

Електрофилна циклизация на 5-метил-1,3,4-хексатриен-3-ил сулfoxид, сулфон и фосфан оксид

Ивайло Иванов, Валерий Христов

Abstract: Electrophilic cyclization reactions of the prepared 1-vinylallenyl sulfoxide, sulfone and phosphane oxide were studied as it established that the reactions proceeded with formation of various heterocyclic or highly unsaturated compounds with participation of the allenic and/or 1,3-dienic part of the vinylallenic system.

Key words: sulfoxide, sulfone, phosphane oxide, internal nucleophile, electrophilic cyclization, selenophene, thiophene.

ВЪВЕДЕНИЕ

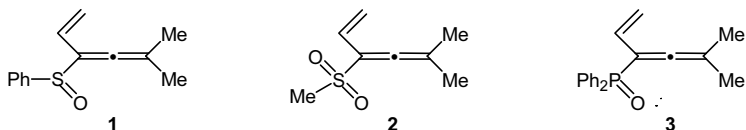
Едни от най-характерните реакции на алелите са реакциите на електрофилно присъединяване, при които се получават обикновено продукти на присъединяване на реагента по едната и/или другата двойна връзка на алеловата система [1-6]. Особено интересни субстрати за изследване на реакциите на електрофилно присъединяване са S- и P-функционализираните алени. За разлика от алеловите въглеродороди, наличието на S- или P-функционална група, свързана с алеловата система, съществено променя хода на реакциите с електрофилни реагенти като литературните данни по реакциите на електрофилно присъединяване показват, че в повечето случаи протича петчленна хетероциклизация [7-15].

Винил-заместените алелови сулfoxиди и сулфони и алелфосфонови производни притежават триенова система от двойни връзки, съдържащи алелова и 1,3-диенова части. Взаимното влияние на двата фрагмента – винилалелова системата от двойни връзки и S- и P-функционални групи – правят сяра и фосфор-съдържащите винилалени интересни субстрати за изследване на реакциите на електрофилна циклизация.

Като част от нашата програма за изследване на реакциите на електрофилна циклизация на функционализираните винилалени, ние си поставихме за цел изучаване на реакциите на получените от нас алелатриенил сулfoxид, сулфон и фосфан оксид с различни електрофилни реагенти като сулфурил хлорид, бром, сулфенил и селененил хлориди с оглед проучване на възможностите и ограниченията на реакциите на електрофилна циклизация.

ИЗЛОЖЕНИЕ

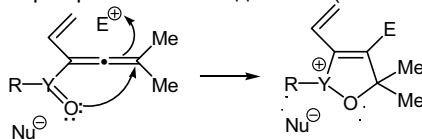
Като субстрати за изследване на реакциите на електрофилна циклизация, използвахме - 1,3,4-хексатриенил сулfoxида **1**, сулфона **2** и фосфан оксида **3**.



От най-общи теоретични съображения и от гледна точка на литературните данни върху реакциите на електрофилно присъединяване към винилалелови въглеродороди [16, 17] и P- и S-съдържащи винилалени [18-27], могат да се предположат следните вероятни направления на реакциите на сулfoxида **1** (Y=S, R=Ph), сулфона **2** (Y=S=O, R=Me) и фосфан оксида **3** (Y=P-Ph, R=Ph) с електрофилни реагенти:

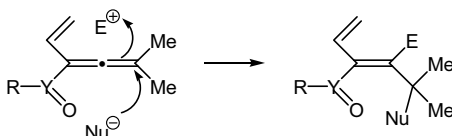
а) атака на електрофилния реагент по C⁴-C⁵-двойната връзка на винилалеловата система, последвана от атака на вътрешния нуклеофил

(сулфоксидна, сулфонова или фосфорилна групи) с образуване съответно на оксатиолониеви или оксафосфолониеви съединения (Схема 1а);



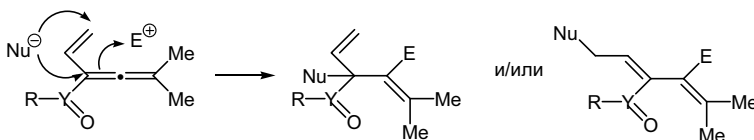
scheme 1a

б) атака на електрофилния реагент по C⁴-C⁵-двойната връзка на винилаленовата система и следваща нуклеофилна атака с образуване на 4,5-адукти (Схема 1b);



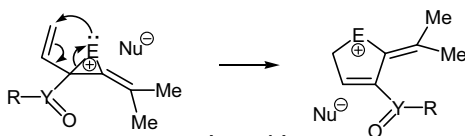
scheme 1b

в) атака на електрофилния реагент по C³-C⁴-двойната връзка на винилаленовата система и следваща нуклеофилна атака с образуване на 4,3- и/или 4,1-адукти (Схема 1с);



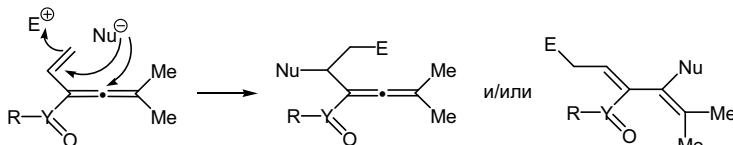
scheme 1c

г) атака на електрофилния реагент по C³-C⁴-двойната връзка на винилаленовата система и участие на съседната винилова група с образуване на петчленни циклични съединения (Схема 1d);



scheme 1d

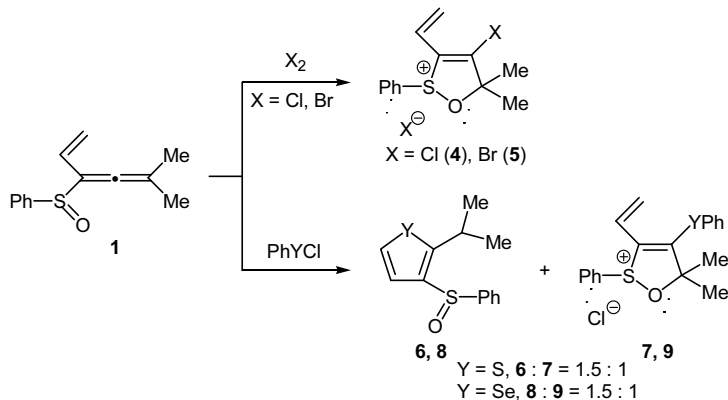
д) атака на електрофилния реагент по C¹-C²-двойната връзка на винилаленовата система и следваща нуклеофилна атака с образуване на 1,2- и/или 1,4-адукти (Схема 1е);



scheme 1e

Разбира се, възможно е протичане и на реакции на елиминиране след осъществяване на някое от направлениата а)-д).

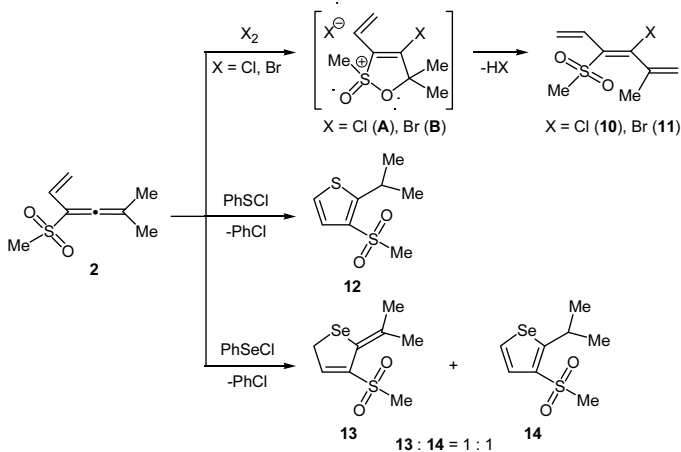
Ние установихме, че реакциите на електрофилна циклизация на винилаленовия сулfoxид **1** протичат във всички случаи с петчленна циклизация и получаване на различни пръстенни продукти в зависимост от вида на електрофилния реагент. Така например, халогенирането на винилалена **1** протича с циклизация с участието на сулfoxидната група като вътрешен нуклеофил с получаване на 4-халогено-заместените 1,2-оксатиол-2-ониеви халогениди **4** и **5** (Схема 2).



scheme 2

Изненадващо, взаимодействието на триена **1** със сулфенил и селенил хлориди протича с два типа циклизация с участието, от една страна, на C¹-C² двойната връзка и от друга, на сулfoxидната група с образуване на смеси от циклични продукти. Сулфенилирането дава смеси от 3-сулфинил-заместения тиюфен **6** и 4-тио-заместената циклична сулфониева сол **7** в съотношение приблизително 1.5 : 1. Аналогично, смеси от селенофен **8** и 4-селено-заместения цикличен сулфониев хлорид **9** се получава при реакция на селенилиране на винилалена **1** (Схема 2).

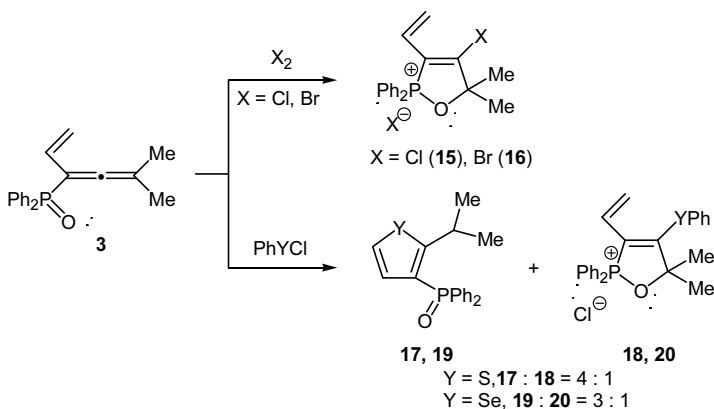
Халогенирането (хлориране и бромиране) на хексатриенил сулфона **2** протичат с получаване на (3*E*)-3-халогено-1,3,5-хексатриен-4-ил сулфоните **10** и **11**, вероятно през междинно образуване на цикличните оксосулфониевите халогениди **A** и **B** (Схема 3).



scheme 3

Взаимодействието на винилаленовия сулфон **2** с бензенсулфенил и бензенселененил хлориди протича с участието на винилаленовата система от двойни връзки с получаване само на хетероциклически съединения – на тиюфена **12** в случай на сулфенилирането и на смес от 2,5-дихидроселенофена **13** и селенофена **14** в съотношение 1 : 1 при реакция на селененилиране (Схема 3).

Халогенирането на 1,3,4-хексатриенил фосфан оксида **3** се извършва по подобен на взаимодействието на структурно аналогичния сулфоксид **1** начин, с получаване на 1,2-оксафосфол-2-ониевите халогениди **15** и **16** (Схема 4).



scheme 4

Реакциите на сулфенилиране и селененилиране на винилаленовия фосфан оксид **3** протичат само с петчленна хетероциклизация с участието на 1,3-диеновата и аленовата части от триеновата система. Взаимодействието със сулфенил хлорид води до получаване на смес от 2-фосфорил-заместения тиюфен **17** и цикличния фосфониев хлорид **18** в съотношение приблизително 4 : 1. По аналогичен начин, смес от селенофена **19** и 1,2-оксафосфолониевия хлорид **20** се получава при реакция на фосфан оксида **3** със селененил хлорид (Схема 4).

В експериментално отношение, ходът на всички реакции е проследяван тънкослойно хроматографски и ИЧ-спектрално, получените продукти са изолирани и пречистени чрез колонна хроматография, а структурата на синтезираните съединения е установена чрез ИЧ, ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР-спектроскопия и елементен анализ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвани са реакциите на електрофилна циклизация на винилаленовите сулфоксид, сулфон и фосфан оксид, като е установено, че протичат с циклизация с участието на аленовата и/или 1,3-диеновата части на винилаленовата система от двойни връзки и с прякото участие или с влиянието на S- или P-функционална група. Получените циклически съединения са с потенциална биологична активност по литературни данни и се изследват за пестицидна активност, а синтезираните ненаситени продукти се изследват в реакции на полимеризация и съполимеризация.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] de la Mare, P. B. D.; Bolton, R. *Electrophilic Addition to Unsaturated Systems*, Elsevier: Amsterdam, 1966, pp. 250-266;
- [2] Caserio, M. C. *Selectivity in Addition Reactions of Allenes in Selective Organic Transformations*, Thyagarajan, B. S., Ed., John Wiley&Sons: New York, 1970, pp. 239-299;

- [3] de la Mare, P. B. D.; Bolton, R. *Electrophilic Addition to Unsaturated Systems*, Elsevier: Amsterdam, 1982, pp. 317-325;
- [4] Jacobs, T. L. *Electrophilic Addition to Allenes in The Chemistry of the Allenes*, S. R. Landor, Ed., Academic press: New York, 1982, Vol. 2 Ch. 5, pp. 417-510;
- [5] Smadja, W. *Chem. Rev.* 1983, 83, 263;
- [6] Ma, S. *Ionic Addition to Allenes in Modern Allene Chemistry*, Vol. 2, Krause, N., Hashmi, A. S. K., Eds., Wiley-VCH: Weinheim, 2004, pp. 595-699.
- [7] Angelov, Ch. M. *Phosphorus and Sulfur* 1983, 15, 177;
- [8] Khusainova, N. G.; Pudovik, A. N. *Usp. Khim.* 1987, 56, 975;
- [9] Alabugin, I. V.; Brel, V. K. *Usp. Khim.* 1997, 66, 225.
- [10] Horner, L.; Binder, V. *Liebigs Ann. Chem.* 1972, 757, 33;
- [11] Braverman, S. *The Chemistry of Sulphinic Acids, Esters and their Derivatives*, Patai, S., Ed., John Wiley & Sons: 1990, pp. 297-349;
- [12] Braverman, S.; Reisman D. *Tetrahedron Lett.* 1977, 1753;
- [13] Braverman, S.; Duar, Y. J. *Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 1061;
- [14] Braverman, S.; Reisman D. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 605;
- [15] Braverman, S. *The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides*, Patai, S.; Rappoport, Z.; Stirling, C. J. M., Eds., John Wiley & Sons: 1988, pp. 665-716.
- [16] Эгенбург, И. З. *Усп. химии* 1978, 47, 900.
- [17] Grimaldi, J.; Cozzzone, B., M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 2723.
- [18] Christov, V. Ch.; Ivanov, I. K. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 2002, 177, 2445-2454;
- [19] Christov, V. Ch.; Ivanov, I. K. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 2004, 179, 1681-1690.
- [20] Ангелов, X. М.; Кирилов, М.; Ионин, Б. И.; Петров, А. А. *ЖОХ* 1979, 49, 2225;
- [21] Ангелов, X. М.; Стоянов, Н. М.; Ионин, Б. И. *ЖОХ* 1982, 52, 178;
- [22] Angelov, Ch. M.; Christov, Ch. Z. *Synthesis* 1984, 664.
- [23] Angelov, Ch. M.; Kirilov, M. Vachkov, K. V.; Spassov, S. L. *Tetrahedron Lett.* 1980, 21, 3507;
- [24] Angelov, Ch. M.; Vachkov, K. V. *Tetrahedron Lett.* 1981, 22, 2517.
- [25] Angelov, Ch. M.; Christov, Ch. Z. *Phosphorus, Sulfur* 1983, 15, 373;
- [26] Tancheva, T. N.; Angelov, Ch. M.; Mondeshka, D. M. *Heterocycles* 1985, 22, 843.
- [27] Angelov, Ch. M.; Enchev, D. D.; Kirilov, M. *Phosphorus, Sulfur* 1988, 20, 35.

За контакти:

Проф. д-р Валерий Христов, Катедра "Органична химия и технология", Шуменски университет "Епископ Константин Преславски", тел.: 054-830 495, e-mail: vchristo@shu-bg.net.

Гл. ас. д-р Ивайло Иванов, Катедра "Органична химия и технология", Шуменски университет "Епископ Константин Преславски", тел.: 054-830 495, e-mail: iivanov@shu-bg.net.

Докладът е рецензиран.