

Сероорганические соединения. Лекция 5.

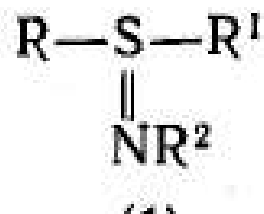


- Сульфимиды $\text{R}_2\text{S}^{\text{IV}}=\text{N}-\text{R}$
- Сульфоксимиды $\text{R}_2\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})=\text{N}-\text{R}$
- Диимины серы $\text{RN}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{NR}$
- Сульфодиимины $\text{R}_2\text{S}^{\text{VI}}(=\text{NR})_2$
- Сулфинил- и сульфониламины
 $\text{RN}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$ и $\text{RN}=\text{S}^{\text{VI}}(=\text{O})_2$

-
- Сульфамовые кислоты



Сульфимиды

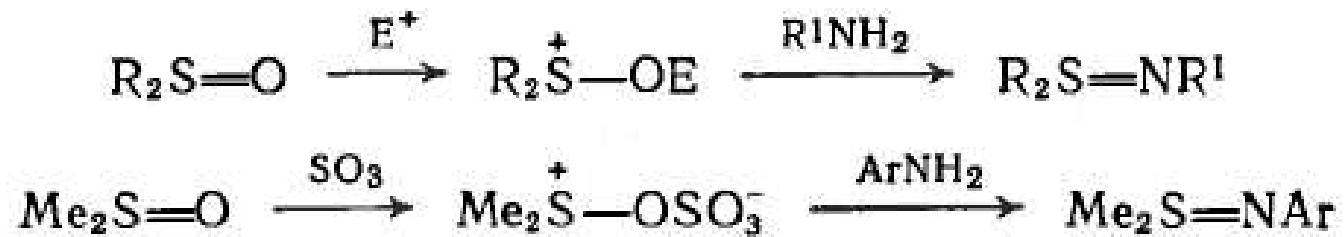


Пирамида, устойчивая к инверсии => энантимеры

Часто - гидрохлориды



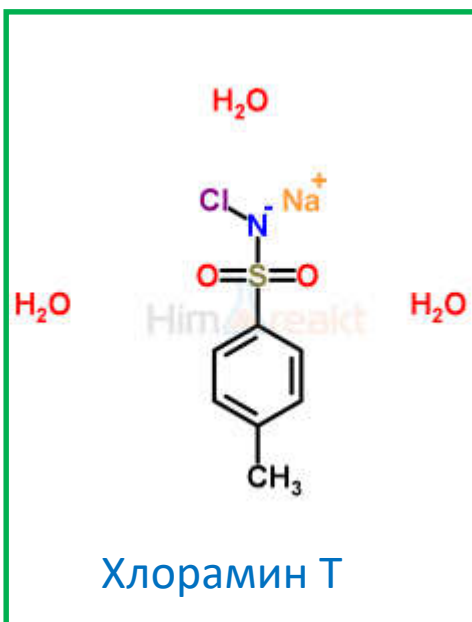
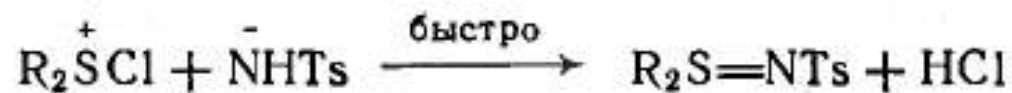
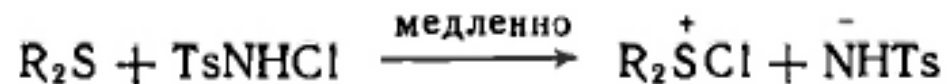
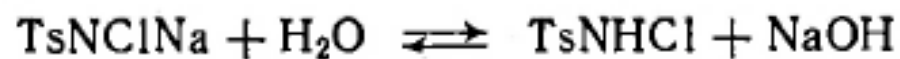
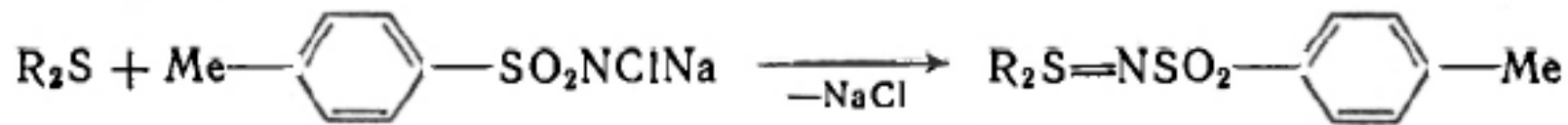
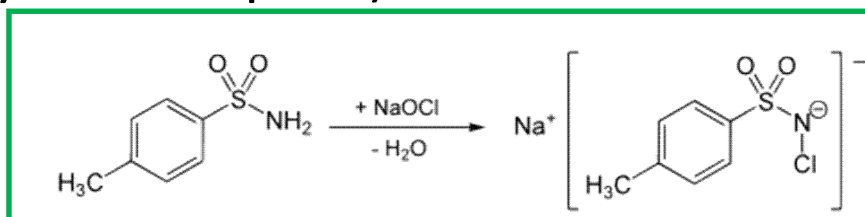
Синтез из сульфоксидов
(«S=O реагирует как C=O»)



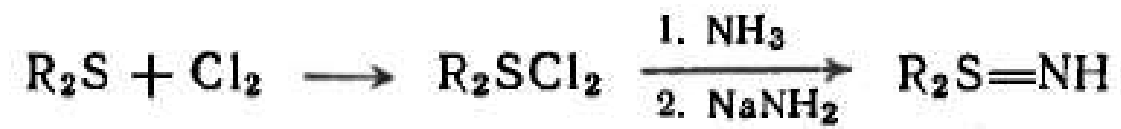
$E^+ = H^+, BF_3, \text{уксусный ангидрид}, SO_3$

Синтез из сульфидов

- Из хлорамина Т и сульфидов (наиболее известны – тозилные производные, а также производные с другими акцепторными группами при N)

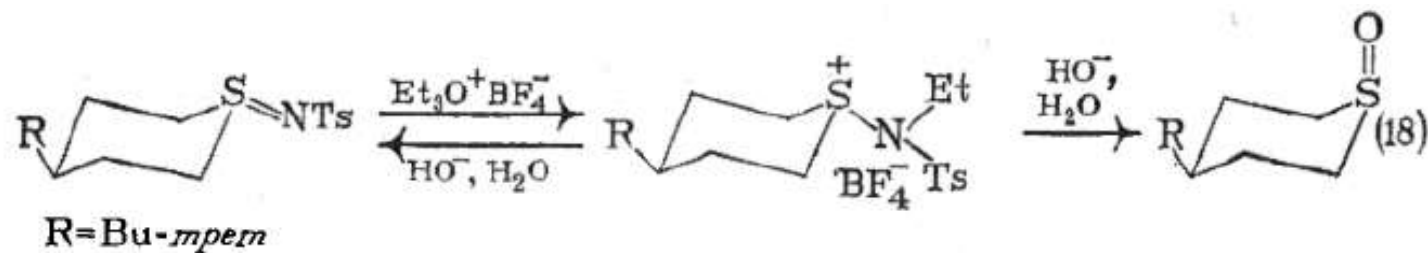


Синтез «свободных» сульфимидов

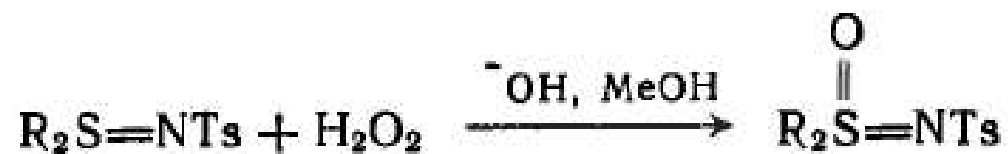


Реакции

- Алкилирование по азоту и гидролиз до сульфоксидов

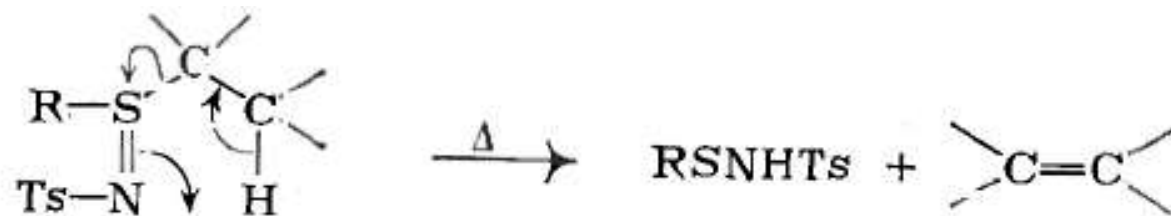


- Окисление до сульфоксимидов

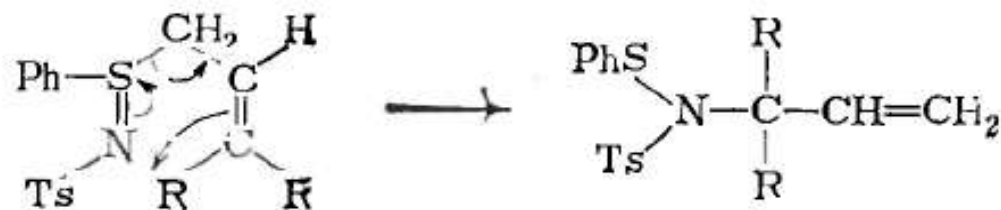


Реакции «как сульфоксиды»

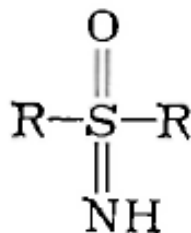
- Пиролиз до алкенов (как сульфоксиды!)



- Сигматропные перегруппировки (как сульфенат-сульфоксидная)



Сульфоксимиды



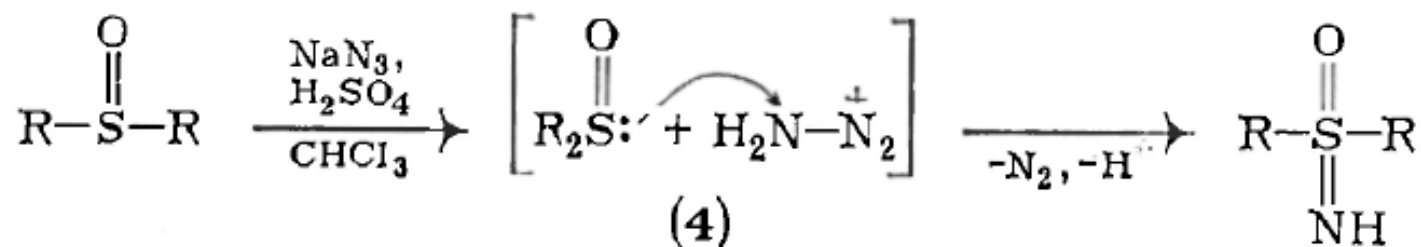
Похожи на сульфоны.

Но:

Сера может быть хиральна!

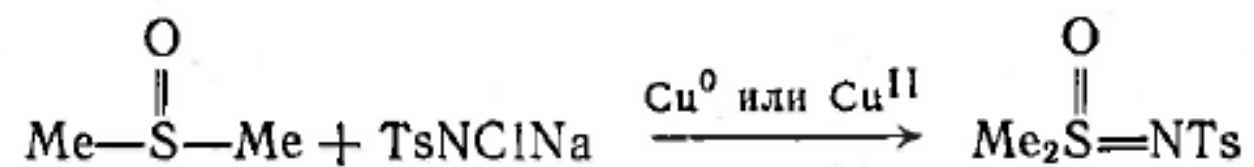
Получение сульфоксимидов

- Из сульфоксидов и **азида натрия**



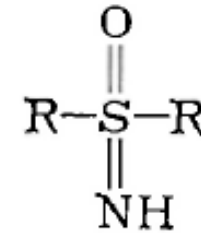
В сильноокислых условиях реакции часто происходит разрыв связи S-C, если отщепляющиеся алкильные группы образуют устойчивые карбокатионы, поэтому этот **метод нельзя использовать для синтеза S-трет-алкил-, S-бензил-, S-аллил- и аналогичных сульфоксимидов**

...и других аналогов нитренов



Реакции сульфоксимидов

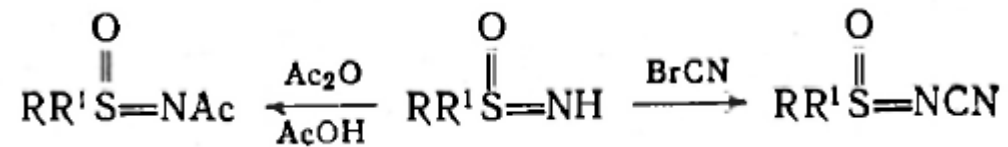
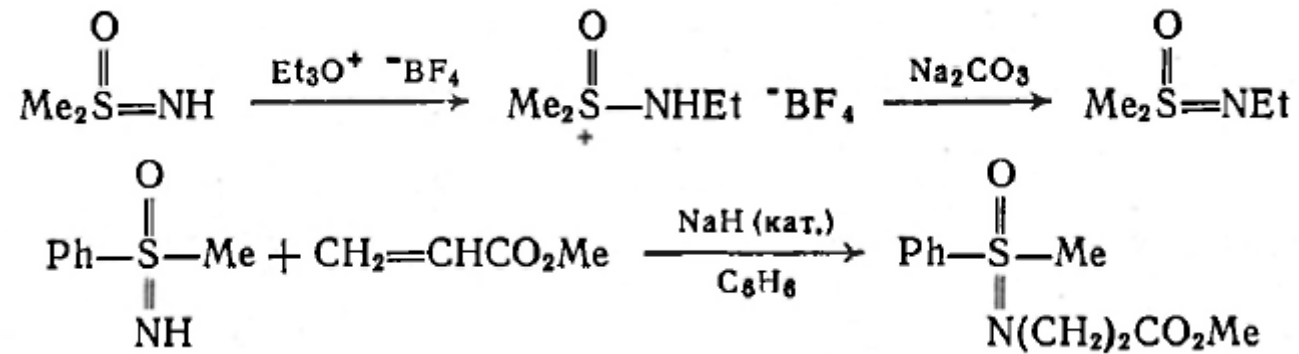
- Реакции по неподеленной паре атома азота
- Кислотность α -водородных атомов



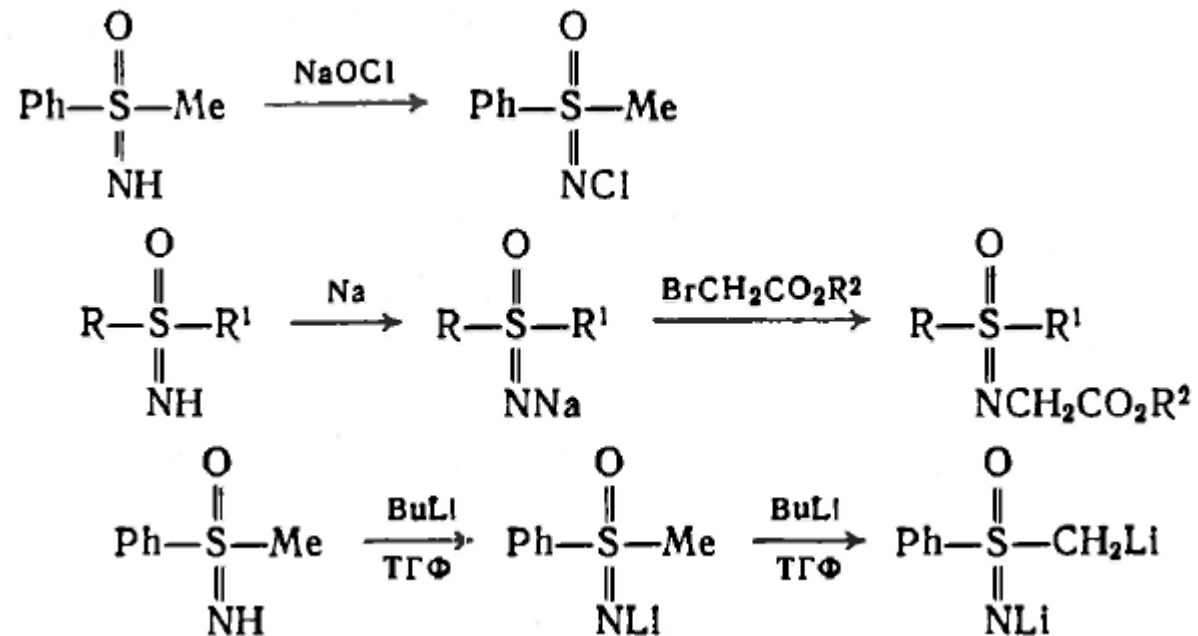
! Сульфимиды устойчивы, как и другие производные S(VI)!

Устойчивы к термолизу, гидролизу, окислению и восстановлению

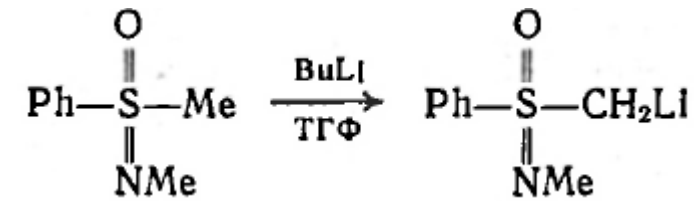
Алкилирование и ацилирование по атому N



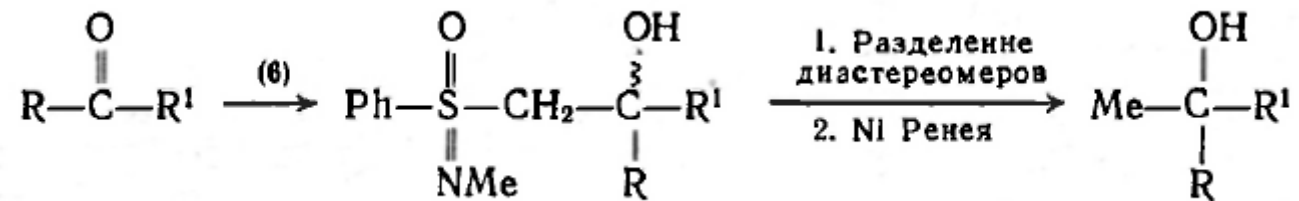
Галогенирование и металлирование по атому N



Стабилизированные карбанионы



6



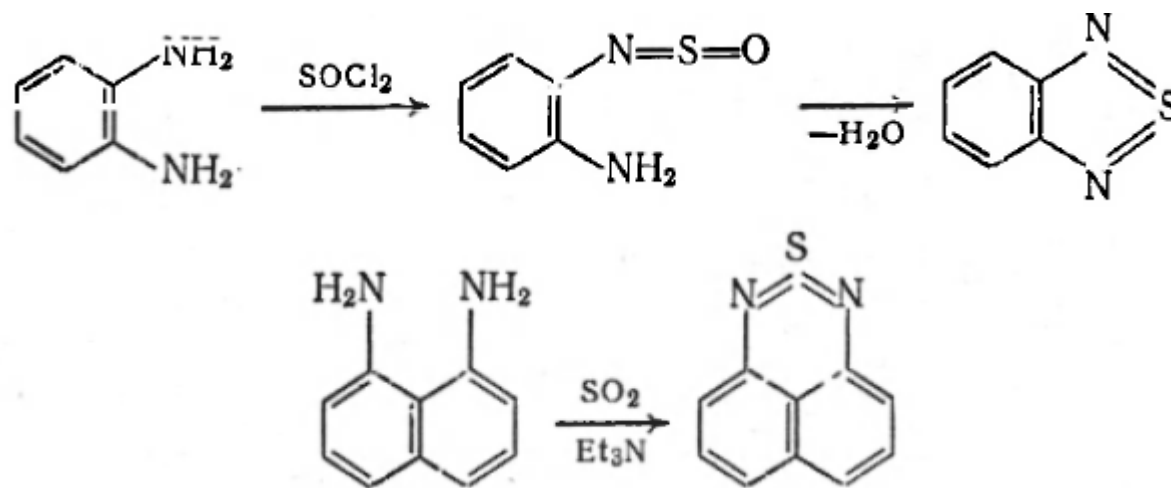
Диимиды серы



(ср. с $\text{R-N}=\text{C}=\text{N-R}$)

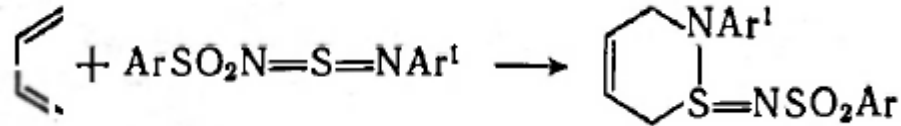
Получение

- $R-NH_2 + SHal_4 \rightarrow R-N=S=N-R$ (Hal = F, Cl)

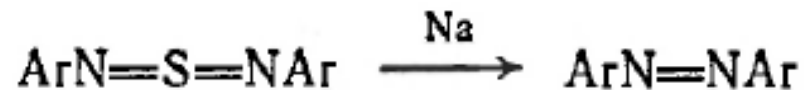


Свойства серных диимидов

- [4+2]-циклоприсоединение

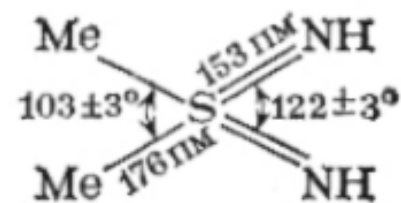
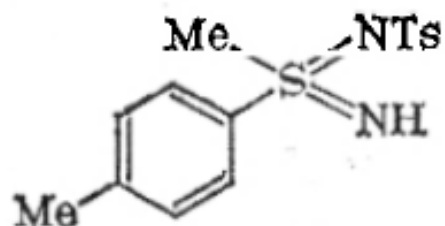
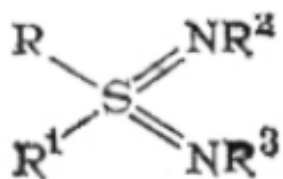


- обессеривание

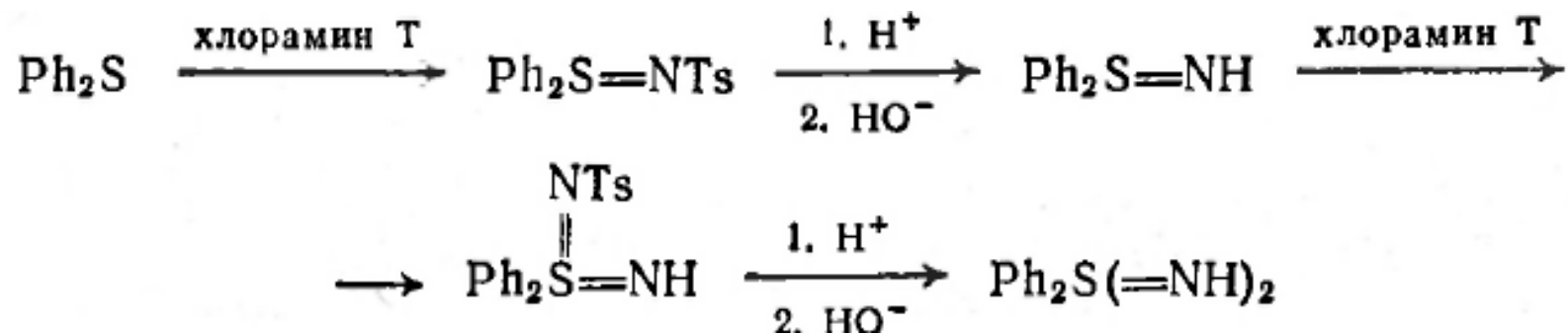
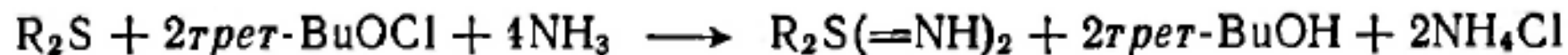


Сульфодиимиды

(аза-аналоги сульфонов)

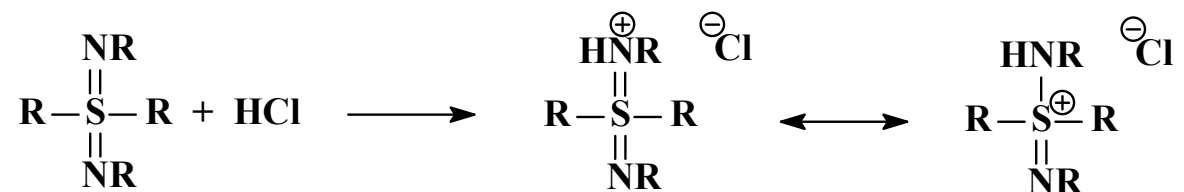


Получение сульфодиимидов

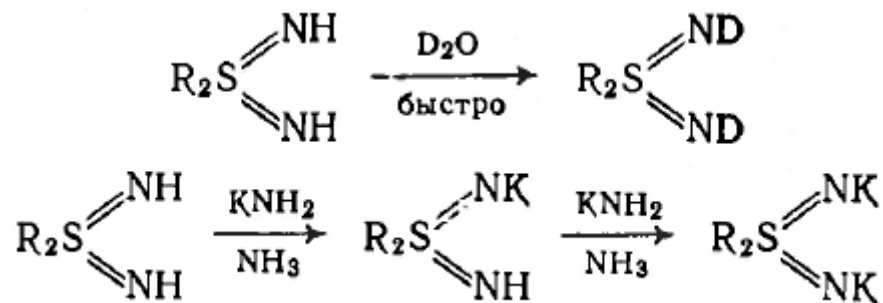


Реакции сульфодимидов

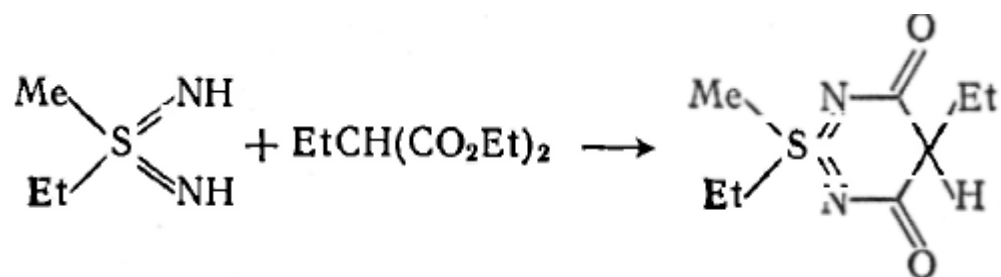
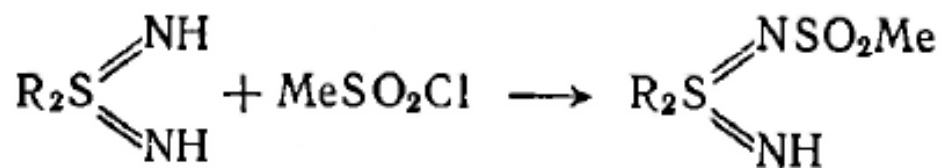
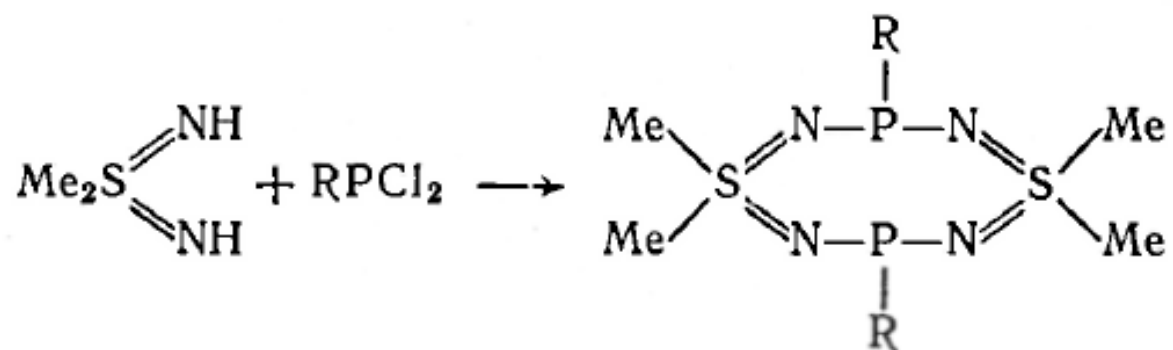
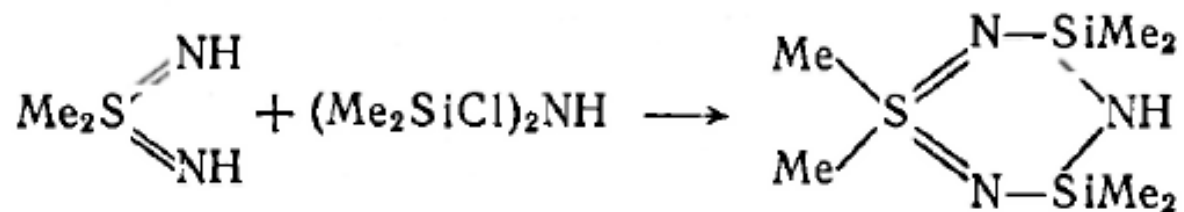
- Образование солей с протонными кислотами



- Замещение атомов водорода имидных групп



- Замещение атомов водорода имидных групп (Si, P, S, C-электрофилы)



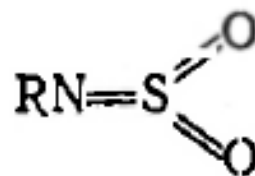
Сульфиниламины и сульфониламины



Имиды диоксида серы

Реакционноспособны

Аналогичны дииминам серы

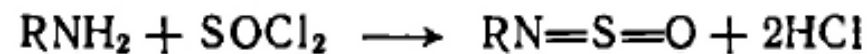


Имиды триоксида серы

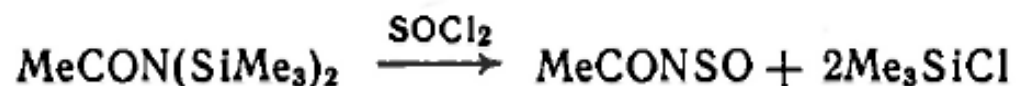
Известны только как интермедиаты
реакций

Получение сульфиниламинов $R-N=S^{IV}=O$

- Реакции $SOCl_2$ с $R-NH_2$ или «замаскированными» $R-NH_2$



$R = \text{Alk, Ar, ArSO}_2$ и др.



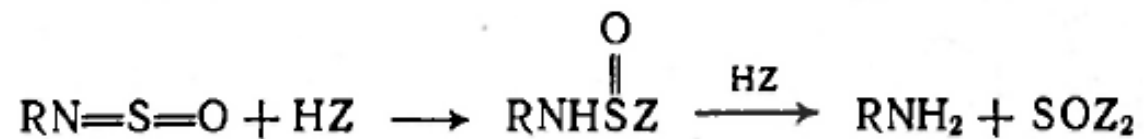
- Пересульфинилирование



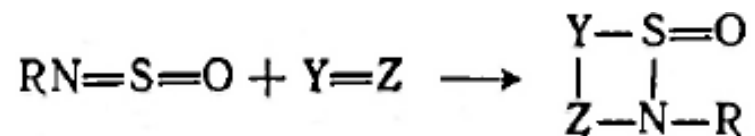
(равновесие сдвинуто в сторону менее основного амина!)

Реакции $R-N=S^{IV}=O$

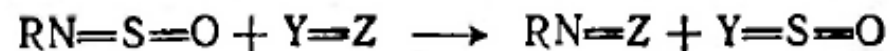
- Присоединение нуклеофилов по связи N=S:



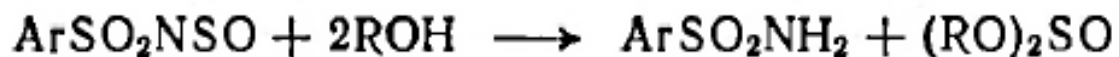
- Циклоприсоединение:



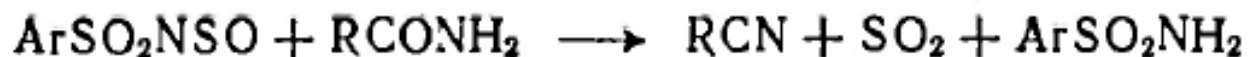
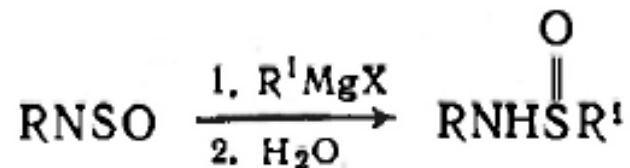
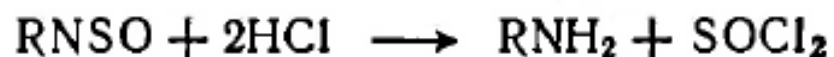
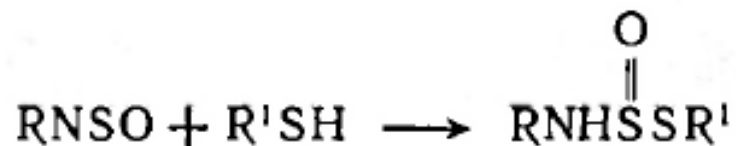
- Обмен иминогруппы:



Присоединение протонсодержащих и металлоорганических нуклеофилов.

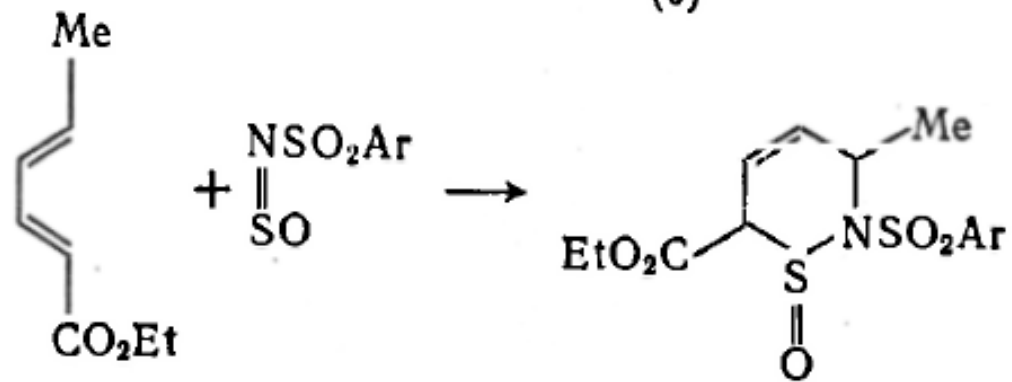
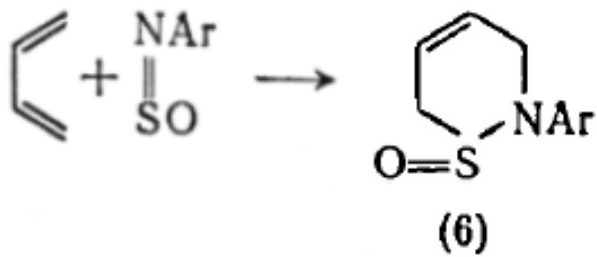


По связи N=S

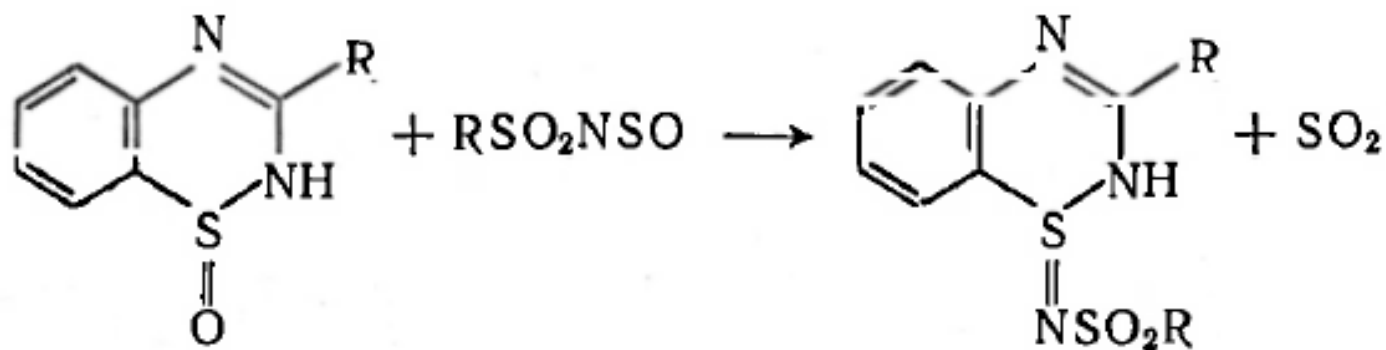
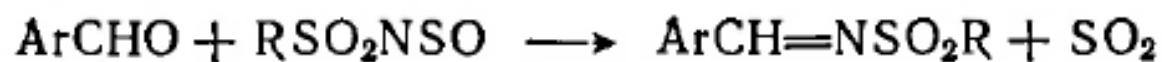


Но: первичные амины → пересульфилирование
третичные амины и алкоксиды → диимины серы

Циклоприсоединение

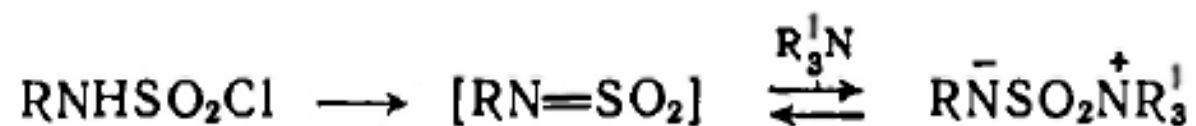


Реакции с полярными двойными связями (обмен иминогруппы)



Получение сульфониламинов $R-N=S^{VI}(=O)_2$

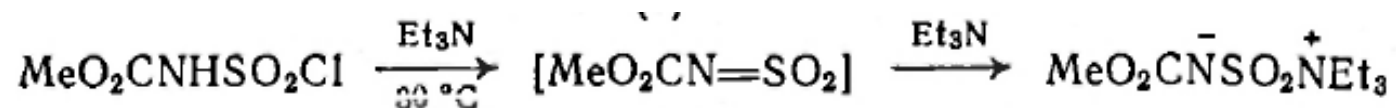
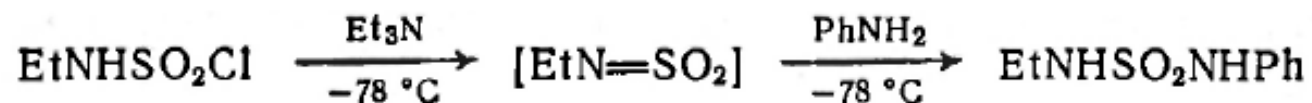
- Обычно получают *in situ*
- Общий метод синтеза – дегидрогалогенирование сульфамойлхлоридов



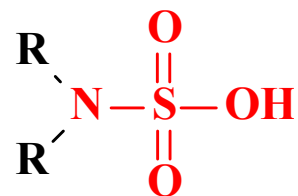
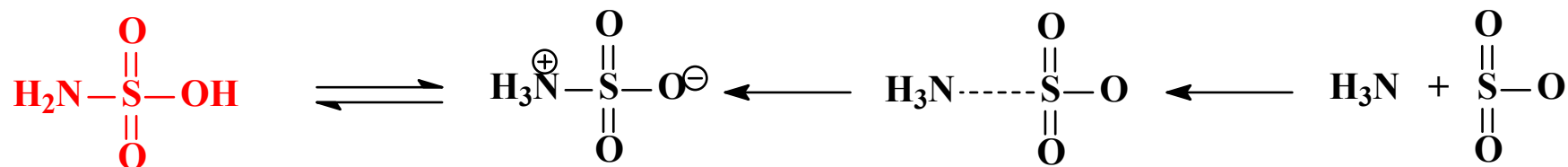
Реакции $R-N=S^{VI}(=O)_2$

- Высокоэлектрофильны (аналоги SO_3 !)

Реакции с аминами (ср. с комплексами SO_3 -третичный амин):

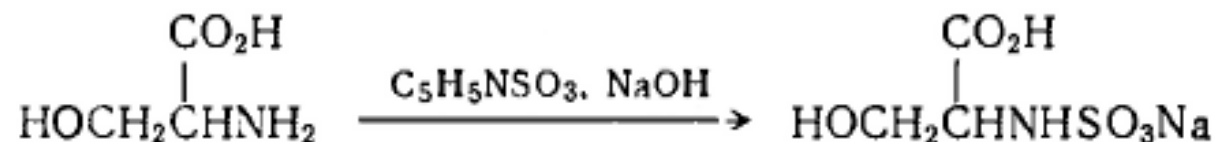


Сульфамовые (сульфаминовые) кислоты и их производные



Получение сульфаминовых кислот

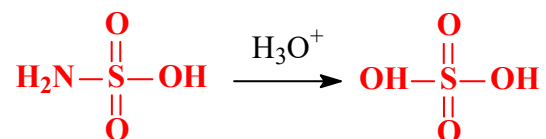
- Основной метод получения – реакция R_2NH или NH_3 с SO_3



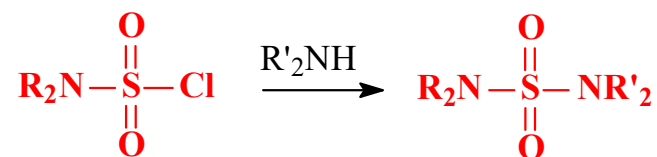
- Получение амидов – реакция аминов с $SOCl_2$ в пиридине.

Реакции сульфаминовых кислот

- Гидролиз до серной кислоты под действием кислот:



- Хлорангидриды – реагируют с замещением Cl («как Ac-Cl»):



- Доноры SO_3 для активации AdE реакций (см. лекции Н.В.Зыка)

