

УДК 547.491.4 +661.664.5

Д.В. Гайдаренко,* М.Ю. Шарипов

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

119991, Москва, Ленинский проспект, дом 47

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

* e-mail: g.darya.v@gmail.com

МЕТОД СОЗДАНИЯ СВЯЗИ С-S

Рассмотрен метод создания связи С-S на основе окислительной реакции с участием тиоцианата металла. Разработанный метод позволяет селективно получать целевые продукты с высоким выходом.

Ключевые слова: дикарбонильные соединения, окислитель, тиоцианоген, тиоцианирование.

Важной реакцией образования связи углерод – сера в органическом синтезе является тиоцианирование. Процесс тиоцианирования чаще всего описывается тремя основными видами механизмов: электрофильным (полярным), радикальным или механизмом переноса заряда.[1] Впервые электрофильный механизм был предложен Kaufmann H. для системы $\text{Cu}(\text{SCN})_2/\text{Cl}_2$. [2] Было обнаружено, что димер – тиоцианоген $(\text{SCN})_2$ существует в реакционной среде и в сочетании с хлором является окислительным агентом S-S связи тиоцианогена, поляризуемой для образования положительного заряда на одном из атомов серы в виде тиоцианатхлорида (Схема 1). Следует отметить, что димер – тиоцианоген был открыт впервые Söderbäck E. в 1919 году.[3]



Схема 1. Образование тиоцианатного нуклеофила.

Обзор существующих механизмов тиоцианирования показывает, что тиоцианоген является ключевым соединением (электрофилом) в процессе роданирования. Электрохимическое тиоцианирование также характеризуется образованием тиоцианогена.[4] Karade N. предположил, что $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ претерпевает обмен лигандами в ходе начальной нуклеофильной атаки тиоцианат аниона, образуя интермедиат, разлагающийся с образованием нестабильного тиоцианогена (Схема 2).[5]

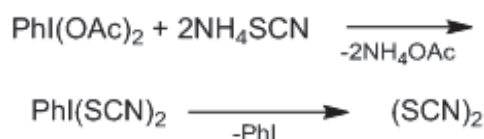


Схема 2. Обмен лигандами при образовании тиоцианогена.

Радикальный механизм был впервые описан Wu G. (Схема 3).[6]. Оксон окисляет индол с образованием катион-радикала, который стабилизируется за счет резонансного эффекта.

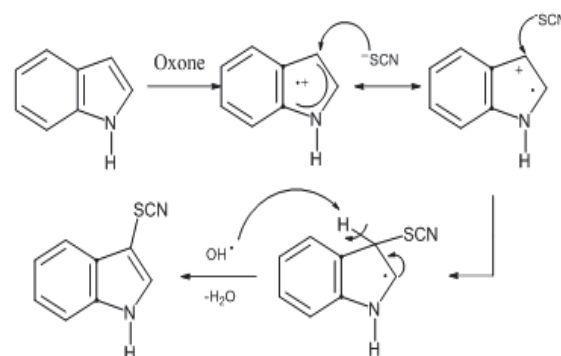


Схема 3. Радикальный механизм тиоцианирования.

Нуклеофильная атака тиоцианатного иона по 3-му положению катион-радикала и 3-Н отщепление от гидроксильного радикала, полученного из оксона после восстановления, приводит к 3-тиоцианатиндолу. Радикальный механизм также был предложен Pan X.-Q. для тиоцианирующей системы $\text{Mn}(\text{OAc})_3/\text{NH}_4\text{SCN}$. [7]

Механизм переноса заряда (образование СТ – комплекса или π -комплекса) был предложен Memarian H. для тиоцианирования с помощью системы $\text{DDQ}/\text{NH}_4\text{SCN}$ (Схема 4).[8]

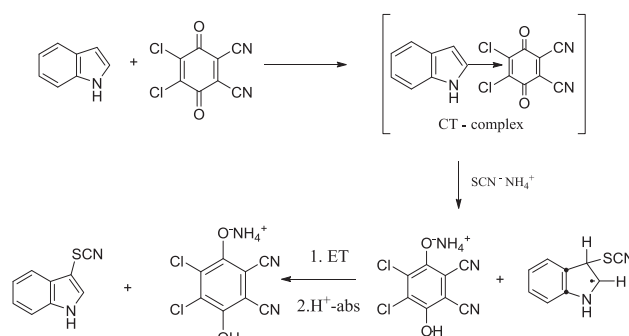


Схема 4. Механизм тиоцианирования через перенос зарядов.

Известные до настоящего времени методы синтеза органических тиоцианатов трудноосуществимы из-за изомеризации целевых продуктов до изотиоцианатов, внутримолекулярных перегруппировок в гетероциклические соединения и образования большого числа побочных продуктов.[9] Кроме этого, методы крайне чувствительны к структуре исходных молекул, что сильно ограничивает их применение.[10] Разработанный метод позволяет селективно

получать целевые продукты **2** с высоким выходом (Схема 5). [11]

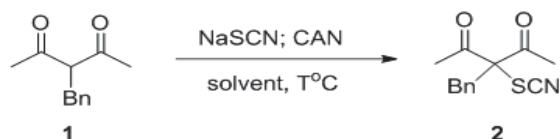


Схема 5. Тиоцианирование α -замещенных β -дикарбонильных соединений под действием церий (IV) аммоний нитрата.

На первом этапе была проведена оптимизация условий синтеза на примере реакции 3-бензил-2,4-пентандиона **1** с тиоцианатом натрия и CAN; изучалось влияние природы растворителя, соотношения реагентов, температуры и процедуры проведения синтеза на выход целевого продукта **2**. Соотношения реагентов изменяли в пределах от 1 до 4 моль NaSCN / моль дикетона **1** и 1-4 моль CAN / моль дикетона **1**. Основной ряд экспериментов проводили при комнатной температуре, часть при температуре 0°C.

В работе использовались растворители, которые хорошо растворяют CAN, за исключением CH_2Cl_2 , который обычно не используется в синтезах с этим реагентом, несмотря на это, целевой продукт удалось выделить с выходом 44%. Меньшие выходы наблюдались при использовании DMSO и H_2O .

В результате оптимизации, удалось получить целевой продукт с практически количественными выходами 91-98%. На следующем этапе работы с применением полученных результатов в одном из наиболее оптимальных опытов, был выполнен синтез ряда ряда тиоцианатов из различных α -замещенных β -дикарбонильных соединений. Можно заключить, что данный метод образования C-S связи позволяет использовать в качестве исходных реагентов различные по природе α -замещенные β -дикарбонильные соединения.

Данное научное исследование проводится при поддержке Фонда содействия малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК» в рамках договора №9404ГУ2/2015.

Гайдаренко Дарья Валерьевна ведущий специалист, Акрихин, Россия, Москва

Шаринов Михаил Юрьевич м.н.с. ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, ассистент кафедры химии и технологии органического синтеза РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Nikoofar K., A brief on thiocyanation of N-activated arenes and N-bearing heteroaromatic compounds. // Chem. Sci. Trans. – 2013, 691-700.
2. Kaufmann H.P., Külchler K.A., Eine weitere neue Methode zur Rhodanierung organischer Verbindungen. // European Journal of Inorganic Chemistry. 1934. Vol.67. P. 944-948.
3. Söderbäck E., Studien über das freie Rhodan. // Liebigs Annalen der Chemie. 1919. Vol. 419. P. 217-322.
4. Gitkis A., Becker J.Y., Anodic thiocyanation of mono- and disubstituted aromatic compounds. // Electrochim. Acta. – 2010. – 55. – С. 5854-5859.
5. Karade N.N., Tiwari G.B., Efficient and mild oxidative nuclear thiocyanation of activated aromatic compounds using ammonium thiocyanate and diacetoxyiodobenzene. // Synth. Commun. – 2005. – 35. – С. 1197-1201.
6. Wu G., Kiu Q., Regioselective thiocyanation of aromatic and heteroaromatic compounds using ammonium thiocyanate and oxone. // Tetrahedron Lett. – 2005. – 46. – С. 5831-5834.
7. Pan X.Q., Lei M.Y., Mn(OAc)₃ – promoted regioselective free radical thiocyanation of indoles and anilines. // Tetrahedron Lett. – 2009. – 50. – С. 347-349.
8. Memarian H.R., Mohammadpoor-Baltork I., DDQ-promoted thiocyanation of aromatic and heteroaromatic compounds. // Can. J. Chem. – 2007. – 85. – С. 930-937.
9. Prakash O., Kaur H., Batra H., Rani N., α -Thiocyanation of carbonyl and β -dicarbonyl compounds using (dichloroiodo)benzene – lead(II) thiocyanate. // Journal of Organic Chemistry. 2001. Vol. 66. P. 2019-2023.
10. Гайдаренко Д.В., Шаринов М.Ю., Тиоцианирование β -дикарбонильных соединений. X Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2014 – УССТ». Успехи в химии и химической технологии (сб. науч. трудов) – Т.28, №9. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014г, С. 62-65.
11. Alexander O. Terent'ev, Mikhail Yu. Sharipov, Alexey P. Glinuskin, Igor B. Krylov, Darya V. Gaidarenko, Gennady I. Nikishin, Selective synthesis of α -thiocyanates from β -dicarbonyl compounds using cerium(IV) ammonium nitrate (CAN) and sodium thiocyanate. Striking difference in the thiocyanation of malonates compared with β -diketones and β -oxo esters. // Mendeleev Communication, 2016, 26, 226-227.

*Gaidarenko Darya Valer'evna, * Sharipov Mikhail Yuryevich*

N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Science, Moscow, Russia.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: g.darya.v@gmail.com

THE METHOD OF C-S BOND FORMATION

Abstract. The method of C-S bond formation on the basis of oxidation reaction with metal thiocyanate is observed. The developed method allows to obtain selectively the objective products with high yields.

Key words: dirhodane, oxidant, β -dicarbonyl compounds; thiocyanation