

УДК 547.412.721.2+547.268.351

РЕАКЦИИ ТРИОКСИДА СЕРЫ С N,N'-БИС-(1,2,2,2-ТЕТРАХЛОРЭТИЛ)-КАРБОДИИМИДОМ, ПЕРХЛОРЭТИЛИЗОЦИАНАТОМ И ПЕРХЛОРЭТИЛТРИХЛОРФОСФОРИМИДОМ

А.А.Шалимов, А.Д.Синица

Институт органической химии НАН Украины
02660, г. Киев, ул. Мурманская, 5. E-mail: ashal@ukr.net*Ключевые слова: триоксид серы; гетерокумулены; полигалогеналкильные группы; хлорсульфонилазометины***Показано, что направление реакций некоторых полихлоралкилгетерокумуленов и перхлорэтилтрихлорфосфоримида с SO_3 и строение конечных продуктов определяются природой кратной связи азот-элемент и количеством атомов хлора в N-этильной группе.****REACTIONS OF THE SULFUR TRIOXIDE WITH N,N'-BIS(1,2,2,2-TETRACHLOROETHYL)-CARBODIIMIDE, PERCHLOROISOCYANATOETHANE AND PERCHLOROETHYLPHOSPHORIMIDIC TRICHLORIDE**
O.O.Shalimov, A.D.Sinitsa**It was shown that the direction of reactions of some polychloroalkylheterocumulenes and perchloroethylphosphorimidic trichloride with sulfur trioxide and the structure of the products are governed by the nature of nitrogen-element bond and by the number of chlorine atoms in N-ethyl group.****РЕАКЦІЇ ТРИОКСИДУ СІРКИ З N,N'-БІС-(1,2,2,2-ТЕТРАХЛОРОЕТИЛ)КАРБОДІІМІДОМ, ПЕРХЛОРОЕТИЛІЗОЦІАНАТОМ ТА ПЕРХЛОРОЕТИЛТРИХЛОРОФОСФОРІМІДОМ**

О.О.Шалімов, А.Д.Синиця

Показано, що напрямом реакцій деяких поліхлороалкілгетерокумуленів та перхлороетилтрихлорфосфоріміду з SO_3 і будова кінцевих продуктів визначаються природою кратного зв'язку азот-елемент та кількістю атомів хлору в N-етильній групі.

Триоксид серы обладает высокой реакционной способностью по отношению к различным типам соединений, содержащим кратные связи $C=C$, $C=O$, $C=N$ [1], $S=N$ [2]. В большинстве случаев интермедиатами этих реакций являются аддукты состава 1:1 или 1:2. Строение конечных продуктов взаимодействия указанных реагентов зависит от их природы и условий проведения реакций. Так, например, полигалогенолефины образуют с SO_3 не только циклоаддукты (сультоны) по связи $C=C$, но и продукты внедрения SO_3 по связи $C-Hlg$ [3]. При взаимодействии 1,2,2,2-тетрахлорэтилизотиоцианата (I) с SO_3 образующийся в качестве интермедиата иминосульфен (II) претерпевает миграцию атома хлора в триаде $C-N-S$. Несмотря на умеренный выход, указанная реакция использована как метод синтеза N-2,2,2-трихлорэтилиденхлорсульфонамида (III), [4] (схема 1).

Соединения с фрагментом $-C=N-SO_2Cl$ представляют интерес как 1,3-бизлектрофильные реагенты для синтеза различных ациклических и гетероциклических соединений с атомами азота и серы [5]. Кроме того, присоединение нуклеофилов по связи $C=N$ с последующим элиминированием хлористого водорода может служить методом синтеза

N-функционально замещённых высокореакционноспособных иминосульфеновых интермедиатов.

С целью выяснения возможности использования других типов соединений с кратными связями $N=C$, $N=P^V$ для синтеза полигалогеналкилсодержащих N-хлорсульфонилазометинов нами изучены реакции сульфотриоксидирования N,N'-бис-(1,2,2,2-тетрахлорэтил)карбодиимида (IV), изоцианата (VI) и N-перхлорэтилтрихлорфосфазосоединения (XI).

Хотя реакции триоксида серы с карбодиимидами ранее не исследовались, можно было ожидать, что в случае карбодиимида (IV) будет образовываться сульфон (V), распадающийся на иминосульфен (II) и 1,2,2,2-тетрахлорэтилизотиоцианат (I). Соединение (II) за счёт 1,3-миграции хлора, а соединение (I) в результате последующей реакции с SO_3 могут превращаться в сульфохлорид (III) (схема 2).

Найдено, что реакция проходит достаточно сложно и приводит к образованию N-2,2,2-трихлорэтилиденхлорсульфонамида (III) с выходом 24% и ряда других не идентифицированных продуктов.

Учитывая результаты взаимодействия триоксида серы с 1,2,2,2-тетрахлорэтилизотиоцианатом [4], сопровождающимся миграцией атома хлора в триа-

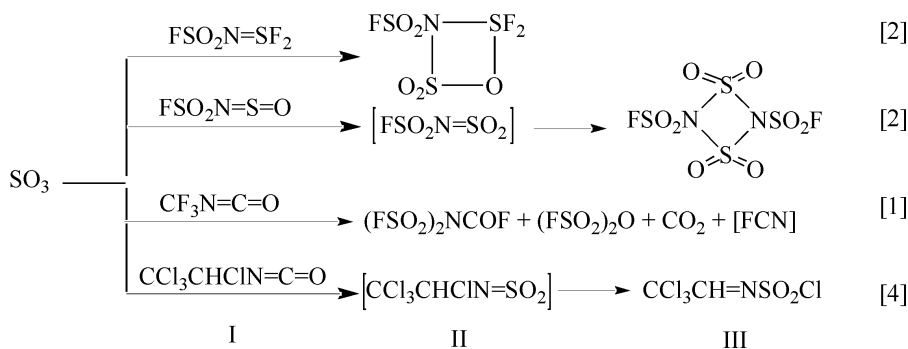


Схема 1

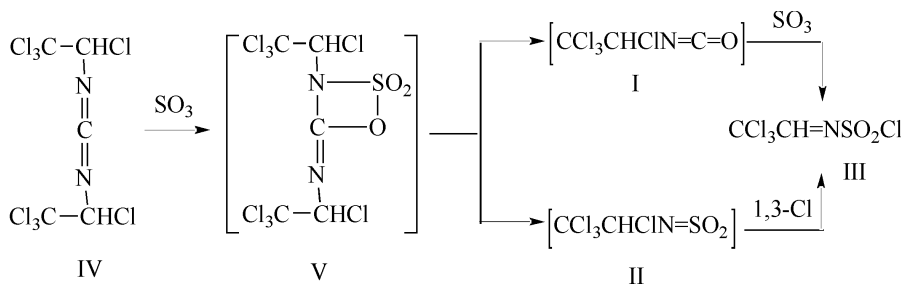


Схема 2

де C-N-S, перспективным в плане получения неизвестного ранее N-хлорсульфонилтрихлорацетимидоилхлорида (VIII) представлялась реакция SO₃ с перхлорэтилизоцианатом (VI). В действительности конечным продуктом этой реакции оказался известный [6] трихлорацетилизотиоцианат (IX) (схема 3). По-видимому интермедиатом при его образовании является аддукт (X) SO₃ с таутомерной имидоилхлоридной формой (VII) изоцианата (VI) состава 1:2.

Сведения о реакциях триоксида серы с соединениями, содержащими связь P=N, крайне ограничены. Известно, что шестичленные циклофос-

фазены образуют с SO₃ комплексы состава 1:3 [7], а при взаимодействии с N-триметилсилилтрифенилфосфинимином происходит внедрение SO₃ по связи Si-N [8]. Нами найдено, что при реакции SO₃ с перхлорэтилтрихлорфосфазосоединением (XI) образуется известный N-дихлорфосфорилтрихлорацетимидоилхлорид (XIII) (схема 4). В этом случае формальный обмен хлора на кислород происходит у атома фосфора, а не углерода.

Образование в процессе взаимодействия пиро-сульфурилхлорида свидетельствует, что в данной реакции интермедиатом является аддукт (XII) состава 1:2 (схема 4).

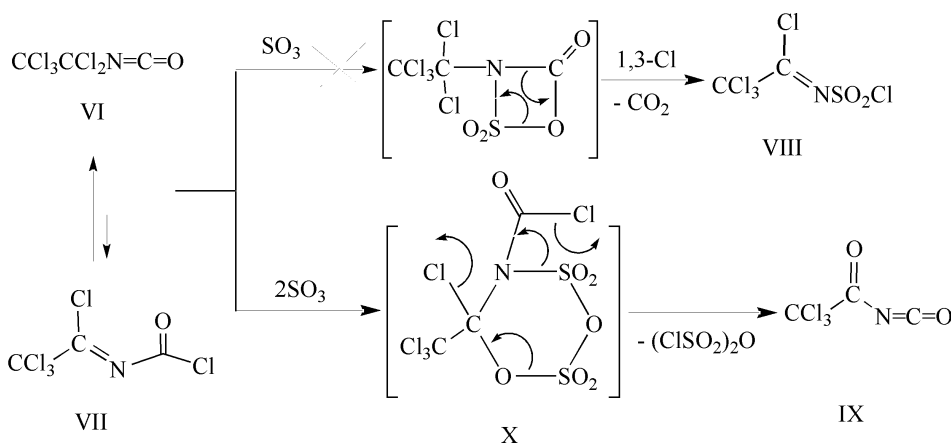


Схема 3

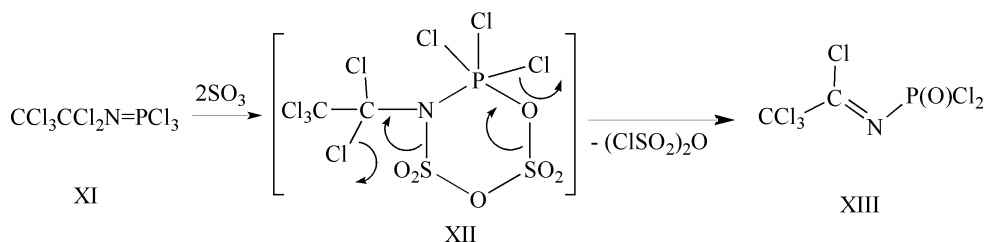


Схема 4

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker Avance 500: ^1H (500.10 МГц); ^{13}C (125.77 МГц), внутренний стандарт — ТМС. ИК-спектры регистрировались на спектрофотометре UR-20.

N-2,2,2-Трихлорэтилиденхлорсульфонамид (III). К раствору 0,0775 Моль (29,0 г) N,N'-бис-(1,2,2,2-тетрахлорэтил)карбодиимида (IV) [9] в 60 мл CHCl_3 при интенсивном перемешивании прибавляли 3-х кратный избыток SO_3 . Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего выдерживали в вакууме 30 мин при 30–40°C и фракционировали. Фракция с Т.кип. 96–99°C (10 мм рт.ст.) и выходом 24% представляет собой N-2,2,2-трихлорэтилиденхлорсульфонамид (III). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 89.61 д (CCl_3), (J_{CH} 16.4 Гц), 165.37 д (CH), (J_{CH} 191.2 Гц). Физико-химические характеристики полученного продукта соответствуют литературным [4].

Трихлорацетилизотиоцианат (IX). К 0,071 Моль (17,2 г) перхлорэтилизотиоцианата (VI) [10] при интенсивном перемешивании прибавляли 3-х кратный избыток SO_3 . Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего выдерживали в вакууме 30 мин при 30–40°C и фракционировали. Фракция с Т.кип. 47°C (10 мм рт.ст.) и выходом 81% представляет собой трихлорацетилизотиоцианат (IX). Физико-химические характеристики полученного продукта

соответствуют литературным [6]. Фракция с Т.кип. 60–68°C (10 мм рт.ст.) и выходом 73% представляет собой дихлорангидрид пироксерной кислоты, который был идентифицирован данными элементного анализа.

N-Дихлорфосфорилтрихлорацетимидохлорид (XIII). К 0,1725 Моль (60,9 г) перхлорэтилтрихлорфосфазосоединения (XI) [11] при интенсивном перемешивании прибавляли 3-х кратный избыток SO_3 . Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего выдерживали в вакууме 1 ч при 30–40°C и фракционировали. Фракция с Т.кип. 60–63°C (10 мм рт.ст.) и выходом 82% представляет собой дихлорангидрид пироксерной кислоты. Фракция с Т.кип. 118–120°C (10 мм рт.ст.) и выходом 85% является N-дихлорфосфорилтрихлорацетимидохлоридом (XIII), физико-химические характеристики которого соответствуют литературным [12].

Выводы

1. Природа кратной связи и количество атомов галогена в N-алкильном радикале исследованных реагентов оказывают существенное влияние на строение продуктов их взаимодействия с триоксидом серы.

2. Найден новый подход к синтезу N-2,2,2-трихлорэтилиденхлорсульфонамида, основанный на реакции SO_3 с N,N'-бис-(1,2,2,2-тетрахлорэтил)карбодиимидом.

Литература

1. Гонтарь А.Ф., Елев А.Ф., Сокольский Г.А., Кнунянц И.Л. // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1978. — Т. 27. — С. 2772-2774.
2. Schmidt K.D., Mews R., Glemser O. // *Angew. Chem.* — 1976. — Vol. 88. — P. 646.
3. Sterlin S.R., Cherstkov V.F., German L.S., Knunyants I.L. // *J. Fluor. Chem.* — 1985. — Vol. 29. — P. 178.
4. Синуца А.Д., Бонадык С.В., Марковский Л.Н. // *ЖОрХ.* — 1979. — Т. 15, №9. — С. 2003-2004.
5. Cablewski T., Francis C.L., Liepa A.J. // *Aust. J. Chem.* — 2007. — Vol. 60. — P. 113-119.
6. Зверев В.В., Ильясов А.В., Аминова Р.М. и др. // *ЖОХ.* — 1991. — Т. 61, №4. — С. 1031-1032.
7. Montoneri E., Ricca G., Gleria M., Gallazzi M.C. // *J. Inorg. Chem.* — 1991. — Vol. 30. — P. 150-152.
8. Appel R., Ruppert I., Montenarh M. // *Chem. Ber.* — 1976. — Vol. 109. — P. 71-75.
9. Синуца А.Д., Пархоменко Н.А. // *ЖОрХ.* — 1982. — Т. 18, №3. — С. 668-669.
10. Герцюк М.Н., Горбатенко В.И., Самарай Л.И. // *ЖОрХ.* — 1979. — Т. 15, №1. — С. 214-215.
11. Козлов Э.С. // *ЖОХ.* — 1980. — Т. 50, №11. — С. 2425-2436.
12. Корнута П.П., Шевченко В.И. // *ЖОХ.* — 1970. — Т. 40. — С. 788-791.

Надійшла до редакції 05.11.2009 р.