

УДК 547.56:547.233:541.127/128

**С.Н. Лящук**, канд.хим.наук, **Т.Ф. Дорошенко**, канд.техн.наук (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, г. Донецк)

## НАПРАВЛЕНИЯ РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ БИС(ДИОКСИДО- $\lambda^6$ -СУЛЬФАНИЛИДЕН)МЕТАНА К АКТИВИРОВАННЫМ ОЛЕФИНАМ

*Реакции бис(диоксидо- $\lambda^6$ -сульфанилиден)метана, полученного из метандисульфонила хлорида и триэтиламина, с рядом соединений, содержащих активированную электронодонорным заместителем этиленовую связь (1-морфолиноциклогексеном, 1-пиперидинопропеном и диэтилацеталем кетена) приводят к образованию продуктов замещения и спиробитиетантетроксидов в зависимости от природы заместителей в этене и условий проведения реакции. Предложен двухстадийный механизм образования бис(диоксидо- $\lambda^6$ -сульфанилиден)метана из соответствующего сульфохлорида. Результаты квантово-химических расчетов показали, что бис(диоксидо- $\lambda^6$ -сульфанилиден)метан является более сильным электрофилом по сравнению с его углеродным аналогом (пропадиен-1,3-дионом), что согласуется с особенностями его поведения в реакциях присоединения к соединениям, содержащим этиленовую связь.*

**Ключевые слова:** гетерокумулены, тиоальдегиддиоксиды, циклоприсоединение, изомеры, квантово-химические расчеты.

### Введение

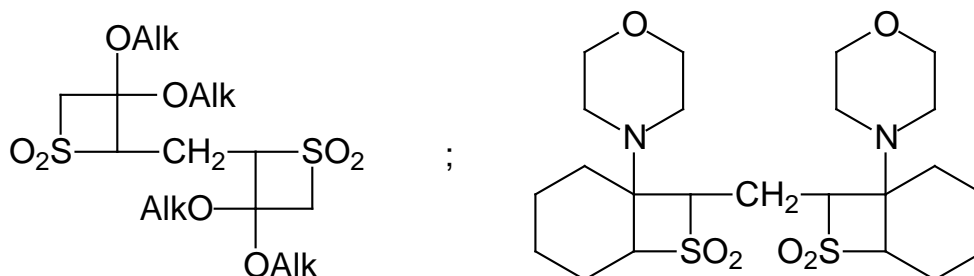
Известно, что в неводных растворителях в присутствии триэтиламина первичные и вторичные алкансульфонилхлориды, содержащие у  $\alpha$ -углеродного атома подвижные атомы водорода, реагируют с соединениями, имеющими обогащенные электронами и поляризуемые двойные связи (например, енаминами и ацетальными кетена) [1, 2]. При этом, в зависимости от природы реагентов и реакционной среды, чаще всего образуются четырехчленные циклические сульфены (тиетан-S,S-диоксиды) или изомерные им ациклические соединения. Промежуточными продуктами в этих реакциях являются тиоальдегид- или тиокетон-S,S-диоксиды (сульфены) - соединения общей формулы  $R_2C=SO_2$ . Эти реакционноспособные молекулы являются электрофилами средней силы и легко реагируют с органическими нуклеофилами. В частности, они вступают в реакции с органическими основаниями, которые являются как субстратами, так и катализаторами дальнейших реакций сульфенов, а также с активированными олефинами [3, 4].

В последнее время разрабатываются новые направления использования сульфенов, имеющих алифатические и гетероциклические заместители, в препаративном органическом синтезе для получения ациклических и циклических соединений [5 - 8], обладающих фунгицидной и акарицидной активностью. Однако реакции более сложных по структуре сульфенов к настоящему времени остаются малоизученными. К таким соединениям, например, относится дисульфен  $O_2S=C=SO_2$  (бис(диоксидо- $\lambda^6$ -сульфанилиден)метан) – аналог пропадиен-1,3-диола  $O=C=C=C=O$ , который образуется из пропандиоилдихлорида  $Cl(O=C)-CH_2-C(=O)Cl$  реакцией элиминирования с органическими основаниями в неводной среде. Дисульфен является перспективным реагентом с двумя кумулированными электрофильными связями  $C=S$ , в результате присоединения к которым возможно получение ряда новых продуктов ациклического и гетероциклического ряда.

Цель настоящей работы состояла в исследовании реакций дисульфена с реагентами, содержащими активированные донорными заместителями двойные связи: диацеталем кетена, 1-морфолиноциклогексеном и 1-пиперидинопропеном, а также сравнительном квантово-химическом изучении электронной структуры дисульфена и пропадиен-1,3-диона.

### Результаты и их обсуждение

Известно, что алифатические дисульфонилхлориды, к которым принадлежит 1,3-пропандисульфонилхлорид, в присутствии триэтиламина с соединениями, содержащими активированные донорными заместителями двойные связи углерод-углерод, могут реагировать с образованием ациклических и циклических продуктов [1]. Среди последних интересны битиетантетроксиды, имеющие метиленовые мостики [9]:



Можно предположить, что эти процессы включают промежуточное образование в реакционной среде сульфена  $\text{ClO}_2\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{SO}_2$  или дисульфена  $\text{O}_2\text{S}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{SO}_2$ , последующие реакции которых с этенами и приводят к конечным циклическим продуктам.

Перспективным представлялось применение метандисульфохлорида (1) в реакциях циклоприсоединения и исследование возможности участия в них промежуточных сульфохлоридосульфена (2) и дисульфена (3) (бис(диоксидо- $\delta^6$ -сульфанилиден)метана). Был изучен ряд реакций, в которых ожидалось получение новых серосодержащих гетероциклических соединений.

Установлено, что с диэтилацеталем кетена  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OEt})_2$  (4) в среде хлороформа или хлористого метилена с выходом 45 % образуется продукт двойного циклоприсоединения - спиробитиетантетроксид (7) (схема 1).

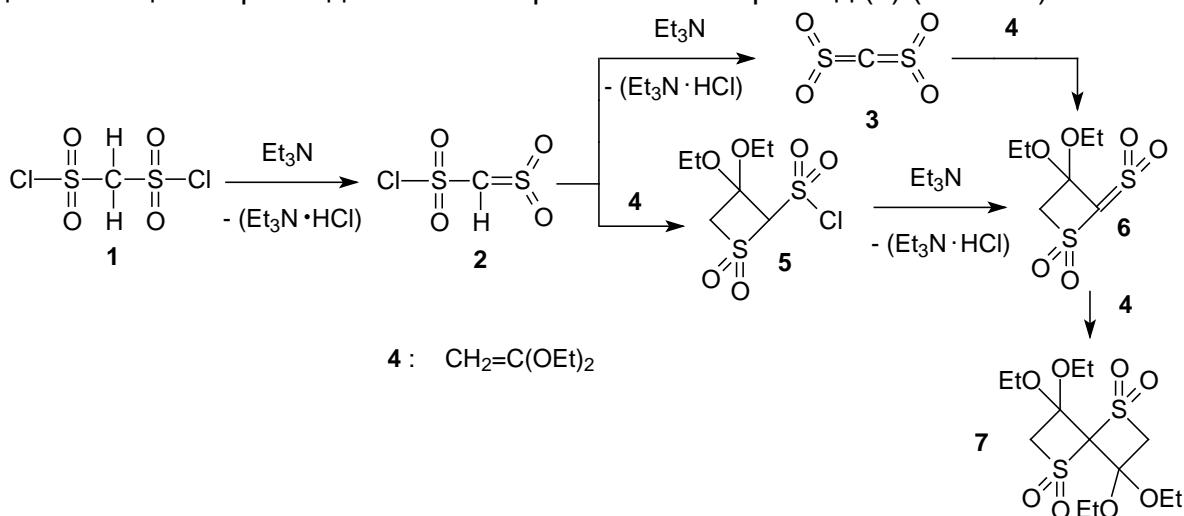


Схема 1

Образование спиросоединения (7) может быть объяснено как с предположением участия промежуточного дисульфена (3), так и через образование тиетан-S,S-диоксидов (5) и (6). К сожалению, интермедиаты (2), (3), (5) и (6) исследуемого процесса слишком нестабильны и выделить их не удалось.

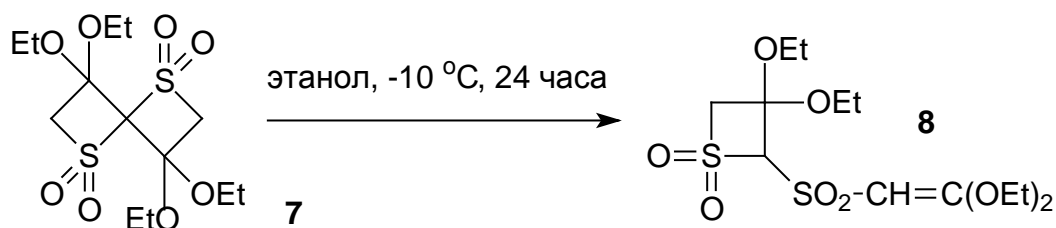
Как показали проведенные полуэмпирические квантово-химические расчеты в приближении PM7 соединений (2) и (3), по сравнению с углеродсодержащими аналогами (алленом и пропадиен-1,3-дионом) они являются более сильными электрофилами и их центральный углеродный атом несет существенно больший отрицательный заряд, как представлено в таблице.

**Таблица.** Некоторые характеристики соединений (2) и (3), а также аллена и пропадиен-1,3-она, рассчитанные в приближении PM7

№ п/п	Соединение	Теплота образования, кДж/моль	Заряд на центральном атоме углерода, а.е.	Длина связи C-S, Å	Энергии граничных молекулярных орбиталей, эВ	
					ВЗМО	НВМО
1	H <sub>2</sub> C=C=CH <sub>2</sub>	+154,16	+0,103	-	-10,40	+0,96
2	O=C=C=C=O	-171,62	-0,786	-	-10,68	-0,58
3	ClO <sub>2</sub> S-CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> Cl	-688,58	-0,922	1,797	-12,27	-1,90
4	ClO <sub>2</sub> S-CH=SO <sub>2</sub>	-590,19	-1,229	1,548	-11,60	-1,21
5	O <sub>2</sub> S=C=SO <sub>2</sub>	-511,73	-1,500	1,480	-11,12	+0,11

При переходе от соединения (2) к соединению (3) значительно возрастает отрицательный заряд на центральном атоме углерода при одновременном уменьшении длины связи C=S и уменьшении электрофильности молекулы (энергия нижней вакантной орбитали становится положительной). Эти факты свидетельствуют о высокой вероятности одновременной реализации конкурирующих потоков реакции циклоприсоединения (схема 1).

Что касается соединения (7), то вследствие наличия стерического напряжения оно лишь ограниченно стабильно и при выдерживании в охлажденном этаноле в течение суток количественно превращается с разрывом одного из колец в тиетан-S,S-диоксид (8) (схема 2).



**Схема 2**

Действительно, квантово-химические расчеты (приближение PM7) показали, что соединение (8) на 85 кДж/моль термодинамически более выгодно, чем спиро-соединение (7), поэтому изомеризация, представленная на схеме 2, протекает очень легко.

В ИК спектре соединения (8) присутствуют сильные линии при 1340 и 1130 см<sup>-1</sup> (-SO<sub>2</sub>-) и при 1585 см<sup>-1</sup> (C=C). ЯМР спектр также согласуется со структурой (8). Присутствие в спектре метинового протона кольца в виде

квартета при  $\delta$  5.5 м.д. свидетельствует, вероятно, о наличии 1,3-транс-аннулярного (межкольцевого) взаимодействия двух неэквивалентных метиновых протонов кольца (ABX система). Синглет при  $\delta$  4.79 м.д. соответствует олефиновому протону у сильно поляризованной двойной связи с двумя электронодонорными этоксильными заместителями. Двойной триплет при  $\delta$  1.25 м.д. приписан метильным протонам кетальной половины, а метильные протоны половины винильного эфира проявляются как двойной триплет при  $\delta$  1.37 м.д.

Когда соединение (7) растворяли в диоксано-водной смеси при комнатной температуре или небольшом нагреве в течение нескольких минут количественно образовывался диэфир (9), вероятно, путем раскрытия двух колец спиробитиетантетроксидов (7) и  $\beta$ -элиминирования двух молекул этанола из промежуточного диола (схема 3).

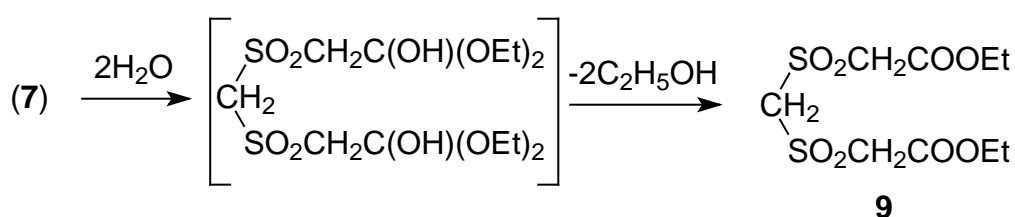


Схема 3

Подобная реакция метандисульфонилхлорида (1) с 1-морфолиноциклогексеном (10) в присутствии триэтиламина не приводит к образованию спиро-системы. С выходом 30-40% образуется только сульфониленамин (11), (схема 4), плавящийся с разложением при 200-202°C.

В ИК спектре соединения (11) имеется олефиновая полоса при 1660  $\text{cm}^{-1}$ . В ЯМР спектре широкий триплет при  $\delta$  5.46 м.д. соответствует двум олефиновым протонам, а мультиплет при  $\delta$  4.62 м.д. отвечает двум метиновым протонам.

Катализируемый соляной кислотой гидролиз соединения (11) в диоксано-водной среде приводит к соответствующему ожидаемому кетосульфону (12) (2,2'-(метандиил-дисульфонил)-дициклогексанону).

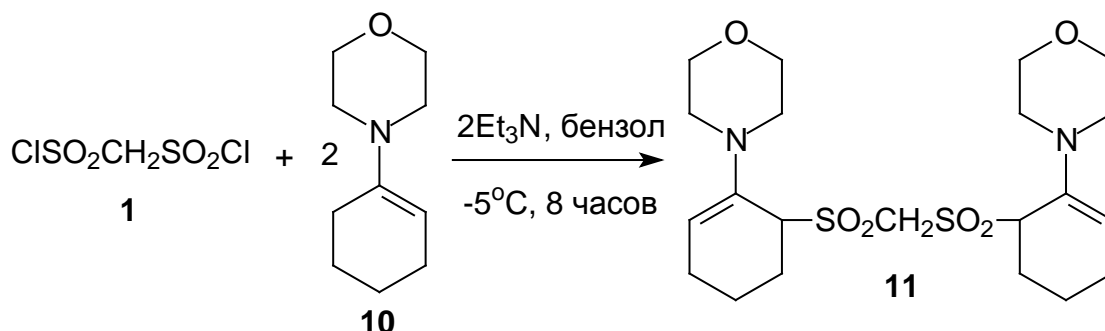
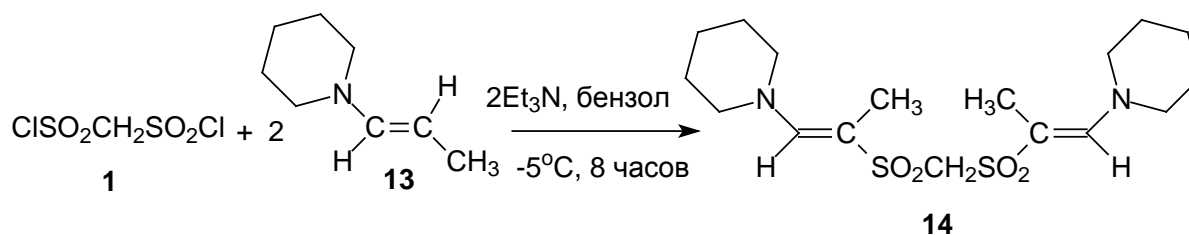


Схема 4

Тот факт, что спироановая система в этом случае не образуется, по-видимому, можно объяснить наличием значительных стерических затруднений для реализации подобного процесса.

Сходным образом, взаимодействие метандисульфонилхлорида (1), триэтиламина и 1-пиперидинопропена (13) при тех же условиях ведет к образованию соединения (14) с выходом 15-25 % (схема 5). ИК спектр

соединения (14) имеет характерную линию поглощения олефиновой двойной связи при  $1640\text{ см}^{-1}$ .



Вероятно, что механизм реакции в этом случае включает образование спиро-системы, подобной той, что наблюдается при использовании диэтилацетала кетена, однако имеющиеся стерические затруднения приводят к раскрытию циклов уже во время проведения реакции и образованию ациклического продукта (14).

### Выводы

Таким образом, реакции бис(диоксидо- $\lambda^6$ -сульфанилиден)метана, который образуется при взаимодействии метандисульфонила хлорида и триэтиламина в неводной среде с соединениями, содержащими активированную электронодонорным заместителем этиленовую связь протекают неоднозначно и могут приводить как к циклическим, так и нециклическим продуктам в зависимости от природы этена и условий реакции. Результаты квантово-химических расчетов показали, что бис(диоксидо- $\lambda^6$ -сульфанилиден)метан является более сильным электрофилом по сравнению с его углеродным аналогом (пропадиен-1,3-дионом), что согласуется с особенностями его поведения в реакциях циклоприсоединения.

### Экспериментальная часть

Полуэмпирические квантово-химические расчеты соединений проводили в приближении PM7 [10] по программе MOPAC2012 [11] с использованием интерфейса программы Facio-15.1.1 [12]. Во всех случаях проводили полную оптимизацию геометрии конкретного соединения, значения энтальпии образования и эффективных зарядов на атомах соответствовали ей.

Жидкие реактивы категории чистоты «ч» перед использованием перегоняли, а твердые дважды перекристаллизовывали. Растворители марки «ч» очищали по известным методикам [13, 14]. Соединения марки «хч» и «чда» использовали без дополнительной очистки.

Элементный анализ синтезованных соединений проводили по известным методикам [15]. ИК спектры записывали на спектрофотометре Specord 75 IR. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР записывали на спектрометре «Bruker Avance II 400» при частоте 400 МГц, внутренний стандарт - тетраметилсилан (ТМС).

Реакция метандисульфонила хлорида с диэтилацеталем кетена. Раствор 2,65 г (0,0125 моля) метандисульфохлорида (1) в 30 мл хлористого метилена при перемешивании по каплям прибавляли в раствор 2,9 г (0,025 моля) диэтилацетала кетена (4) и 5,5 г (0,05 моля) триэтиламина в 80 мл хлористого метилена при  $-15^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Выпавший гидрохлорид триэтиламина был затем отделен фильтрованием и фильтрат упарен под пониженным

давлением, что дало 2,1 г (45%) сырого спиробитиетантетроксид (7), который затем промывали охлажденной смесью петролейного и диэтилового эфира и перекристаллизовывали из холодного этанола. Температуру поддерживали не выше 0 °С. Соединение (7) (3,3,7,7-тетраэтокси-1,5-дителиаспиро[3.3]гептан-1,1,5,5-тетраоксид): выход 45%,  $T_{\text{разл.}}$  30–35°C. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1360 ( $\text{SO}_2$ ), 1140 ( $\text{SO}_2$ ).  $^1\text{H}$  ЯМР (TMC,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.25 м (12H,  $\text{CH}_3$ -); 3.20 м (4H,  $\text{SO}_2\text{-C-H}$ ); 4,10 м (8H,  $\text{OCH}_2$ -). Найдено, %: С 42.0; Н 6.3; S 17.1.  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 41.9; Н 6.5; S 17.2.

Соединение (7) (1.0 г) растворяли в холодном этаноле (10 мл) и затем оставляли раствор при  $-10^\circ\text{C}$  на 24 часа. Этанол удаляли под пониженным давлением. Перекристаллизация остатка из этанола дала 0,95 г соединения (8) в виде бесцветных игл. Соединение (8) (2-[(2,2-диэтокси-этинил)сульфонил]-3,3-диэтокситиетан-1,1-диоксид): выход 95%,  $T_{\text{пл.}}$  136 – 137 °С. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1585 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1340 ( $\text{SO}_2$ ), 1130 ( $\text{SO}_2$ ).  $^1\text{H}$  ЯМР (TMC,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.25 дв.т (6H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-C-}$ ); 1.37 дв.т (6H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-C=}$ ); 3.62 кв (4H,  $\text{CH}_2\text{O-C-}$ ); 4.28 кв (4H,  $\text{CH}_2\text{O-C=}$ ); 4.4 - 3.8 м (2H,  $\text{CH}_2\text{SO}_2$ ); 4.79 с (1H,  $=\text{CHSO}_2$ ); 5.5 кв (1H,  $\text{SO}_2\text{CHSO}_2$ ). Найдено, %: С 41.8; Н 6.4; S 17.4.  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 41.9; Н 6.5; S 17.2.

Когда соединение (8) (1.0 г) растворяли в смеси диоксан-вода (4:1 по объему) при 25 °С в течение нескольких минут образовывалось соединение (9) (0.7 г). Продукт перекристаллизовывали из этанола. Получали бесцветные игольчатые кристаллы. Соединение (9) (диэтил-2,2'-(метандиилдисульфонил)диацетат): выход 82 %,  $T_{\text{пл.}}$  74 – 75 °С. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1750 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1330 ( $\text{SO}_2$ ), 1110 ( $\text{SO}_2$ ).  $^1\text{H}$  ЯМР (TMC,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.37 т (6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.12 кв (4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.48 с (4H,  $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ); 5.34 с (2H,  $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ ). Найдено, %: С 34.4; Н 5.2; S 20.0.  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_8\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 34.2; Н 5.1; S 20.3.

Реакция метандисульфонилхлорида с 1-морфолиноциклогексеном. Раствор 2.65 г (0.0125 моля) метандисульфонилхлорида (1) в 30 мл бензола при перемешивании по каплям прибавляли в раствор 4.2 г (0.025 моля) 1-морфолиноциклогексена (10) и 5.5 г (0.05 моля) триэтиламина в 80 мл бензола при  $-5^\circ\text{C}$  в течение 8 часов. Затем гидрохлорид триэтиламина отделяли фильтрованием, а полученный бензольный раствор упаривали при пониженном давлении. Получали 2.0 г (35 %) неоциненного соединения (11), которое затем промывали эфиром и дважды перекристаллизовывали из метанола. Получали бесцветные игольчатые кристаллы. Соединение (11) (4-[6-({[2-(морфолин-4-ил)циклогекс-2-ен-1-сульфонил]метан}сульфонил)циклогекс-1-ен-1-ил]морфолин): выход 35%,  $T_{\text{пл.}}$  200 – 202 °С (с разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1660 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1320 ( $\text{SO}_2$ ), 1140 ( $\text{SO}_2$ ).  $^1\text{H}$  ЯМР (TMC,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.5 – 3.0 м (16H, N- $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_2$  группы циклогексенового кольца); 3.0 - 3.5 м (4H, аллильные протоны); 3.75 т (8H, O- $\text{CH}_2$ ); 4.62 м (2H,  $\text{CHSO}_2$ ); 5.46 шт (2H,  $=\text{CH}$ ); 6.35 с (2H,  $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ ). Найдено, %: С 52.9; Н 7.4; N 6.1; S 13.7.  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 53.1; Н 7.2; N 5.9; S 13.5.

Реакция метандисульфонилхлорида с 1-пиперидинопропеном. Раствор 2.65 г (0.0125 моля) метандисульфонилхлорида (1) в 60 мл бензола при перемешивании по каплям прибавляли в раствор 3.1 г (0.025 моля) 1-пиперидинопропена (13) и 5.5 г (0.05 моля) триэтиламина в 150 мл бензола при  $-5^\circ\text{C}$  в течение 8 часов, после чего гидрохлорид триэтиламина отделяли фильтрованием, фильтрат упаривали при пониженном давлении. Остаток

очищали на хроматографической колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент – хлороформ). Получали 0.95 г (21 %) соединения (**14**), которое затем промывали эфиром и перекристаллизовывали из метанола. Получали бесцветные игольчатые кристаллы. Соединение (**14**) (3-(пиперидин-1-ил)-2-([1-(пиперидин-1-ил)проп-1-ен-2-сульфонил]-метан)сульфонил)проп-2-ен-1-илиден): выход 21%,  $T_{\text{пл}}$  100 – 101 °С. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1640 (C=C), 1310 ( $\text{SO}_2$ ), 1140 ( $\text{SO}_2$ ).  $^1\text{H}$  ЯМР (TMS,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.62 шс (12H,  $\text{CH}_2$  группы пиперидинового кольца), 2.14 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.46 шс (8H, N- $\text{CH}_2$ ), 4.37 с (2H,  $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 7.11 с (2H, =CH). Найдено, %: C 52.5; H 7.6; N 7.0; S 16.6.  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 52.3; H 7.7; N 7.2; S 16.4.

### Список использованной литературы

1. Opitz G. Sulfine und sulfene – die S-oxide und S,S-dioxide der thioaldehyde und thioketone / G. Opitz // *Angew. Chem.* — 1967. — Vol. 79, № 4. — P. 161–177.
2. King J.F. The return of sulfenes / J.F. King // *Acc. Chem. Res.* — 1975. — Vol. 8, № 1. — P. 10–17.
3. Lyashchuk S.N. Sulfene mechanism in pyridine-catalysed reaction of alkanesulfonyl halides with phenols / S.N. Lyashchuk, Yu.G. Skrypnik, V.P. Besrodnyi // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* — 1993. — № 6. — P. 1153–1159.
4. Лящук С.Н. О структуре аддуктов сульфенов с третичными аминами / С.Н. Лящук // *Вопросы химии и химической технологии.* — 2008. — № 2. — С. 25–30.
5. Лящук С.Н. Синтез и реакционная способность ди- и тетрамеров сульфена в ацетонитриле / С.Н. Лящук, В.И. Еня, Т.Ф. Дорошенко // *Вопросы химии и химической технологии.* — 2006. — № 4. — С. 31–35.
6. Лящук С.Н. Исследование реакций ди- и тетрамеров сульфена и их производных с некоторыми галогенирующими реагентами / С.Н. Лящук, Т.Ф. Дорошенко, В.И. Еня // *Вопросы химии и химической технологии.* — 2007. — № 5. — С. 54–59.
7. Лящук С.Н. Исследование реакций окисления некоторых 3-(N-морфолино)-3-R-тиетан-1,1-диоксидов и термолита образующихся продуктов / С.Н. Лящук, Т.Ф. Дорошенко // *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія.* — 2008. — Вип. 11(137). — С. 75–82.
8. Лящук С.Н. Синтез азасультонов реакцией сульфенов с диарилнитронами / С.Н. Лящук, Т.Ф. Дорошенко // *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія.* — 2009. — Вип. 13 (152). — С. 29–35.
9. Nagai T. The double cycloaddition and its related reactions of some sulfenes to ketene diethylacetal or morpholino-cyclohexene-1 / T. Nagai, H. Namikoshi, N. Tokura // *Tetrahedron Lett.* — 1968. — Vol. 9, № 40. — P. 4329–4332.
10. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semi-empirical methods. VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters / J.J.P. Stewart // *J. Mol. Model.* — 2013. — Vol. 19, № 1. — P. 1–32.
11. Stewart J.J.P. MOPAC2012: program / J.J.P. Stewart. — Colorado Springs : Stewart Computational Chemistry, 2013. — Mode of access: <http://openmopac.net>.
12. Suenaga M. Facio: new computational chemistry environment for PC GAMESS / M. Suenaga // *J. Comput. Chem. Jpn.* — 2005. — Vol. 4, № 1. — P. 25–32.
13. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. — М. : Мир, 1976. — 542 с.
14. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. — М. : ИЛ, 1958. — 520 с.
15. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В.А. Климова. — М. : Химия, 1967. — 207 с.

Надійшла до редколегії 28.10.2014.

**С.М. Лящук, Т.Ф. Дорошенко НАПРЯМКИ РЕАКЦІЇ ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ БІС(ДІОКСИДО- $\lambda^6$ -СУЛЬФАНІЛІДЕН)МЕТАНУ ДО АКТИВОВАНИХ ОЛЕФІНІВ**

Реакції біс(діоксидо- $\lambda^6$ -сульфаніліден)метану, отриманого з метандисульфонілхлорида і триетиламіну, зі сполуками, що містять активований електронодонорними замісниками етиленовий зв'язок (1-морфоліноціклогексенон, 1-піперідінопропенон і діетилацеталем кетена) приводять до утворення продуктів заміщення і спіробітіетантетроксиду, залежно від природи замісників у етені та умов проведення реакції. Запропоновано двохстадійний механізм утворення біс(діоксидо- $\lambda^6$ -сульфаніліден)метану з відповідного сульфохлорида. Результати квантово-хімічних розрахунків показали, що біс(діоксидо- $\lambda^6$ -сульфаніліден)метан є більш сильним електрофілом в порівнянні з його вуглецевим аналогом (пропадієн-1,3-діоном). Це погоджується з особливостями його поведінки в реакціях приєднання до сполук, що містять етиленовий зв'язок.

**Ключові слова:** гетерокумулени, тіоальдегіддіоксиди, циклоприєднання, ізомери, квантово-хімічні розрахунки.

**S. Lyaschuk, T. Doroshenko CYCLOADDITION REACTION ROUTES OF BIS(DIOXIDO- $\lambda^6$ -SULFANILIDEN)METHANE TO ACTIVATED OLEFINES**

It is known that aliphatic sulfonyl chlorides in the presence of triethylamine react with compounds containing electron-donating substituents that activate of ethylenic bonds. These reactions may lead to formation as acyclic as heterocyclic products. In view of these facts, it is represented perspective using methanedisulfonyl chloride in similar reactions and examination of an opportunity of participation of the intermediate bis(dioxido- $\lambda^6$ -sulfanyliden)methane or (dioxido- $\lambda^6$ -sulfanylidene)-methanesulfonyl chloride in reactions with some ethenes. The possibility of realization of these reactions for synthesis of insufficiently studied sulfur-containing heterocyclic compounds was tested by the example of several processes.

It was found that with diethylacetal of ketene in chloroform or methylene chloride medium with a yield of 45 % the product of double cycloaddition, i.e. spirodithiethanetetraoxide (3,3,7,7-tetraethoxy-1,5-dithiaspiro[3.3]heptane 1,1,5,5-tetraoxide) is formed. Formation of spiro compound can be explained both with the supposition of the bis(dioxido- $\lambda^6$ -sulfanyliden)methane intermediate and through formation of thietane-S,S-dioxides. The spirodithiethanetetraoxide has only restricted stability and at ageing in the ethanol solution within day give the 2-[(2,2-diethoxyethenyl)sulfonyl]-3,3-diethoxythietane 1,1-dioxide quantitatively with tearing up of one of rings.

Similar reaction of methanedisulfonyl chloride with 1-morpholinocyclohexene in the presence of triethylamine does not result in formation of spiro- system. With a yield of 30-40 % it is formed only acyclic 4-[6-({[2-(morpholin-4-yl)cyclohex-2-ene-1-sulfonyl]methane}sulfonyl)cyclohex-1-ene-1-yl]morpholine. The fact that spiro- system in this case is not formed, apparently, it is possible to explain by presence of the considerable steric difficulties for embodying such process.

Reaction of methanedisulfonyl chloride, triethylamine and 1-piperidinopropene under the same conditions result in formation of 3-(piperidin-1-yl)-2-({[1-(piperidin-1-yl)prop-1-ene-2-sulfonyl]-methane}sulfonyl)prop-2-ene-1-ylidene with a yield of 15-25%. It is probable that the mechanism of reaction in this case includes formation of spiro-system, similar that was observed at use of acetal of the ketene, however available steric difficulties lead to disclosing cycles already in the time of carrying out of reaction and to formation of an acyclic product.

The results of quantum chemical calculations at PM7 semi-empirical approximation showed that the bis(dioxido- $\lambda^6$ -sulfanyliden)methane is a stronger electrophile than its carbon analogue (propadiene-1,3-dione) which is consistent with the peculiarities of its behavior in the reactions with compounds containing ethylenic bond.

**Key words:** heterocumulenes, thioaldehydedioxides, cycloaddition, isomers, quantum-chemical calculations.

**Лящук Сергей Николаевич** - канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина; E-mail: lyaschuk@ukr.net

**Дорошенко Татьяна Федоровна** – канд. техн. наук, науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина; E-mail: tatyana-f@ukr.net