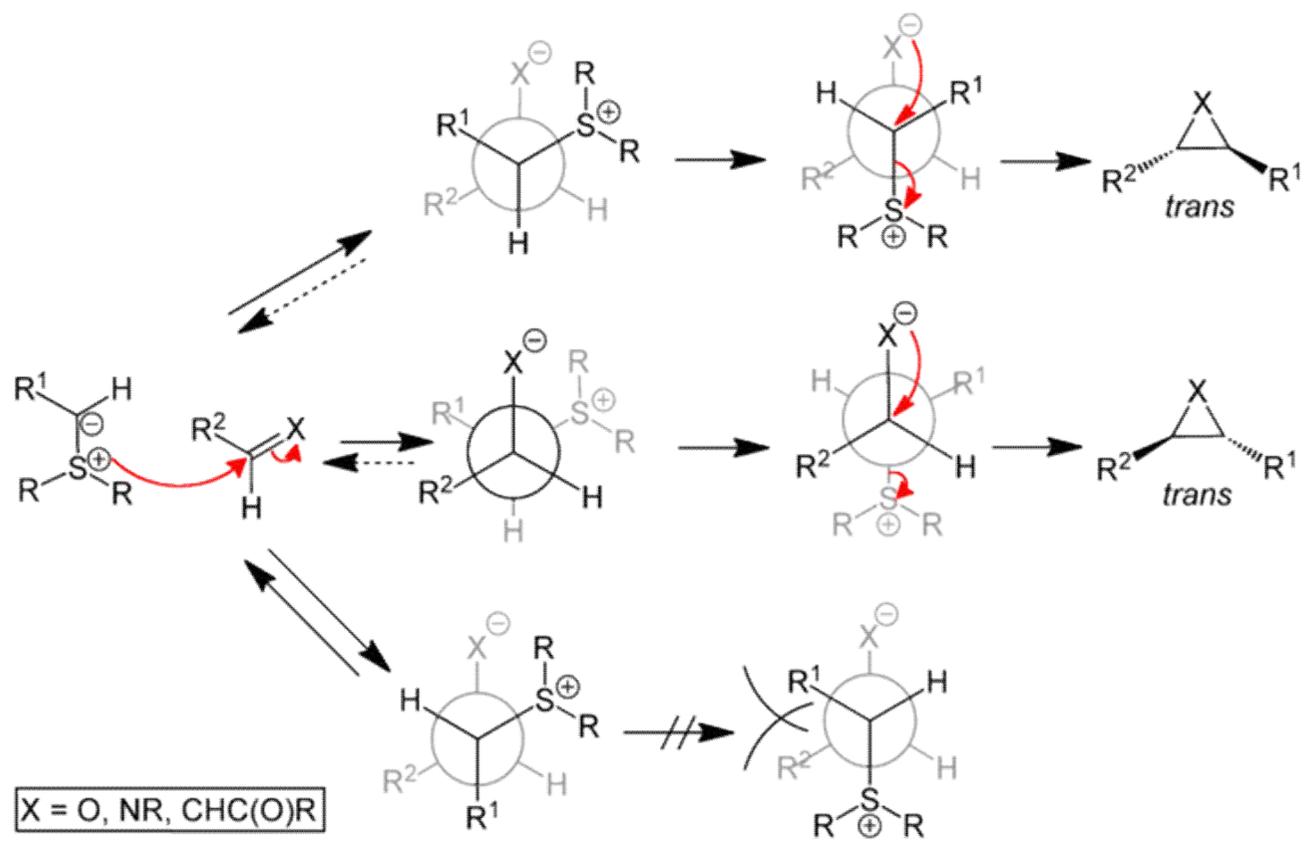
Реагент Кори-Чайковского



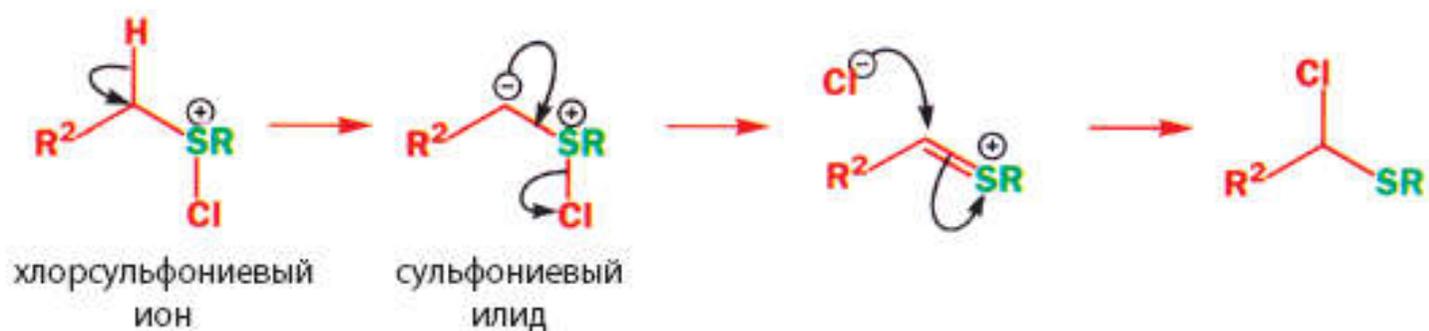
Аналогично:



Транс-стереоселективность:



Перегруппировка Пуммерера

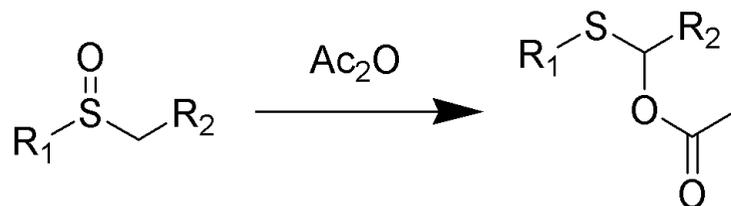


Другой вариант («классический»):



Перегруппировка Пуммерера

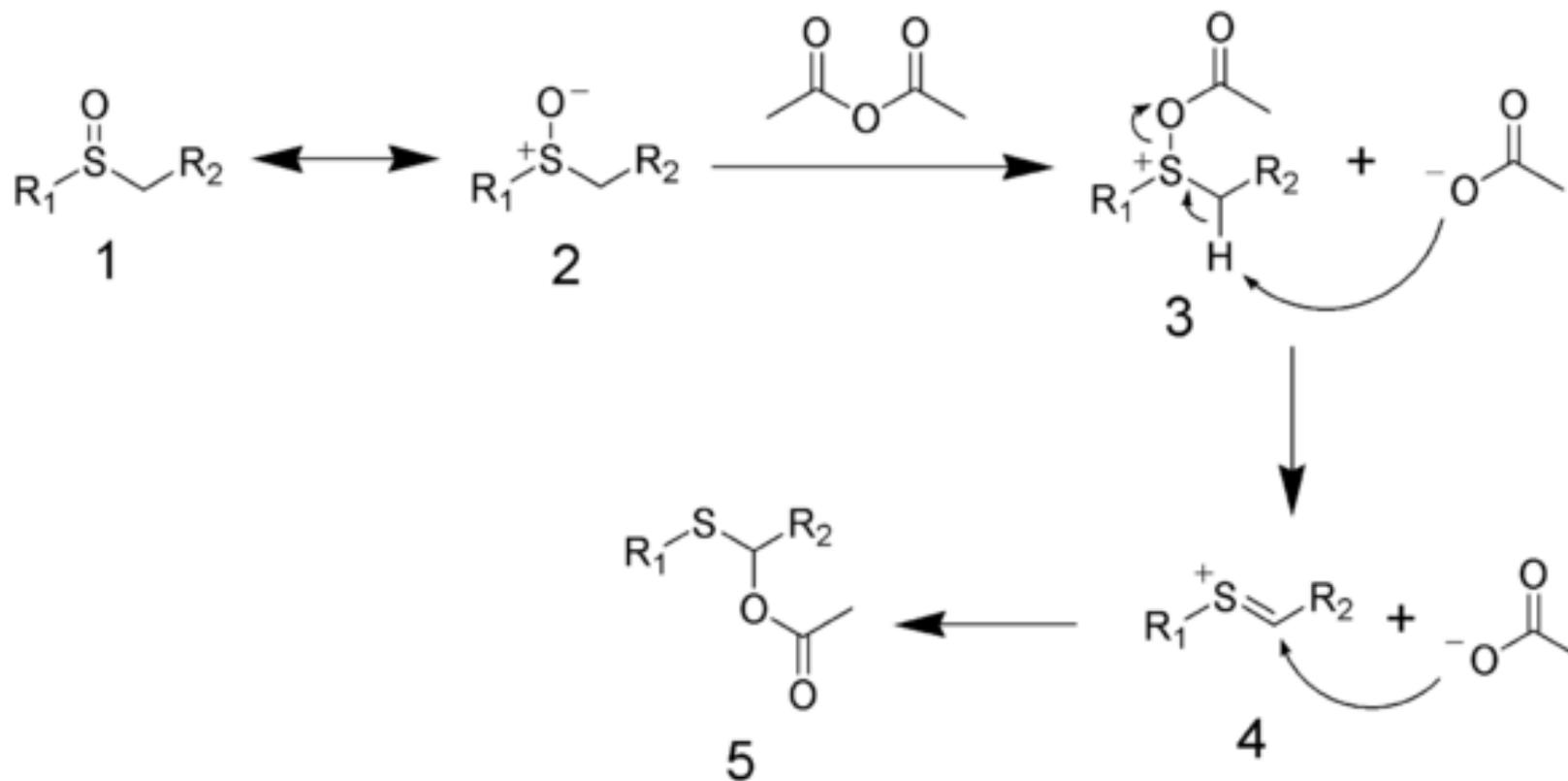
Превращение сульфоксидов, содержащих не менее одного α -водородного атома, в α -ацилсульфиды под действием ангидридов карбоновых кислот.



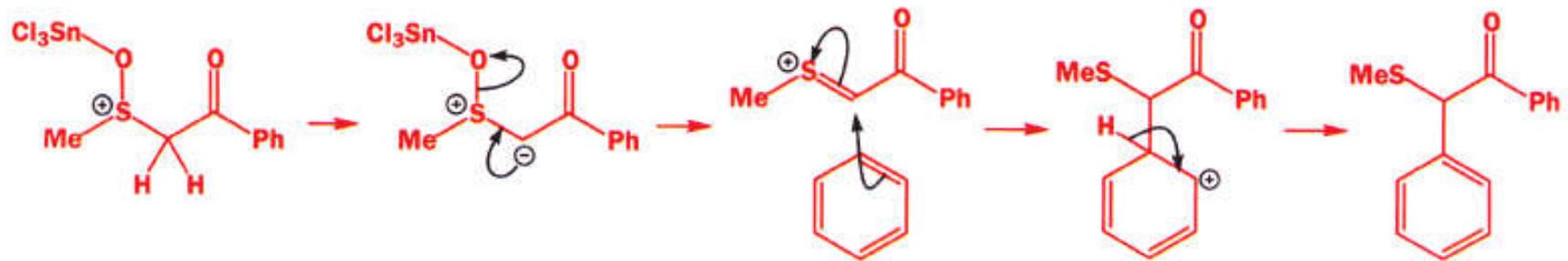
Другой вариант (более общий случай):



Механизм: ацилирования сульфоксида (сульфоксид как O-нуклеофил)



Использование в синтезе



В следующих лекциях: