**Ненайденко, Валентин Георгиевич.**

## Новые электрофильные реагенты на основе сульфониевых и иминиевых солей и их использование в органическом синтезе : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.03. - Москва, 2000. - 177 с. : ил. + Прил. (с.178-391).

## Заключение диссертациипо теме «Органическая химия», Ненайденко, Валентин Георгиевич

364 ВЫВОДЫ

1. Разработан ряд новых электрофильных реагентов на основе солей сульфония. На основании обобщения и анализа литературных и полученных экспериментальных данных, а также проведенных квантово-химических расчетов дан сравнительный анализ реакционной способности сульфониевых солей, как электрофилов. Выявлены основные факторы, влияющие на протекание их реакций с нуклеофилами -нуклеофугность, стерическая доступность реакционных центров, орбитальные взаимодействия. Показано что направление реакции сульфониевых солей с нуклеофилами контролируется, в первую очередь, орбитальными, а не зарядовыми взаимодействиями.

2. Впервые показано, что комплекс диметилсульфоксида с трифторметансульфоновым ангидридом (диметилсульфид дитрифлат) является активным сульфониевым электрофилом в реакциях с кратными С-С связями. Его использование в реакциях с алкенами и аренами открывает путь к препаративному синтезу диметиларил сульфониевых солей, диметил(винил)сульфониевых солей, непредельных сульфидов. Установлено, что реакция с ацетиленами протекает как сопряженное присоединение диметилсульфониевой и трифлатной групп к тройной связи с образованием винилтрифлатов, замещенных в р-положение диметилсульфониевой группой.

3. Найдено, что реакция диметилсульфида с трифторметансульфоновым ангидридом ведет к образованию нового электрофильного реагента. Этот комплекс выступает в качестве сульфониевого электрофила в реакциях окисления спиртов в соответствующие карбонильные соединения. На его основе предложены новые методы синтеза гетарил(диметилсульфониевых)солей и метилгетарил сульфидов. Показано, что использование трифторметансульфонового ангидрида открывает возможность окисления сульфидов в сульфоксиды без переокисления в сульфоны.

4. Разработан новый метод синтеза серусодержащих гетероциклов, основанный на циклизации сульфоксидов и сульфидов, промотированной ангидридом трифторметансульфоновой кислоты. Найдены условия для препаративного получения аннелированных серусодержащих гетероциклов ряда тиофена, тиопирана, тиазола, тиазина, оксатиина, тиазепина.

5. Предложен новый метод генерирования дисульфоний-дикатионов окислением циклических и ацикличеких бис-сульфидов ангидридом трифторметансульфоновой кислоты. Гидролиз промежуточно генерируемых дисульфоний-дикатионов позволяет селективно окислять бис-сульфиды в соответствующие моносульфоксиды без побочного образования продуктов окисления обоих атомов серы.

6. Установлено, что циклические и впервые полученные нами ациклические Б-Б дикатионы выступают в качестве электрофильных реагентов в реакциях с кратными С-С связями. Взаимодействие с алкенами и диенами протекает как сопряженное присоединение двух сульфониевых групп. Выявлены закономерности протекания реакций: из циклических дикатионов в реакцию с алкенами вступает только напряженный дикатион, генерируемый из 1,4-дитиана - 1,4-дитиониабицикло[2.2.0]гексан бис(трифторметансульфонат). В реакции ациклических 8-Б дикатионов с 1,3-диенами образуются термодинамически контролируемые продукты 1,4-присоединения - непредельные дисульфониевые соли. Реакция протекает нестереоспецифично и приводит к смеси Е- и Z- изомерных сульфониевых солей.

7. Выявлено различное поведение циклических и ациклических дисульфоний-дикатионов в реакции с ацетиленами. Реакция циклического 8-8 дикатиона с арилацетиленами приводит к каркасным непредельным сульфониевым солям ряда бицикло[2.2.2]октена. Напротив, при взаимодействии простых ациклических Б-Б дикатионов с ацетиленами образуются винилтрифлаты, имеющие в р-положении диметилсульфониевую группу.

8. Разработаны новые ацилирующие и трифторацетилирующие реагенты -диметилацил- (трифторацетил)сульфониевые соли, образующиеся при добавлении диметилсульфида к солям ацилия. Показано, что эти реагенты могут быть использованы для ацилирования легкополимеризующихся алкенов, диенов, ацетиленов. Установлено, что реакции протекают как сопряженное присоединение ацильной (трифторацетильной) групп и диметилсульфида.

9. Разработаны препаративные методы синтеза а,р-непредельных трифторметилсодержащих кетонов. Исследовано их поведение в реакциях с различными бифункциональными нуклеофилами. На основе этих реакций предложены препаративные методы синтеза четырех-, пяти-, шести- и семичленных гетероциклов, содержащих трифторметильную группу. Выявлены особенности реакционной способности трифторметилсодержащих енонов по сравнению с их нефторированными аналогами. Они заключаются в более высокой реакционной способности, благодаря чему ряд реакций этих енонов протекает по-другому или не имеет места в случае нефторированных аналогов; образовании продуктов реакций, имеющих устойчивый полуацетальный, полутиоацетальный или полуаминальный фрагмент, стабилизированный электроноакцепторным влиянием трифторметильной группы; стереоспецифичности протекания реакций с рядом нуклеофилов с образованием соединений, в которых трифторметильная группа за счет высокой конформационной энергии занимает экваториальное или псевдоэкваториальное положение.

10. Показано, что комплексы фторангидридов алкилсульфанилзамещенных карбоновых кислот с трифторидом бора существуют в виде ацилсульфониевых солей, которые являются новыми ацилирующими реагентами. Их взаимодействие с непредельными углеводородами протекают как сопряженное присоединение ацильного и сульфидного фрагментов комплекса к кратной связи с образованием пяти- и шестичленных циклических сульфониевых солей соответственно. На основе этих реакций предложены новые методы синтеза замещенных непредельных кетонов, дивинилкетонов и 1,3-бутадиенилвинилкетонов, тиопиранонов, арилвинилкетонов.

11. Разработан новый подход к синтезу тиофенов на основе реакции комплекса этилсульфанилацетилфторид/ВРз с ацетиленами, открывающий возможность получения moho-, ди-, три- и тетразамещенных тиофенов.

12. При взаимодействии комплекса этилсульфанилацетилфторид/ВРз с галогенсодержащими аренами обнаружен ранее не известный пример реакций -тандемное электрофильное-нуклеофильное ароматическое замещение.

13. Разработаны новые электрофильные реагенты - комплексы а,р-непредельных амидов с ангидридом трифторметансульфоновой кислоты. Показано, что эти комплексы содержат два реакционных центра - терминальный олефиновый и карбонильный углеродные атомы, и в реакциях с ароматическими соединениями

367 выступают как бифункциональные электрофилы. Найдено, что первоначальная атака осуществляется терминальным углеродным атомом селективно по наиболее реакционноспособному положению ароматического субстрата. Вторая стадия реакции, в зависимости от строения субстрата, приводит к продуктам внутримолекулярной циклизации либо сшивки нескольких молекул субстрата. На основе этого реагента разработаны новые методы синтеза различных классов карбо- и гетероциклических соединений: инданонов и диарилпропанонов, их гетероциклических аналогов, дигидрофеналенов и диметилариламинов, дитиофен-аннелированные циклогептанонов, циклооктанонов и тропонов, а также тетрагидрохинолинонов (в том числе хиральных).

14. Изучено взаимодействие 4-диметиламино-1,1,1-трифтор-З-бутен-2-она с трифторметансульфоновым ангидридом; показано, что образующаяся при этом иминиевая соль гладко реагирует с электронообогащенными ароматическими соединениями с образованием 3-трифторметилзамещенных коричных альдегидов, реакция с анилинами открывает эффективный метод синтеза 2-трифторметилхинолинов.

1.8. Заключение

Данная диссертационная работа посвящена изучению новых электрофильных реагентов на основе солей сульфония и иминия. Заключая первую часть данной работы, посвященную химии сульфониевых солей, мы считаем возможным (на основе результатов полученных нами, а также имеющихся в литературе) сделать некоторые выводы о реакционной способности и влиянии заместителей на природу сульфониевых солей, как электрофилов.

В данной работе были получены и исследовались в качестве новых электрофильных реагентов несколько новых типов функционально замещенных солей сульфония -(трифторметилсульфонилокси)сульфоний трифлаты и трифторметилсульфонил)сульфоний трифлаты, дисульфоний дикатионы, диметилацилсульфониевые соли, диметилтрифторацетилсульфониевые соли, внутримолекулярные аналоги ацилсульфониевых солей - комплексы трехфтористого бора с фторангидридами сульфанилзамещенных карбоновых кислот. Оказалось, что поведение этих реагентов в реакциях с нуклеофилами различно: диметилсульфид дитрифлат выступает в качестве мощного сульфониевого электрофила, схожим образом проявляют себя комплексы сульфидов с трифторметансульфоновым ангидридом, то есть в данных электрофилах происходит перенос электрофильного центра на сульфониевый атом серы. Диметилацилсульфониевые соли являются ацилирующими реагентами и реакционным центром в этих солях выступает карбонильный атом углерода. То есть, реакция солей ацилия с диметилсульфидом ведет к модифицированию исходного электрофила с сохранением положения реакционного центра на карбонильном атоме углерода. Промежуточное положение занимают дисульфоний-дикатионы, в них оба электрофильных центра эквивалентны.

Полученные нами данные, а также данные, имеющиеся в литературе, позволяют предположить, что направления атаки нуклеофила, реагирующего с сульфониевыми солями, определяется рядом факторов. На наш взгляд, одним из основных факторов, определяющих реакционную способность, является нуклеофугаость группы X.