

УДК 547.235.42 : 547.544

УСПЕХИ ХИМИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСУЛЬФОНОВ

*А. Л. Фридман, Ю. С. Андрейчиков, В. Л. Гейн,
С. С. Новиков*

В обзоре рассмотрены методы синтеза α -дiazосульфонов, систематизированы литературные данные по физико-химическим свойствам, УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии этого интересного класса алифатических diaзосоединений. Большое внимание уделено химическим превращениям α -дiazосульфонов через промежуточное образование карбокатионов и сульфонилкарбенов, а также реакциям по азоту diaзогруппы. В ряде случаев приведено сравнительное описание химических свойств α -дiazосульфонов и α -дiazокетонов. Обзор является первой в литературе сводкой по химии α -дiazосульфонов.

Библиография — 76 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2284
II. Методы синтеза	2285
III. Общая характеристика, строение, спектры	2289
IV. Химические свойства	2292

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время химии алифатических diaзосоединений был посвящен ряд интересных обзоров¹⁻⁸. Эти работы касались в основном методов синтеза, свойств и строения diaзоалканов или diaзокарбонильных соединений. Химия α -дiazосульфонов в них фактически не рассматривалась. Между тем этот класс алифатических diaзосоединений привлекает внимание исследователей благодаря наличию в молекуле сульфонильной и diaзогруппы. Сочетание этих группировок позволяет синтезировать новые типы сульфонов, получение которых другими путями затруднительно. Кроме того, α -дiazосульфоны представляют теоретический интерес в плане сравнения их реакционной способности с реакционной способностью α -дiazокетонов, diaзофосфанов и силдидиазоалканов.

Первое diaзосульфонильное соединение — diaзометионат калия — синтезировано в 1895 году Пехманом⁹. С этого времени вплоть до 1962 года не было описано ни одного нового метода синтеза α -дiazосульфонов и ни одного нового соединения этого класса.

Плодотворный этап в химии α -дiazосульфонов начинается с 1962 года, когда голландские химики Леусен и Стратинг¹⁰ описали способ получения моносульфонилдiazометанов, а немецкие исследователи Клагес и Ботт¹¹ опубликовали сообщение о бис-(фенилсульфонил)-дiazометане. Последующие успехи в области синтеза diaзосульфонов (которых к настоящему времени насчитывается около пятидесяти) стимулировали повышенный интерес к строению и свойствам этих соединений.

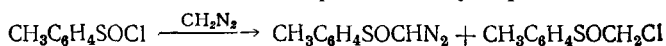
Целью данной статьи является систематизация литературных данных по методам получения, строению и химическим свойствам diaзосульфонов.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

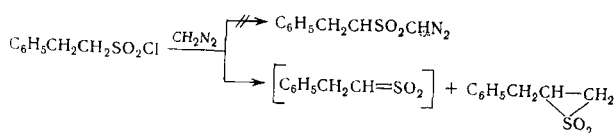
Классический метод синтеза α -диазокетонн ¹² взаимодействием хлорангидридон карбоновых кислот с избытком диазометана



приводит к положительным результатам только в случае хлорангидрида *p*-толуолсульфиновой кислоты ¹³, который образует в этой реакции толилсульфенилдиазометан и α -хлор- α -толилсульфенилметан:

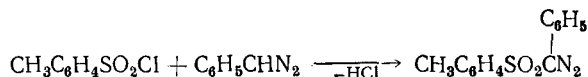


С хлорангидридом 2-фенилэтансульфоновой кислоты взаимодействие протекает в присутствии оснований через промежуточный 2-фенилтиоацетальдегиддиоксид до бензилэтиленсульфона ¹⁴.



α -Диазосульфон при этом не образуется ¹⁵. Очевидно, диазометан не способен атаковать атом серы ввиду его недостаточной электрофильности. Именно поэтому α -дiazосульфоны, за исключением диазометилоната калия, длительное время не были известны.

Следует отметить, что в одном из последних сообщений ¹⁶ описан синтез α -*p*-толилсульфонил- α -фенилдиазометана из *p*-толуолсульфонилхлорида и фенилдиазометана:

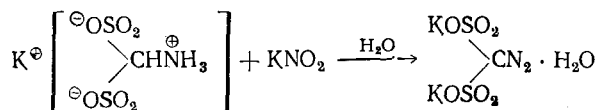


По нашему мнению, этот способ получения α -дiazосульфонон нуждается в подробном изучении, так как он описан только на одном примере, а диазопроизводное не было выделено в чистом виде.

Основные методы синтеза α -дiazосульфонон были разработаны в шестидесятых годах нашего столетия. К ним относятся: окисление гидразонн бис-(сульфонил)-кетонн, введение диазогруппы в активированную метиленовую группу при помощи тозилазида, щелочное расщепление *N*-нитрозоуретанн и α -дiazо- β -оксосульфононн. Перечисленные методы неравноценны по своей доступности, универсальности, простоте. Однако совокупность их позволяет получать α -дiazосульфонон с различными заместителями.

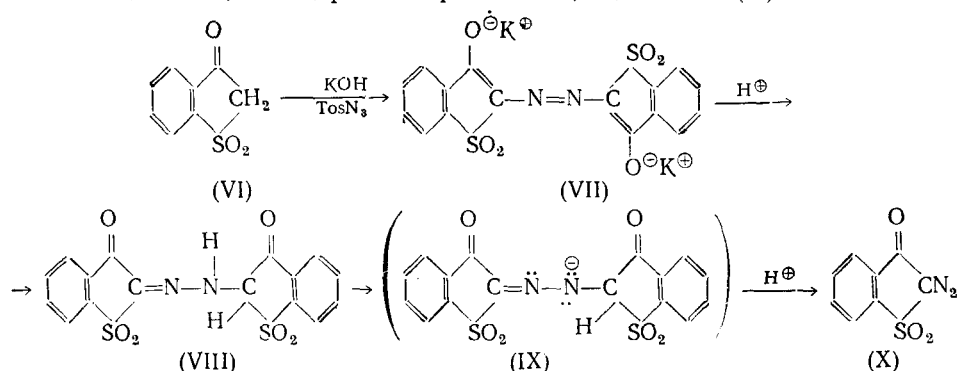
1. Диазотирование солей аминометионовой кислоты

Метод заключается в диазотировании аминометилоната калия ⁹ (натрия ¹⁷) нитрит-ионом при повышенной температуре.



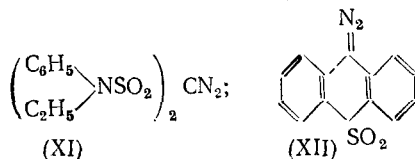
Метод описан только на примере двух соединений. Не исключено, однако, что он может быть использован для диазотирования других производных аминометионовой кислоты.

диазоалканов²⁶. В частности, по этой реакции осуществлен интересный синтез 2-диазо-2,3-дигидротионафтенон-3-1,1-диоксида (X)²²

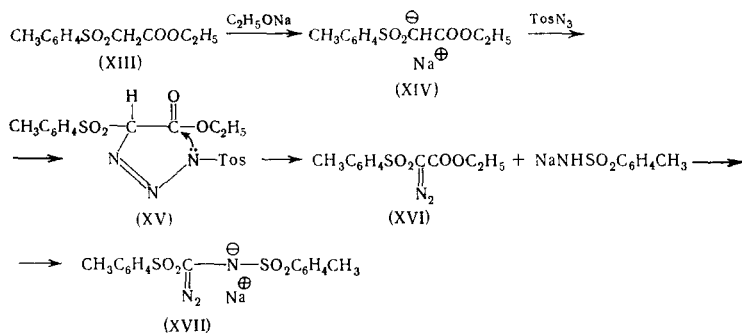


На первой стадии 2,3-дигидротионафтенон-3-1,1-диоксид (VI) под действием тозилазида в щелочной среде переходит в дикалиевую соль азосоединения (VII). При подкислении (VII) превращается в гидразон (VIII), который при кипячении в этиленгликоле через промежуточное соединение (IX) переходит в диазосульфенон (X). Последний под действием щелочи и исходного соединения (VI) может перейти в дикалиевую соль (VII). В качестве оснований используют триэтиламин²⁴ или этилат калия²⁷, в качестве растворителя — ацетонитрил²⁸.

Этим методом были получены бис-(этилфениланилид)-диазометаноной кислоты (XI)²¹ и 9-диазотиоксантен-S,S-диоксид (XII)²⁷.



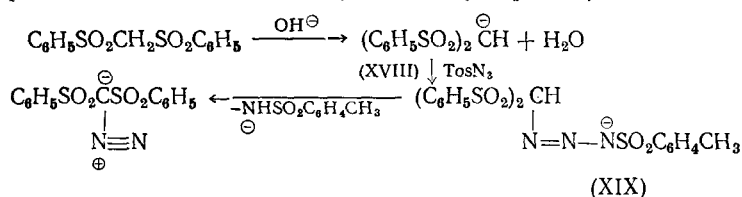
Реакция тозилазида с этиловым эфиром *p*-толилсульфонилюксусной кислоты (XIII) в зависимости от растворителя и основания протекает в двух направлениях. С эквимолекулярными количествами этилата натрия и тозилазида в смеси абсолютный этанол — эфир при 0° практически мгновенно образуется натриевая соль *p*-толилсульфониламида *p*-толилсульфонилдиазоуксусной кислоты²³ (XVII). Авторы считают, что возникающий вначале из сульфона (XIII) под действием основания карбанион (XIV) образует с тозилазидом промежуточный аддукт (XV). Распад его приводит к образованию этилового эфира *p*-толилсульфонилазидоуксусной кислоты (XVI) и натриевой соли *p*-толилсульфониламида. Взаимодействие последних дает конечный продукт реакции — натриевую соль диазосульфена (XVII).



Промежуточный диазосульфон (XVI) удалось выделить при взаимодействии эквимолекулярных количеств тозилазида с сульфеном (XIII) в хлористом метиле в присутствии триэтиламина²⁵. Возможность выделения диазосульфена (XVI) в данном случае объясняется слабой сольватацией продуктов реакции молекулами растворителя.

Недавно метод введения диазогруппы в *бис*-(арилсульфонил)-метаны при помощи тозилазида был модифицирован²⁸. Авторы предложили добавлять щелочной водно-спиртовой раствор исходного *бис*-(арилсульфонил)-метана к тройному избытку тозилазида в спирте. Это позволяет получать стабильные выходы диазосульфенов, тогда как первоначальная методика дает возможность выделять гидразоны *бис*-(арилсульфонил)-формальдегида с малым выходом и лишь незначительные количества *бис*-(арилсульфонил)-диазометанов.

Реакция включает образование карбаниона (XVIII), продукта сочетания его с тозилазидом (XIX) и расщепление последнего на *бис*-(арилсульфонил)-диазометан и анион тиоилсульфониламида. Этим способом синтезирован, в частности, *бис*-(мезитилсульфонил)-диазометан

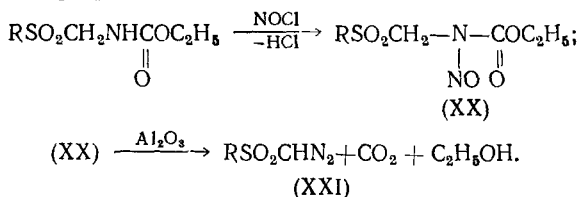


В связи с критическими замечаниями, высказанными Хейсом и Холтом²⁸ по поводу методики введения диазогруппы в *бис*-(арилсульфонил)-метаны, предложенной Клагесом и Боттом²¹, мы проанализировали обе указанные работы и пришли к выводу, что метод Хейса и Холта более совершенен, так как он позволяет получать α -диазо- β -дисульфены с большими выходами при меньших затратах труда.

4. Расщепление N-нитрозоуретанов

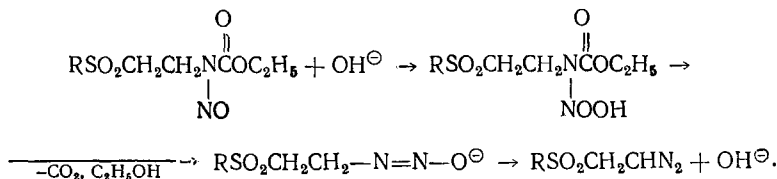
Щелочное расщепление N-нитрозоуретанов широко используется для синтеза диазоалканов и α -диазокетенов. Это наиболее разработанный метод синтеза и для диазосульфенов. Достаточно сказать, что этим способом синтезировано подавляющее большинство алкил- и арил- α -диазосульфенов²⁹, а также некоторые α -алкил- α -сульфонилдиазометаны¹⁶ и β -сульфонилдиазосоединения³⁰.

Синтез состоит из двух стадий: 1) Нитрозирование исходного уретана. В качестве нитрозирующего агента используют нитрозилхлорид. Получение исходных N-арил- и N-алкилсульфонилметилуретанов хорошо разработано^{31, 32} и не представляет большого труда. 2) Расщепление N-нитрозоуретана до диазосульфена окисью алюминия. Реакцию проводят на хроматографической колонке.



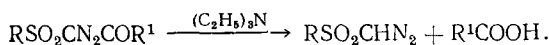
Для синтеза некоторых β -диазосульфенов³⁰ более предпочтительным является расщепление N-нитрозоуретанов щелочью. Реакция может

быть описана схемой:

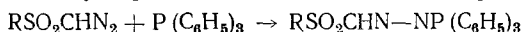


5. Расщепление α -диазо- β -оксосульфонов

Метод сводится к расщеплению α -диазо- β -оксосульфонов триэтил-амином в сухом метаноле ²⁴.



Образующийся диазосульфид выделяют в виде трифенилфосфазина:



Следует отметить, что в реакцию расщепления вступают только те α -диазо- β -оксосульфиды, у которых в арильном остатке в пара- и орто-положениях к сульфонильной группе находится электронодонорный заместитель OCH_3 , CH_3 . В случае α -ацетил- и α -бензоил-(*p*-нитрофенилсульфонил)диазометана расщепление триэтиламин в метаноле приводит к продуктам неустойчивого строения. Расщепление указанного α -диазо- β -оксосульфона до *p*-нитрофенилсульфонилдиазометана без затруднений протекает на окиси алюминия в смеси хлороформа с этанолом.

Синтез α -диазосульфидов описанным методом имеет органическое применение из-за невысокого выхода конечных продуктов (30—45%) и трудностей, связанных с их выделением из реакционной смеси.

III. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, СТРОЕНИЕ, СПЕКТРЫ

1. Характеристика диазосульфидов

Диазосульфиды представляют собой ярко-желтые вещества, большинство из которых легко кристаллизуется. Производные моносульфонилдиазометана ²⁹, а также α -диазо- β -оксосульфиды ^{22–24} можно хранить длительное время при -20° в темноте. Устойчивость их широко меняется и приблизительно соотносится с температурой плавления. Жидкий фенилсульфонилдиазометан разлагается в течение нескольких дней. Введение алкильных заместителей в *p*-положение фенильного кольца понижает устойчивость α -диазосульфидов, и они полностью разлагаются при комнатной температуре за несколько часов. Стабильность этих соединений увеличивается в эфирном растворе. Кристаллические арилзамещенные α -диазосульфиды более устойчивы, хотя и они медленно разлагаются при комнатной температуре и на свету. Некоторые α -диазосульфиды (например, бензилсульфонилдиазометан) не меняют температуры плавления при хранении в темноте в течение 4-х месяцев. Еще более устойчивы производные бис-(алкил- или арилсульфонил)-диазометана ²¹. Их можно хранить длительное время на свету при комнатной температуре.

β -Диазосульфиды, наоборот, крайне неустойчивы и могут существовать только в растворе ³⁰. Однако стабильность их повышается с введением фенильного заместителя к α -углеродному атому. Таким образом,

$\tau=4,57$ и $4,98$. В α -диазоацетоне для α -протона $\tau=4,82$. В ряду арилзамещенных α -диазосульфонон пара-заместители оказывают некоторое влияние на положение полосы поглощения диазогруппы в ИК-спектре и на значение химического сдвига α -протона. Электронодонорные заместители, например метоксигруппа, способствуют увеличению электронной плотности на α -углеродном атоме. Об этом свидетельствуют данные ИК- и ЯМР-спектроскопии. Так, для *p*-метоксифенилсульфонилдiazометана и *p*-нитрофенилсульфонилдiazометана поглощение диазогруппы в ИК-спектре находится соответственно в области $2103,3$ и $2108,2$ см^{-1} , сигналы α -протонов в ЯМР-спектре имеют соответственно $\tau=4,75$ и $4,57$. Естественно, что увеличение электронной плотности на α -углеродном атоме диазосульфона приводит к усилению экранирования α -протона и, следовательно, к более высоким значениям химического сдвига.

Из-за магнитной анизотропии бензольного кольца значения химического сдвига α -протонов в арилзамещенных α -диазосульфонах меньше, чем в алкилзамещенных ²⁹.

Введение второй арилсульфонильной группы в молекулу α -диазосульфона способствует увеличению вклада структуры (XXII) в резонансный гибрид α -диазосульфона, о чем свидетельствует, например, смещение полосы поглощения диазогруппы в ИК-спектре в область высоких частот на $20\text{--}30$ см^{-1} . Так, диазогруппа в бис-(фенилсульфонил)-дiazометане ²¹ поглощает в области 2130 см^{-1} , а в фенилсульфонилдiazометане — в области 2104 см^{-1} . Замещение α -водородного атома в диазосульфонах на ацильный или карбалдоксильный остаток также способствует сдвигу полосы поглощения диазогруппы в ИК-спектре в области больших частот. Иллюстрацией могут служить α -ацетил- α -(*p*-нитрофенилсульфонил)-дiazометан ²⁴, *p*-нитрофенилсульфонилдiazометан ²⁹ и этиловый эфир *p*-толилсульфонилдiazоуксусной кислоты ²⁵ (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 2
УФ-спектры некоторых α -диазосульфонон *

X	$\nu_{\text{макс}} \cdot \text{нм}$	$\lg \epsilon$	X	$\nu_{\text{макс}} \cdot \text{нм}$	$\lg \epsilon$
CH ₃ O	390	1,87	CF ₃	383	1,84
CH ₃	390	1,79	NO ₂	385	1,97
Cl	385	1,84			

* Спектры сняты в растворе 40%-ный диоксан—вода.

Введение метиленовой группы в α -диазосульфоны приводит к нарушению цепи сопряжения между диазо- и сульфонильной группами, к уменьшению вклада структуры (XXII) в резонансный гибрид. Все это находит отчетливое отражение в ИК-спектрах β -диазосульфонон, полоса поглощения диазогруппы в которых сдвинута в сторону меньших частот по сравнению с α -диазосульфонами на $30\text{--}50$ см^{-1} . Например, 2-(*p*-толилсульфонил)-1-фенилдiazозтан ³⁰ и 9-дiazотиоксантен-S,S-диоксид ²¹ поглощают соответственно в области 2050 и 2075 см^{-1} .

Подробного изучения УФ-спектров α -диазосульфонон не проводилось ³³⁻³⁵. УФ-спектры *m*-замещенных арилдiazосульфонон, приведенные в табл. 2 ³⁴, показывают, что диазосульфоны поглощают в области 390 нм, что соответствует $n \rightarrow \pi^*$ переходу в диазогруппе.

ТАБЛИЦА 3
Влияние растворителя на изменение частоты $n \rightarrow \pi^*$
перехода в УФ-спектрах RSO_2CHN_2

R	Растворитель	$\nu_{\text{макс}}$, см^{-1}	$\lg \epsilon_{\text{макс}}$
$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	CCl_4	25000	1,88
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25300	1,84
	40% диоксан— H_2O	25600	1,79
$m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	CCl_4	24700	1,88
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25200	1,86
	40% диоксан— H_2O	25600	1,87
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	CCl_4	25600	1,21
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25800	1,23
	40% диоксан— H_2O	26300	1,26

Полярность растворителя влияет на энергию $n \rightarrow \pi^*$ перехода, что отражается в положении максимума поглощения диазогруппы. Как видно из табл. 3, более полярные растворители сдвигают максимум поглощения α -дiazосульфонов в сторону более коротких волн.

α -Дiazосульфоны, подобно α -дiazокетонам, образуют водородные связи^{35, 36}. В обоих случаях донором протонов является метиновый водород diaзофрагмента, а акцептором — сульфонильная или карбонильная группы. α -Дiazосульфоны являются более сильными донорами протонов и более слабыми их акцепторами по сравнению с α -дiazокетонами.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

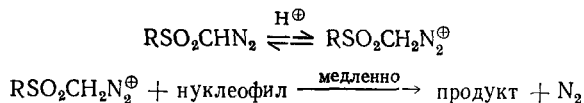
Для diaзосульфонов характерны три типа превращений: 1) реакции с выделением азота; 2) реакции по азоту diaзогруппы; 3) замещение α -водородного атома. Наиболее полно изучены превращения первого типа, гораздо меньше — реакции второго и особенно третьего типов. Говоря о химических свойствах diaзосульфонов, следует иметь в виду, что изучение этих соединений ведется фактически лишь 10—15 лет, поэтому многие интересные превращения этого класса соединений еще не исследовались.

Ниже по типам механизмов реакций суммированы известные к настоящему времени химические превращения diaзосульфонов.

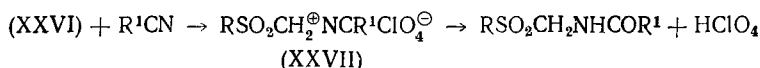
1. Реакции, протекающие с образованием карбокатионов

К этому циклу превращений относятся реакции diaзосульфонов с водой, кислотами, трет-бутилгипохлоритом, хлористым сульфуром, а также с оксидами азота.

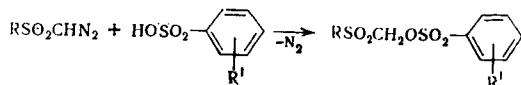
Изучение гидролиза α -дiazосульфонов^{34, 37—40} в воде и в смесях вода — диоксан показывает, что катализируемый кислотами распад протекает по бимолекулярному A-2 механизму. На первой стадии происходит быстрая обратимая протонизация исходного diaзосульфона, а на следующей стадии, определяющей скорость реакции, возникающий diaзониновый ион взаимодействует с молекулой нуклеофила, образуя конечный продукт реакции.



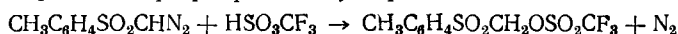
точного аддукта (XXVII) образуются сульфонилметиламиды.



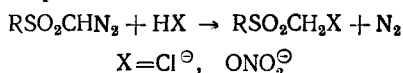
Ароматические сульфокислоты при взаимодействии с α -дiazосульфoнами образуют сульфoнаты α -оксиметилсульфoнов^{45, 47}.



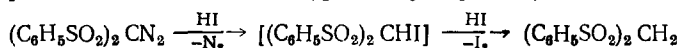
Значительный интерес представляют трифторметилсульфонаты α -оксиметилсульфoнов, легко образующиеся при взаимодействии α -дiazосульфoнов с трифторметилсульфoновой кислотой⁴⁸.



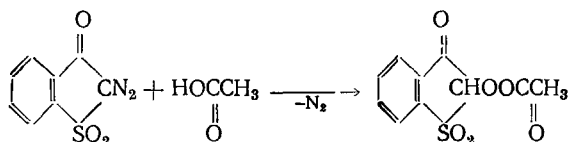
Эти соединения легко реагируют с различными нуклеофилами по типу S_N2 с образованием α -замещенных сульфoнов. α -Diazосульфoны без затруднений реагируют с азотной и соляной кислотами^{29, 49}; реакция приводит к получению производных этих кислот.



В реакции ди-(фенилсульфонил)-дiazометана с иодистоводородной кислотой⁵⁰ вместо ожидаемого ди-(фенилсульфонил)-иодметана образуется ди-(фенилсульфонил)-метан. Очевидно, промежуточный ди-(фенилсульфонил)-иодметан восстанавливается второй молекулой иодистоводородной кислоты до ди-(фенилсульфонил)-метана.

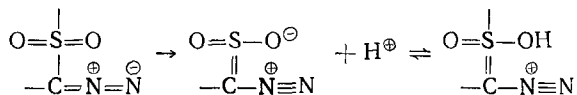


α -Diazо- β -оксосульфoны менее реакционноспособны по отношению к кислотам по сравнению с α -дiazосульфoнами. Так, 2-дiazо-2,3-дигидро-тионафтенон-3-ил, 1,1-диоксид реагирует с уксусной кислотой только при нагревании и в присутствии меди в качестве катализатора²².



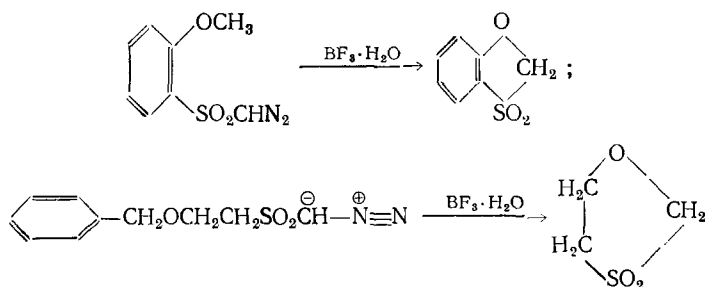
Бис-(арилсульфонил)-дiazометаны еще более устойчивы к действию кислот. Бис-(фенилсульфонил)-дiazометан¹⁹, например, можно перекристаллизовать из ледяной уксусной кислоты.

Такое поведение α -дiazо- β -кетосульфoнов и бис-(арилсульфонил)-дiazометанов объясняется перехватом протона, атакующего α -углеродный атом, сульфoнильной группой.

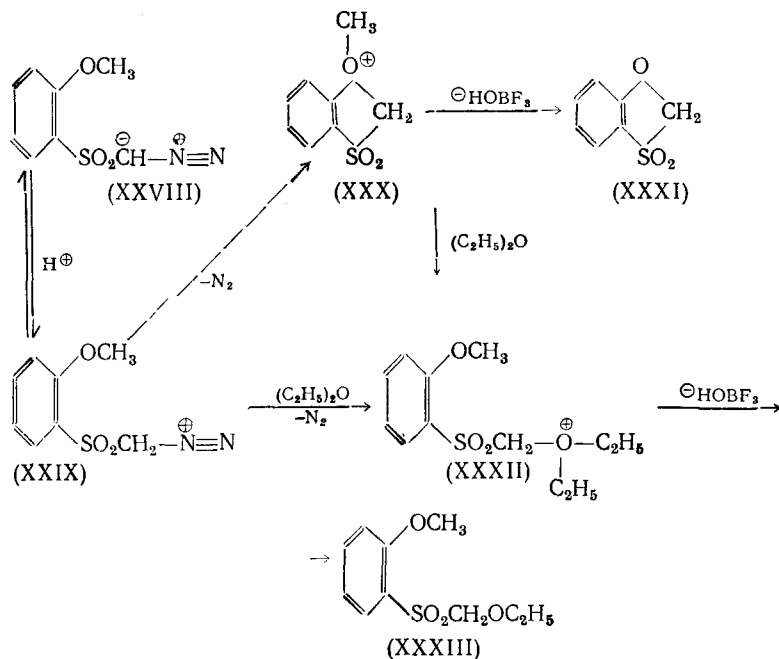


Аналогичные закономерности наблюдаются и в ряду α -дiazокетонoв. Однако в случае α -дiazосульфoнов в результате большей активности сульфoнильной группы эти явления выражены более отчетливо.

Некоторые α -дiazосульфоны под действием кислот подвергаются реакциям циклизации. Так, *o*-метоксифенилсульфонилдiazометан и бензильовый эфир окситилсульфонилдiazометана в эфирном растворе при действии гидрата треххлористого бора превращаются соответственно в 1,3-бензооксатиолан-3,3-диоксид и 1,3-оксатиолан-3,3-диоксид⁵¹.

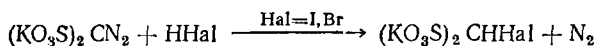


На первой стадии реакции происходит протонирование исходного диазосульфона (XXVIII). Образующийся при этом диазониевый ион (XXIX) отщепляет азот, превращаясь в оксониевый ион (XXX). Последний переходит в конечный 1,3-бензооксатиолан-3,3-диоксид. При взаимодействии (XXIX) или (XXX) с молекулами растворителя образуется промежуточный оксониевый ион (VVVII), превращающийся в α -этокси- α -*o*-метоксифенилсульфонилметан (XXXIII).



При исключении из сферы реакции диэтилового эфира и проведения ее в хлористом метиле выход оксатиолана (XXXI) возрастает до 72% вместо 65%.

Диазометионат калия реагирует с галогеноводородными кислотами с образованием солей галогенометионовой кислоты^{9, 52}.

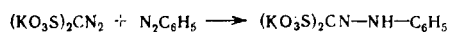


При взаимодействии диазометионата калия с иодом⁹ выделена ди-калиевая соль диодметандисульфоновой кислоты.

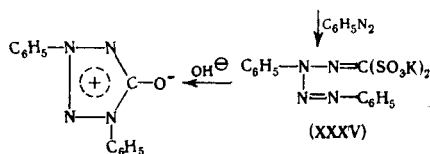


Следует отметить, что образующиеся в этих реакциях малоизученные производные метионовой кислоты представляют существенный интерес в качестве химических реагентов.

Диазометионат калия вступает во взаимодействие с ароматическими диазосоединениями. Так, в реакции с ацетатом фенилдиазония образуется фенилгидразон (XXIV)⁵³, который в избытке гидрата фенилдиазония превращается в диазобензолфенилгидразон метионата калия (XXXV). Последний под действием щелочи превращается в 1,3-дифенилтетразолон⁵⁴.

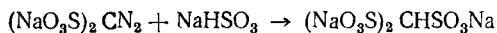


(XXIV)

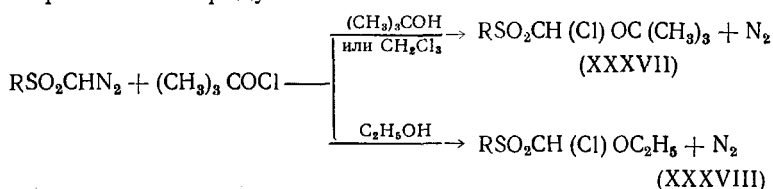


(XXXV)

Диазометионат натрия легко реагирует с бисульфитом натрия с образованием соли метантрисульфоновой кислоты^{9, 17}.



Взаимодействие α -диазосульфонов с *трет*-бутилгипохлоритом протекает по ионному механизму. В зависимости от растворителя могут быть получены различные продукты⁵⁵.

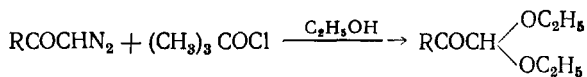


(XXXVII)

(XXXVIII)

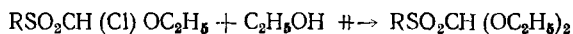
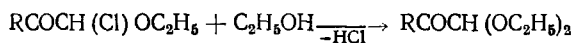
На первой стадии этой интересной реакции происходит присоединение электрофильного хлора *трет*-бутилгипохлорита к α -углеродному атому диазосульфона с образованием ионной пары $\text{RSO}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{N}_2^+ \cdot \text{BtO}^-$ (XXXVI), сольватированной молекулами *трет*-бутанола. Образование сульфона (XXXVII) происходит в результате вытеснения азота либо *трет*-бутоксанионом, либо молекулами *трет*-бутанола. В этиловом спирте сульфон (XXXVIII) возникает в результате сольволиза ионной пары (XXXVI) растворителем. Следует отметить, что разрушение (XXXVI) сопровождается образованием нескольких побочных продуктов, состав которых пока не установлен.

В отличие от α -диазосульфов, α -диазокетоны реагируют с *трет*-бутилгипохлоритом с образованием ацеталей⁵⁵.

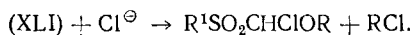
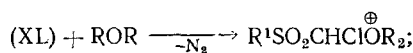
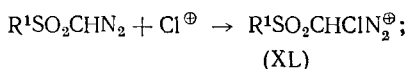
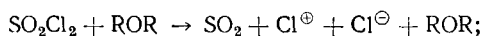


Это объясняется различной способностью атома хлора в α -хлор- α -алкоксиметилсульфонах (XXXVII) или (XXXVIII) и α -хлор- α -алкоксиметил-

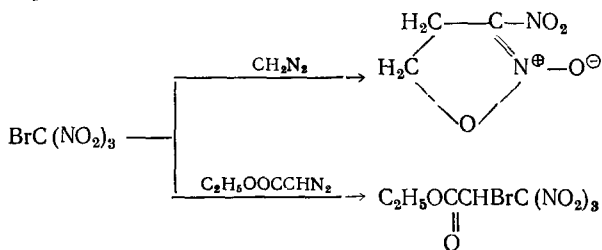
кетонах (XXXIX) к нуклеофильному замещению⁵⁶.



Движущей силой реакции α -дiazосульфонов с хлористым сульфуром в эфире⁵⁷ является атака диазпроизводного катионом хлорония, образующимся при взаимодействии хлористого сульфурала с эфиром. Возникающий при этом диазониевый ион (XL) в среде эфира превращается в оксониевый ион (XLI). Последний в результате нуклеофильной атаки хлорид-ионом превращается в α -хлор- α -алкоксисульфон.

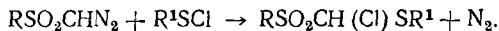


Следует отметить, что в последнее время наблюдается повышенный интерес исследователей к реакциям диазпроизводных с соединениями, являющимися донорами положительных ионов галогенов. Многие из этих реакций позволяют найти новые методы синтеза ацеталей, галогензамещенных эфиров, сульфонов, гетероцепных и гетероциклических соединений. В качестве примера можно привести реакции диазометана и диазоуксусного эфира с бромтринитрометаном⁵⁸, приводящие соответственно к N-окси-3-нитроизоксазолину и этиловому эфиру α -бром- β,β -тринитропропионовой кислоты.



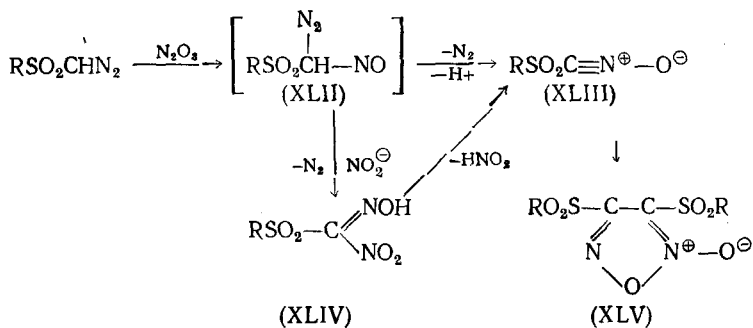
Можно ожидать, что дальнейшее изучение таких реакций α -дiazосульфонов приведет к синтезу новых интересных сульфонов.

В реакции α -дiazосульфонов с сульфенилхлоридами образуются α -хлор- α -алкилсульфенилсульфоны⁵⁹.



Эти соединения имеют четыре различных заместителя при одном углеродном атоме и являются, таким образом, асимметричными производными ортомуравьиной кислоты. По мнению авторов⁵⁹, возможны три аспекта исследования этого нового класса соединений: изучение реакционной способности хлора в реакциях нуклеофильного замещения; связывание углерода при центральном атоме основными реагентами, что должно привести к соединениям карбеноидного типа; исследование перегруппировки Фаворского в случае $\text{R}=\text{ArCH}_2$.

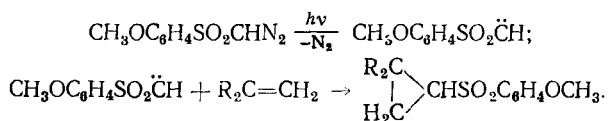
Недавно описана реакция α -дiazосульфонов с трехокисью азота⁶⁰. Взаимодействие начинается с атаки диазопроизводного катионом нитрозония. Промежуточный диазониевый ион (XLII) отщепляет азот, превращаясь в окись нитрила (XLIII), или реагирует с нитрит-ионом, образуя нитроловую кислоту (XLIV), которая после выделения азотистой кислоты также превращается в окись нитрила (XLIII). Последняя димеризуется в фуроксан (XLV).



Синтез фуроксанов представляет существенный интерес, так как эти соединения обладают противолейкемической активностью⁶¹ и являются ускорителями роста растений⁶².

2. Реакции с образованием сульфонилкарбенов

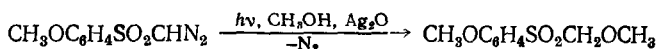
Диазосульфоны являются удобным источником сульфонилкарбенов. Возникновение последних обнаружено при образовании соответствующих производных циклопропана в реакции фотолиза α -дiazосульфонов в присутствии олефинов^{63, 64}.



Реакцию проводят в смеси алкен — бензол 10 : 1 в атмосфере азота. Бензол добавляют для увеличения растворимости диазосульфона. Хорошие выходы циклопропанов (75—85%) оправдывают эту операцию, хотя сам бензол, как известно, также применяют для связывания карбенов. Однако в данном случае сульфонилкарбены реагируют с алкенами значительно быстрее, чем с бензолом.

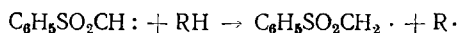
Присоединение сульфонилкарбена к *цис*- и *транс*-бутену-2 является *цис*-стереоспецифическим⁶⁴, что свидетельствует о синглетном состоянии несвязанных электронов в карбене.

Образование *p*-метоксифенилсульфонилкарбена постулировано при разложении *p*-метоксифенилсульфонилдiazометана в метаноле⁶². Реакция протекает под действием УФ-облучения в присутствии окиси серебра и приводит к образованию *p*-метоксифенилметоксиметилсульфона.

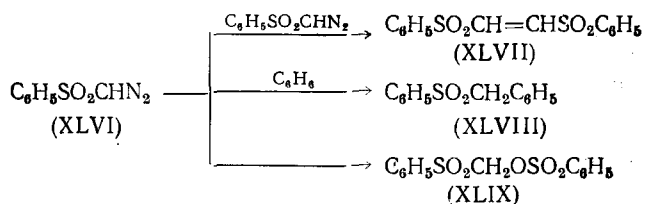


Возникновение сульфонилкарбена наблюдается также при термическом разложении фенилсульфонилдiazометана в бензоле⁶⁵. При этом наря-

ду с продуктом димеризации карбена — 1,2-дифенилсульфонилэтиленом образуется небольшое количество продукта внедрения карбена в связь C—H бензола — фенилсульфонилфенилметана⁶⁵. Кроме этих продуктов, образуется эфир бензолсульфокислоты и фенилсульфонилкарбинола (XLIX). Авторы считают, что образование этого продукта можно объяснить распадом исходного diaзосульфона на радикал фенилсульфонила $RSO_2\cdot$, который захватывает кислород. Получающийся при этом радикал сульфиноксида $RSO_2\cdot$ реагирует с фенилсульфонилметильным радикалом, образующимся по реакции:

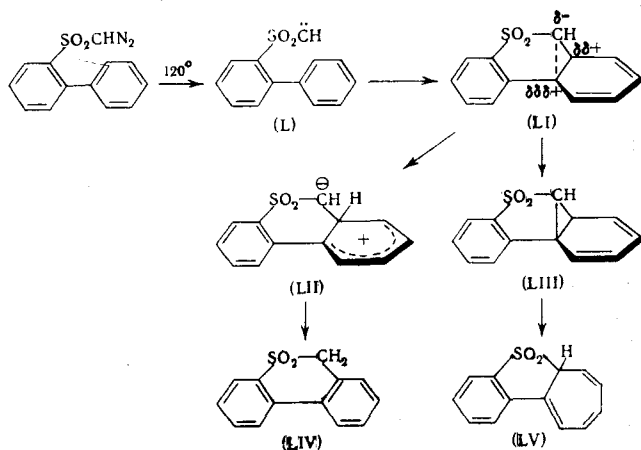


Димеризация указанных радикалов и дает конечный эфир (XLIX). При фотолизе (XLVI) в бензоле (XLVII) фактически не образуется, выход (XLVIII) остается тем же, а выход (XLIX) заметно возрастает.

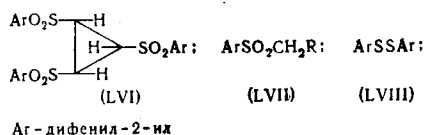


Фотолиз и термолиз (XLVI) в циклогексене⁶⁵ приводит к *экзо*- и *эндо*-7-фенилсульфонилноркаранам в отношении 68:32; соединения (XLVII) и (XLIX) не обнаружены. Термическое разложение фенилсульфонилдiazометана в циклогексане приводит к образованию продукта внедрения $C_6H_{11}CH_2SO_2C_6H_5$ с выходом 43% и соединения (XLIX) с выходом 6,9%. Фотолитический распад diaзосульфона (XLVI) в этом же растворителе дает упомянутый продукт внедрения с выходом 12% и соединение (XLIX) с выходом 39%.

Термическое разложение дифенил-2-сульфонилдiazометана при 120° приводит к внутримолекулярным продуктам внедрения карбена (L) в связь C—H или C—C⁶⁶. Эта реакция, по мнению авторов, протекает через промежуточный внутримолекулярный комплекс (LI), который переходит или в σ -комплекс (LII), или в промежуточный норкардиен (LIII). Последние превращаются в продукт внедрения по C—H (LIV) или C—C связям (LV).

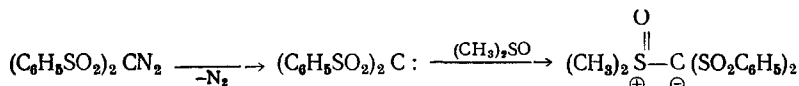


Кроме двух циклических сульфонов (LIV) и (LV), авторы обнаружили производное циклопропана (LVI), сульфон (LVII) и дисульфид (LVIII).

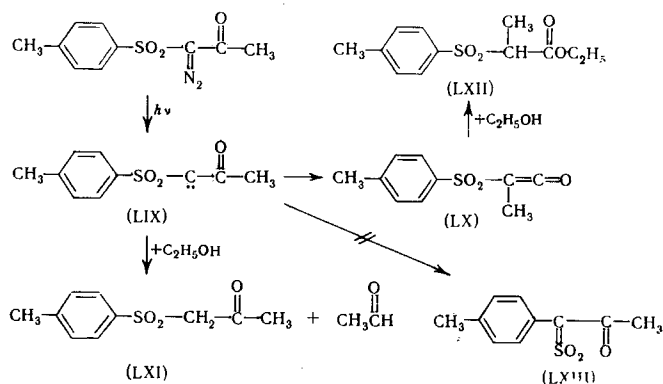


Образование соединения (LVIII) можно объяснить распадом исходного диазосульфона на арилзамещенные сульфонильные радикалы с последующим восстановлением и димеризацией последних. Сульфон (LVII) возникает в результате внедрения сульфонилкарбена в связь C—H растворителя, циклопропан (LVI) образуется, вероятно, за счет тримеризации арилсульфонилкарбена.

Образование сульфонилкарбенов при УФ-облучении бис-(фенилсульфонил)-дiazометана в среде полярных растворителей позволило разработать интересный метод синтеза соединений илдного типа¹⁹.



Описаны попытки провести перегруппировку Вольфа в ряду α-дизо-β-оксосульфонов при их фотолитическом или термическом разложении. Однако изучение фотолиза α-ацетил-р-толилсульфонилдiazометана⁶⁷ в этаноле показало, что образующийся после отщепления азота карбен (LIX) перегруппировывается либо в кетен (LX) (α-кетокарбенное поведение), либо реагирует с этанолом, превращаясь в ацетил-р-толилсульфонилметан (LXI) и ацетальдегид. Метилтолилсульфонилкетен (LX) при взаимодействии с этанолом образует этиловый эфир метилтолилсульфонилуксусной кислоты (LXII).

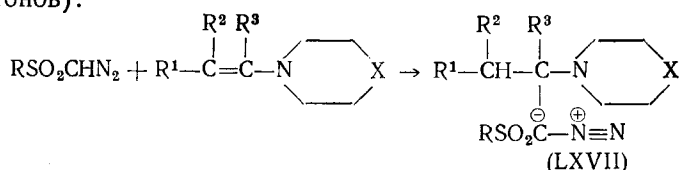


Продукт присоединения этанола к толилацетилсульфену (LXIII) выделен не был. Это свидетельствует о том, что перегруппировка карбена (LIX) в сульфен (LXIII), подобная перегруппировке Вольфа, в данном случае не реализуется.

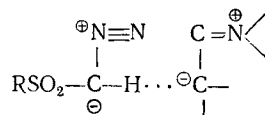
Термолиз α-бензоилфенилсульфонилдiazометана при 100—110° в мезитиле²⁵ приводит к фенилфенилсульфонилкетену (LXIV), который

Недавно было обнаружено, что α -дiazосульфоны легко присоединяются к двойной связи замещенных енаминов⁷². При этом наблюдается образование продуктов С-алкилирования (LXVII) по α -углеродному атому diaзосульфона, но не пиразолинов (как это происходит в случае

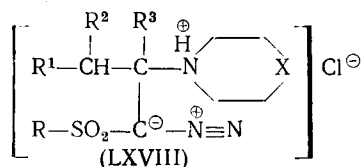
α -дiazокетонoв).



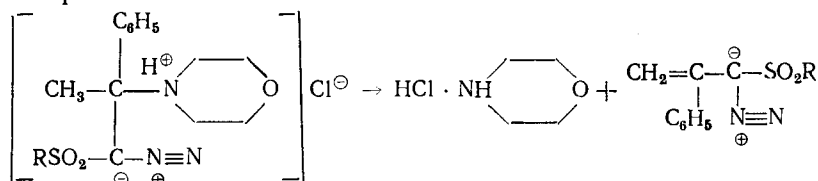
Такое различие в поведении α -diazосульфонов и α -diazокетонoв авторы объясняют большей способностью метиновых протонов α -diazосульфонов к образованию водородной связи с енаминами в переходном комплексе.



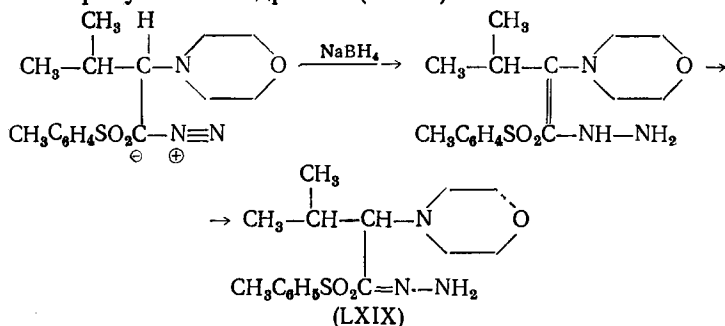
Аддукт (LXVII) устойчив, образует с соляной кислотой в эфире солянокислую соль (LXVIII), способную к дальнейшим превращениям.



Так, в случае $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{O}$ в хлороформе при комнатной температуре происходит отщепление хлористоводородной соли морфолина и образуется неопределенный diazosульфон — 3-diazo-2-фенил-3-тозил-1-пропен.



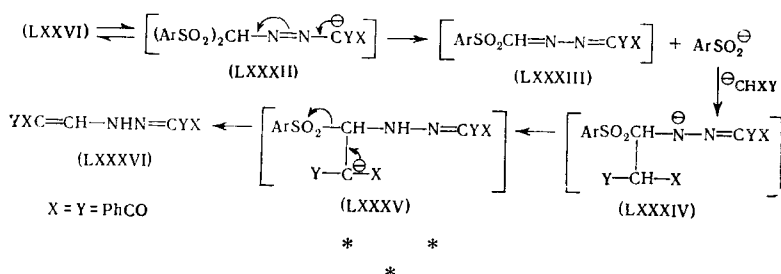
Diazосульфон (LXVII) ($\text{R}=\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$; $\text{R}^3=\text{H}$; $\text{X}=\text{O}$) восстанавливается в метаноле боргидридом натрия до 1-гидразино-3-метил-2-морфолино-1-тозилбутена-1, который под действием соляной кислоты изомеризуется в гидразон (LXIX).



Реакция бис-(алкилсульфонил)-diazометанов с енаминами протекает по другой схеме. При взаимодействии бис-(метилсульфонил)-diazометана ⁷³ с α -морфолинстиролом первоначально образуется азосоеди-

Образование винилгидразонов авторы объясняют сочетанием арилдиазосульфона (LXXIV) с карбанионом (LXXV). Реакции сочетания диазосульфонов с трифенилфосфином и фенилмагнибромидом уже были отмечены. Данная реакция, по мнению исследователей, является первым примером, когда нуклеофил замещает водородный атом при карбанионном центре. Отщепление арилсульфинат-иона из аддукта (LXXVI) приводит, вероятно, к азину (LXXVII), который гидролизуется в гидразон (LXXVIII) в случае водных растворителей. В безводной среде нуклеофильная атака на азин LXXVII второй молекулой карбаниона приводит к возникновению аддукта (LXXIX), таутомер которого (LXXX) может отщепить сульфинат-ион в (LXXX), образуя винилгидразон (LXXXI).

Если карбанион содержит карбонильные группы, то аддукт (LXXVI) превращается, вероятно, в таутомер (LXXXII). В противном случае нельзя объяснить отщепление сульфинат-иона (LXXXII)→(LXXXIII). В пользу этой точки зрения свидетельствует тот факт, что отщепление оставшейся сульфонильной группы из азина (LXXXIII) с последующей атакой второй молекулой карбаниона происходит, вероятно, по схеме (LXXXIII)→(LXXXIV)→(LXXXV)→(LXXXVI). Тетракарбонилвинилгидразон (LXXXVI) образуется по механизму возникновения тетрасульфонилазидина.



С момента начала широкого исследования α -диазосульфонов прошло 12 лет. Однако за столь короткий срок разработаны основы химии, выявлены особенности и намечены пути практического использования этого интересного класса соединений.

Внимание исследователей к α -диазосульфонам обусловлено различными причинами. Прежде всего следует отметить, что эти соединения являются ценными препаративными реагентами, позволяющими вводить сульфонильную группу в различные органические соединения. α -Диазосульфоны открывают путь к таким интересным гетероциклическим системам, как сульфонилфуросаны⁶⁰, оксатиоланы⁵¹ и др.^{54, 71}. Они являются исходными соединениями в синтезе сульфонилазамещенных циклопропанов^{63, 64}.

Значительный интерес представляет изучение биологической активности α -диазосульфонов. В этом отношении обращает на себя внимание устойчивый и малотоксичный диазометионат калия, обладающий противоопухолевой активностью. По аналогии с α -диазокетонами α -диазосульфоны могут обладать, очевидно, мутагенной и противосудорожной активностью⁷⁵.

Наличие атома азота, который можно отщепить при нагревании или под действием химических реагентов, позволяет использовать α -диазосульфоны, в частности диазометионат калия, в качестве порообразователя в каучуке⁷⁶.

Выявлен ряд особенностей в химическом поведении α -диазосульфонон. Так, в отличие от α -диазокетон, α -диазосульфоны, как правило,

не вступают в перегруппировку Вольфа, легко присоединяются к двойной связи енаминов с сохранением диазогруппы, своеобразно реагируют с трет-бутилгипохлоритом и т. д.

Дальнейшее выявление отличий в строении и химических свойствах диазогруппы α -диазосульфонов и других алифатических диазосоединений будет способствовать углублению наших знаний в этой области химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Дьяконов, Алифатические диазосоединения, изд. ЛГУ, Л., 1958.
2. B. Eistert, M. Regitz, G. Heck, H. Schwall, Methoden zur Herstellung und Umwandlung von aliphatischen Diazoverbindungen, Stuttgart, 1968.
3. Л. Л. Родина, И. К. Коробицина, Усп. химии, 36, 611 (1967).
4. О. П. Студзинский, И. К. Коробицина, Усп. химии, 39, 1754 (1970).
5. R. Huisgen, Angew. Chem., 67, 439 (1955).
6. А. Л. Фридман, Г. С. Исмаилова, В. С. Залесов, С. С. Новиков, Усп. химии, 41, 722 (1972).
7. M. Regitz, Synthesis, 1972, 351.
8. G. W. Cowell, A. Ledwith, Quart. Revs., 24, 109 (1970).
9. H. V. Pechmann, Ph. Mank, Ber., 28, 2374 (1895).
10. J. Strating, A. M. v. Lensen, Rec. trav. chim., 81, 966 (1962).
11. F. Klages, Angew. Chem., 74, 725 (1962).
12. F. Arndt, B. Eistert, M. Partale, Ber., 60, 1364 (1927).
13. E. Ayca, Rec. Fac. Sci. Istanbul (C) 22, 371 (1957); C. A., 53, 11287g (1959).
14. G. Opitz, K. Fischer, Angew. Chem., 77, 41 (1965).
15. F. Arndt, H. Scholz, Ber., 66, 1012 (1933).
16. B. Michel, J. F. McGarrity, H. Dahn, Chimia, 27, 320 (1973).
17. P. Fanti, I. Fisch, J. prakt. Chem., 124, 159 (1930).
18. J. Diekmann, J. Org. Chem., 28, 2933 (1963).
19. J. Diekmann, Там же, 30, 2272 (1965).
20. H. E. Zimmerman, S. Somasekhara, J. Am. Chem. Soc., 62, 5865 (1960).
21. F. Klages, K. Bott, Ber., 97, 735 (1964).
22. M. Regitz, Там же, 98, 36 (1965).
23. A. M. v. Leusen, P. M. Smid, J. Strating, Tetrahedron Letters, 1965, 337.
24. O. Hodson, G. Holt, P. K. Woll, J. Chem. Soc., (C), 1968, 2201.
25. M. Regitz, W. Bartz, Ber., 103, 1477 (1970).
26. M. Regitz, H. I. Geelhaar, J. Hocker, Там же, 102, 1743 (1969).
27. M. Regitz, Там же, 97, 2742 (1964).
28. G. Heyes, G. Holt, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1, 1973, 189.
29. A. M. v. Leusen, J. Strating, Rec. trav. chim., 84, 151 (1965).
30. J. Strating, J. Ueeres, A. M. v. Leusen, Там же, 85, 1061 (1966).
31. J. B. F. N. Engberts, J. Strating, Там же, 83, 733 (1964).
32. A. M. v. Leusen, J. Strating, Там же, 84, 140 (1965).
33. A. Hantsch, J. Lifschitz, Ber., 45, 3023 (1912).
34. J. B. F. N. Engberts, G. Zuidema, B. Zwanenburg, J. Strating, Rec. trav. chim., 88, 641 (1969).
35. J. B. F. N. Engberts, G. Zuidema, Там же, 89, 741 (1970).
36. J. B. F. N. Engberts, Там же, 87, 992 (1968).
37. B. Zwanenburg, J. B. F. N. Engberts, J. Strating, Tetrahedron Letters, 1964, 547.
38. B. Zwanenburg, J. B. F. N. Engberts, Rec. trav. chim., 84, 165 (1965).
39. B. Zwanenburg, J. B. F. N. Engberts, Tetrahedron Letters, 1967, 831.
40. B. Zwanenburg, J. B. F. N. Engberts, Tetrahedron, 24, 1737 (1968).
41. C. W. Thomas, L. L. Leveson, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1973, 20.
42. L. L. Leveson, C. W. Thomas, J. Chem. Soc., B, 1967, 680.
43. O. Bethell, J. O. Callister, J. Chem. Soc., 1963, 3803.
44. F. Nesh, J. Phys. Chem., 62, 566 (1958).
45. J. B. F. N. Engberts, B. Zwanenburg, Tetrahedron Letters, 1967, 831.
46. A. Bruggink, B. Zwanenburg, J. B. F. N. Engberts, Tetrahedron, 25, 5655 (1969).
47. A. Bruggink, B. Zwanenburg, Там же, 26, 4995 (1970).
48. K. Hovins, J. B. F. N. Engberts, Tetrahedron Letters, 1972, 2477.
49. A. Bruggink, B. Zwanenburg, J. B. F. N. Engberts, Tetrahedron, 27, 4571 (1971).
50. А. Л. Фридман, Ю. С. Андрейчиков, В. Л. Гейн, ЖОрХ (в печати).
51. A. M. v. Leusen, O. Richters, J. Strating, Rec. trav. chim., 85, 323 (1966).
52. H. I. Becker, Там же, 48, 619 (1929).
53. H. v. Pechmann, Ber., 29, 2161 (1896).
54. W. V. Farrar, J. Chem. Soc., 1964, 906.

55. B. Zwanenburg, W. Middelbos, G. L. K. Hemke, J. Strating, Rec. trav. chim., 90, 429 (1971).
56. F. G. Bordwell, W. Branner, J. Am. Chem. Soc., 86, 4654 (1964).
57. W. Middelbos, B. Zwanenburg, J. Strating, Rec. trav. chim., 90, 435 (1971).
58. А. Л. Фридман, Ф. А. Габитов, В. Д. Сырков, ЖОрХ, 8, 2457 (1972).
59. J. Strating, J. Reitsema, Rec. trav. chim., 85, 421 (1966).
60. J. F. J. Enghersen, J. B. F. N. Engberts, Synth. Commun., 1, 121 (1971).
61. P. B. Grosh, M. W. Whitehouse, J. Med. Chem., 11, 305 (1968).
62. N. Kenneth, Пат. США 341067 (1968); C. A., 70, P56596m (1969).
63. A. M. v. Leusen, R. J. Mulder, J. Strating, Tetrahedron Letters, 1964, 543.
64. A. M. v. Leusen, R. J. Mulder, J. Strating, Rec. trav. chim., 86, 225 (1967).
65. R. A. Abramovitch, J. Roy, Chem. Commun., 1965, 542.
66. R. A. Abramovitch, V. Alexanian, E. M. Smith, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 893.
67. A. M. v. Leusen, P. M. Smid, J. Strating, Tetrahedron Letters, 1967, 1165.
68. R. J. Mulder, A. M. v. Leusen, J. Strating, Там же, 1967, 3057.
69. L. Horner, H. Schwarz, Ann., 747, 1 (1971).
70. J. Bastid, N. Ghandour, O. Heri-Roussen, J. Soulier, C. r. Acad. sci. (C), 1973, 276.
71. A. P. Kottenhahn, J. Org. Chem., 28, 3433 (1963).
72. A. M. v. Leusen, B. A. Reith, R. J. Mulder, J. Strating, Angew. Chem., 83, 290 (1971).
73. U. Schollkopf, E. Wiskott, K. Riedel, Там же, 80, 153 (1968).
74. M. Regitz, H. J. Geelhaar, Ber., 101, 1473 (1968).
75. А. Л. Фридман, В. С. Залесов, Н. А. Колобов, К. Н. Долбилкин, И. К. Моисеев, Хим. фарм. ж., 8, 1974 (в печати).
76. D. A. Rogers, A. M. Stevens, Пат. США 2825747 (1958); РЖХим., 1959, 69906.

Пермский государственный фармацевтический
институт
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР Москва