

54
A 89

e

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского

На правах рукописи

Р.Г.КАРПЕНКО

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ СУЛЬФОНИЛЬНОЙ
ГРУППЫ В ТРЕТ.-БУТИЛАРИЛСУЛЬФОНАХ
И ЭФИРАХ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ
ПРИ ДЕЙСТВИИ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ
РЕАГЕНТОВ

(02,072 - Органическая химия)

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1970

СК

Диссертационная работа выполнена в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР.

Научные руководители: доктор хим. наук, профессор Я. Л. Гольдфарб
кандидат хим. наук Ф. М. Стоянович

Официальные оппоненты: доктор хим. наук О. М. Нефёдов
доктор хим. наук В. Н. Дрозд

Ведущее предприятие: Институт элементоорганических соединений
АН СССР.

Автореферат разослан 25 февраля 1970 г.

Защита диссертации состоится в феврале 1971 г.
на заседании Учёного Совета ИОХ АН СССР, Москва, Ленинский
проспект, дом 47, в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Учёный секретарь ИОХ АН СССР
кандидат хим. наук

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

54
A89

Замещение функций с шестивалентной серой при действии нуклеофильных агентов известно давно. Ярким примером реакций этого типа является щелочное плавление солей ароматических сульфокислот - один из наиболее старых и до сих пор широко применяющихся в многотоннажном производстве способов получения фенолов.

Тем не менее, детальное понимание течения подобных, широко распространенных процессов еще только складывается. Специфическая трудность изучения нуклеофильного замещения в ароматическом ряду заключается в большом разнообразии механизмов, которое зависит как от природы атакующей ароматической системы, так и от влияния заместителей и удаленных групп.

К настоящему времени уже определены несколько типов механизмов нуклеофильного замещения. Для активированного электроноакцепторными заместителями ароматического ядра наиболее характерен S_N2 -механизм присоединения-отщепления, с промежуточным возникновением продукта присоединения - σ -комплекса, называемого комплексом Мейзенгеймера. Известен также механизм отщепления-присоединения с промежуточным образованием дегидроароматической системы, предполагающий первоначальное удаление протона из орто-положения к заместителю, и механизм S_N1 , предполагающий стадию возникновения арилкатиона. Работа по выяснению механизмов нуклеофильного замещения в ароматическом ряду продолжается и привлекает в настоящее время внимание многих исследователей, поскольку она создает не только новые теоретические представления, но и предполагает развитие новых синтетических методов.

Изучение нуклеофильного замещения, проходящего с отщеплением сульфонильной группы^X, представляет особый интерес не толь-

ко с практической точки зрения, но и в теоретическом плане, т.к. шестивалентная сера, в отличие от других гетероатомов, гораздо труднее подвергается восстановлению при действии нуклеофильных агентов, чем, например, нитрогруппа.

Замещение сульфонильной группы нуклеофилом обычно протекает в достаточно жестких условиях, при температуре порядка 200-250°, если в ароматическом ядре не содержатся другие электроакцепторные заместители, которые способствуют нуклеофильной атаке. Можно представить себе и другой способ воздействия на слабо активированные сульфонильные соединения - применять более сильные нуклеофилы. К таким нуклеофилам относятся металлорганические, в особенности, литийорганические соединения.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что процессы замещения сульфонильной группы при действии литийорганических реагентов на ароматических системах, не содержащих дополнительных активирующих заместителей, изучены явно недостаточно. В настоящей работе сделана попытка хотя бы частично восполнить этот пробел путем исследования реакции литийалкилов с трет.-бутилфенил- и нафтилсульфонами и с эфирами ароматических сульфокислот.

Отметим при этом, что литийорганические соединения, будучи солями слабых СН-кислот, способны к кислотно-основному взаимодействию с более сильными СН-кислотами, какими являются сульфонильные соединения. Такая реакция обычно называется металлиро-

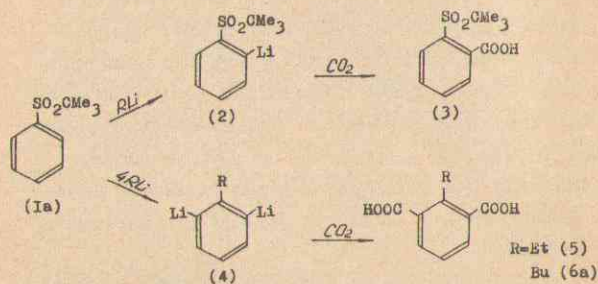
х) Под термином "сульфоильная группа" мы будем понимать группу - SO_2R , где R может быть алкилом или арилом, как в сульфонах, или OR , NR_2 и др., как в производных сульфокислот.

вания, т.к. в результате ее возникает новое литийорганическое соединение. Это обстоятельство приходится постоянно иметь в виду, изучая действие литийорганических реагентов на сульфонильные соединения, поскольку часто нуклеофильное замещение сульфонильной группы является результатом металлизации и последующего превращения образующегося литийорганического производного, которое ведет к разрыву C-S связи. Непосредственное же замещение сульфонильной группы в ароматическом ядре нуклеофилом возможно лишь при активации этого ядра электроакцепторными заместителями.

Металлизация сульфонов особенно легко идет в α -положение алкильного радикала. Диарилсульфон обычно обменивает на металл орто-водороды как одного, так и другого ароматического кольца. В этом смысле трет.-бутилсульфоильная группа является удобным объектом для изучения возможностей ее нуклеофильного замещения в ароматическом ядре при действии металлорганических реагентов.

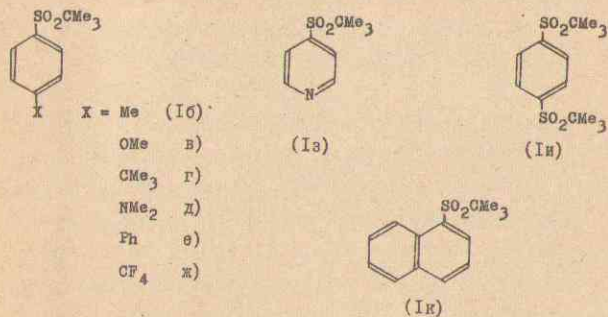
В 1966г. Стояновичем и Федоровым было показано, что при действии эквивалентного количества алкиллития на трет.-бутилфенилсульфон (Ia) в тетрагидрофуране (ТГФ) при комнатной температуре этот сульфон, как и следовало ожидать, металлируется в орто-положение к сульфонильной группе с образованием литийпроизводного (2), карбонизация которого ведет к трет.-бутилсульфонилбензойной кислоте (3a). Однако, при действии на сульфон (Ia) в тех же условиях избытка алкиллития неожиданно наблюдалось элиминирование трет.-бутилсульфоильной группы и образование 2,6-дилитий-1-алкилбензола (4), после карбонизации которого была

выделена с выходом около 50% 2-алкилизофталевая кислота (5,6а).

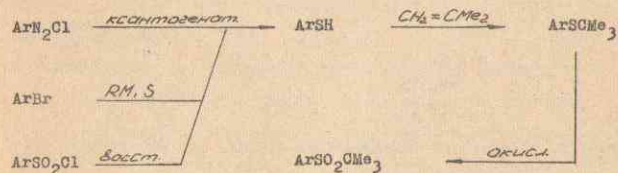


Перед нами возникла задача подобрать оптимальные экспериментальные условия и более глубоко исследовать эту интересную реакцию, чтобы установить границы ее применимости, синтетические возможности, а также получить данные о механизме замещения трет.-бутилсульфонильной группы.

Для этих целей понадобилось синтезировать ряд трет.-бутил-арилсульфонов. Мы остановили свой выбор на сульфонах, замещенных в пара-положении кольца различными группами. Выбор был ограничен тем, что такие электроноакцепторные заместители, как нитро- или карбонильная группа, сами могут служить центрами взаимодействия с металлоорганическими соединениями. Был получен ряд трет.-бутилфенилсульфонов (Iб-ж) с заместителями в пара-положении кольца, а также 4-пиридил-трет.-бутилсульфон (Iз), бис-сульфон (Iи) и трет.-бутил-1-нафтилсульфон (Iк):



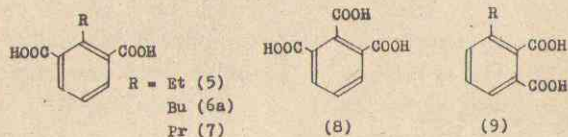
Синтез исходных сульфонов осуществлялся следующим образом: известными методами были приготовлены соответствующие тиолы, которые действием изобутилена превращались в трет.-бутиларилаульфиды, и последние окислялись в трет.-бутиларилаульфоны. Общий путь синтеза иллюстрируется следующей схемой:



I. Реакция образования 2,6-дидитий-1-алкилбензолов
из трет.-бутиларилсульфонов и метиларилсульфонатов.
Синтез 2,6-дизамещенных 1-алкилбензолов.

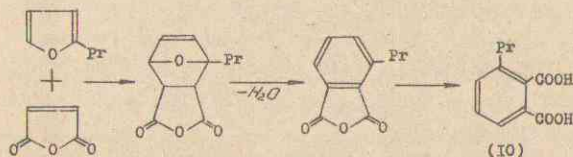
При металлизации трет.-бутилфенилсульфона (Ia) избытком этил- или бутиллития в ТФ и карбонизации реакционной массы образуется 2-этил- или, соответственно, 2-бутилизофталевая кислота (5 и 6a). Подобным же образом действие пропилития позволило нам получить 2-пропилизофталевою кислоту (7). Все это ясно указывало на то, что при металлизации происходит отщепление трет.-бутилсульфонильной группы, присоединение алкила, который берется из литийорганического реагента и диметаллирование ароматического ядра, вследствие чего при карбонизации возникает дикарбоновая кислота.

Строение полученных дикарбоновых кислот было установлено следующим образом. Кислота (5) была окислена концентрированной азотной кислотой до гемимеллитовой (8). Следовательно, выделенные кислоты могли иметь строение либо 2-алкилизофталевых (5-7), либо 3-алкилфталевых кислот (9).



Известно, однако, что алкилфталевые кислоты при нагревании выше температуры плавления легко переходят в ангидриды. Это не наблюдалось с упомянутыми кислотами. Чтобы окончательно решить вопрос

о строении этих кислот, мы осуществили независимым путем синтез 3-пропилфталевою кислоты (10) реакцией диенового синтеза 2-пропилфурана с малеиновым ангидридом и убедились, что она отличается от кислоты (7), полученной превращением сульфона (Ia) в результате действия пропилития.

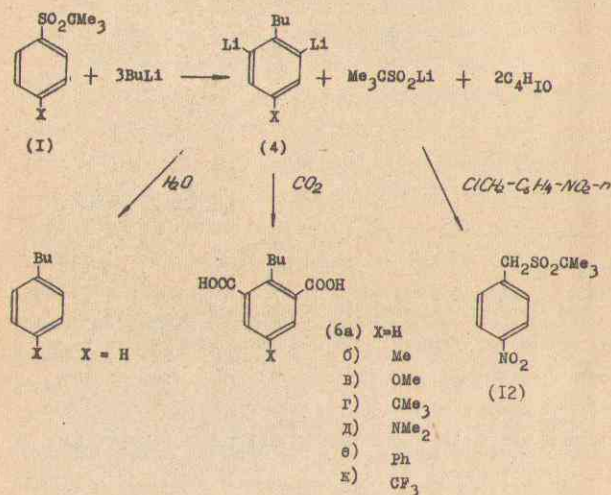


При нагревании кислоты (10) легко образуется ангидрид. Таким образом, мы убедились, что выделенные нами кислоты имеют строение 2-алкилизофталевых кислот (5-7). Это однозначно подтверждается также спектрами ЯМР их диметилловых эфиров, в которых наблюдается квадруплет H-5-протона и дублет двух симметричных H-4- и H-6-протонов.

Существенно отметить, что в образце эфира кислоты (7), полученного обработкой диазметаном неочищенного продукта реакции, мы не смогли обнаружить методом ГХК присутствия изомерной кислоты (10), что говорит о высокой степени избирательности наблюдаемой реакции.

Интересно было проследить, насколько общий характер носит изучаемая реакция. Мы установили, что реакция пара-замещенных трет.-бутилфенилсульфонов (Iб-ж) с избытком бутиллития протекает так же, как и в случае незамещенного сульфона (Ia), и при карбонизации образуются 2-бутилизофталевые кислоты (6б-ж):

Схема I.



Необходимо подчеркнуть, что бутильная группа присоединяется к тому же месту ароматического кольца, из которого удаляется трет.-бутилсульфонильная группа.

Трет.-бутилсульфонильная группа отщепляется в виде трет.-бутилсульфината лития, который с пара-нитробензилхлоридом дает соответствующий сульфид (12). Для гладкого протекания изучаемого превращения необходимо 3 моля литийалкила на 1 моль сульфона (I). При меньшем количестве литийорганического реагента выход

2,6-дिलитий-I-алкилбензола (4) резко снижается.

Нам удалось подобрать условия, в которых реакция проходит с выходом близким к количественному. Наиболее подходящим растворителем оказался эфир.

При более низкой температуре и меньшей продолжительности реакции наряду с изофталевой кислотой (6) удается выделить также 2-трет.-бутилсульфонилбензойную кислоту (3). Это говорит о том, что первой стадией в реакции является металлизирование сульфона (I) в орто-положение к сульфониальной группе. Действительно, реакцией сульфона (I) с молем бутиллития можно с хорошим выходом получить кислоту (3).

Для выяснения механизма дальнейшего превращения орто-Li-трет.-бутилфенилсульфона (2) мы изучили методом конкурентных реакций влияние заместителей в пара-положении сульфоногруппы на суммарную скорость. Надо сказать, что точные кинетические измерения провести очень трудно, т.к. реакция протекает в гетерогенной среде и многостадийна.

Влияние заместителей, судя по относительным выходам диметилэфира изофталевых кислот (6), полученных обработкой диазометаном продуктов реакции (см. табл. I), незначительное, в пределах одного порядка. Тем не менее, можно отметить, что это влияние носит индукционный характер (электронодонорные заместители замедляют реакцию, а электроноакцепторные - несколько увеличивают). Следовательно, реакционный центр расположен в мета-положении по отношению к заместителю. Полученный порядок влияния заместителей согласуется с предположением, что наиболее медленной стадией этой сложной реакции является отрыв протона из

второго орто-положения по отношению к сульфонильной группе.

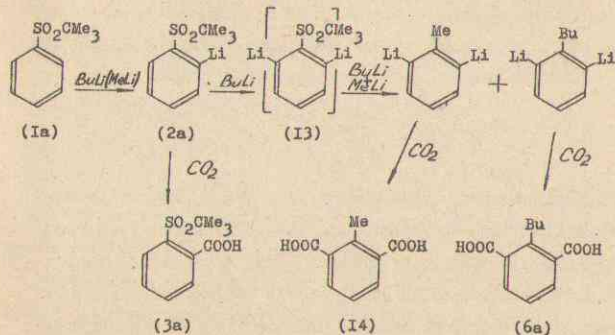
Таблица I.

Мол. соотношение сульфонов Ix:Ia	Относительные выходы эфиров 6x:6a				
	x=C(CH ₃) ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₆ H ₅	CF ₃
1:2	0,4	1,1	1,8	1,6	2,8
2:1	0,2	0,5	1,1	0,8	1,3

Метиллитий и фениллитий в условиях длительного кипячения в эфире превращают сульфон (Ia) лишь в орто-монолитиевое производное. Очевидно, элиминирование сульфонильной группы наблюдается только с наиболее активными литийорганическими реагентами.

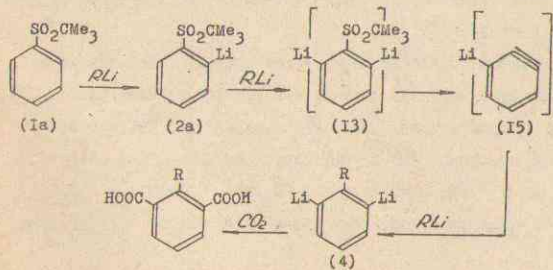
Предполагая, что следующей стадией в изучаемой реакции является металлизирование во второе орто-положение с образованием весьма неустойчивого 2,6-дिलитийфенил-трет.-бутилсульфона (I3, схема 2) и зная, что такое превращение происходит с бутиллитием, но не с метиллитием, мы провели реакцию сульфона (Ia) со смесью двух молей бутиллития и избытком (6 молей) метиллития на 1 моль сульфона (Ia). После гидролиза реакционной массы было получено 23% толуола и 0,1% бутилбензола, а при карбонизации (см. схему 2) мы выделили 24% 2-метилизобутирической кислоты (I4). Этот факт свидетельствует о том, что в ходе реакции образуется продукт, способный присоединить различные по силе нуклеофилы.

Схема 2.

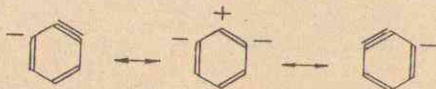


В соответствии с этим мы предполагаем следующий механизм образования 2,6-дилитий-1-алкилбензолов (см. схему 3): сначала происходит металлизирование в одно орто-положение, затем в другое (стадия, предположительно, наиболее медленная), после чего быстро отщепляется трет.-бутилсульфинат лития и образуется литий-дегидробензол (I5). Реакция завершается присоединением алкиллития к (I5).

Схема 3.



Литийдегидробензол представляется нам качественно новой частицей, поскольку при условии хотя бы частичной диссоциации C-Li связи возникающий анион должен испытывать тенденцию к внутренней стабилизации в анион симметричного строения:

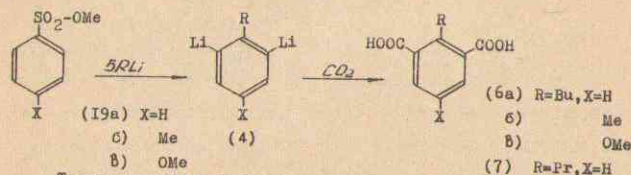


Он должен обладать реакционной способностью, отличной от самого дегидробензола. Действительно, как мы показали, присоединение нуклеофила происходит строго в одном направлении. Нам не удалось провести реакцию присоединения по Дильсу-Альдеру с диметилфураном и другими диенами, обычную для самого дегидробензола.

Стадия присоединения находящегося в избытке бутиллития должна проходить очень быстро и завершаться образованием конечного продукта - 2,6-дилитий-1-бутилбензола (4). Если в среде имеются другие более слабые нуклеофилы, которые сами по себе не способны вызвать превращения сульфона в конечный продукт типа (4), они также могут присоединяться к дегидробензолу. Примером такого присоединения является возникновение 2,6-дилитий-толуола при действии на трет.-бутилфенилсульфон (Ia) смеси бутиллития и метиллития.

Превращения, подобные образованию 2,6-дилитий-1-алкилбензолов (4) из трет.-бутилфенилсульфонов (I) могут иметь место и в случае других арилсульфонильных соединений, в частности, в ряду очень доступных эфиров бензолсульфонокислот. Так, метилбензолсульфонат (I9a) реагирует с избытком бутиллития в эфире, превращаясь после карбонизации в 2-бутилизофталевою кислоту (6a).

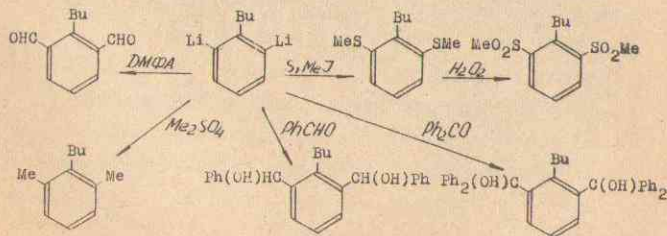
Аналогично ведут себя замещенные в ядре метилбензолсульфонаты (I9б, в):



Тем же способом из пропиллития и метилбензолсульфоната получена 2-пропилизофталевою кислота (7).

Описанная выше реакция открывает простой препаративный путь к получению ранее труднодоступных 2,6-бифункционально замещенных алкилбензолов. 2,6-Дилитий-1-алкилбензолы (4) не отличаются по свойствам от обычных литийорганических соединений. Например, при карбонизации 2,6-дилитий-1-бутилбензола образуется 2-бутилизофталевою кислота (6a). Аналогично были получены другие 2-алкилизофталевоны кислоты (см. выше), в том числе 2-алкилизофталевоны кислоты с различными заместителями в ядре. Гидролиз дилитиевых соединений (4) приводит к новому синтезу алкилбензолов. Мы осуществили также другие превращения 2,6-дилитий-1-алкилбензолов (см. схему 4).

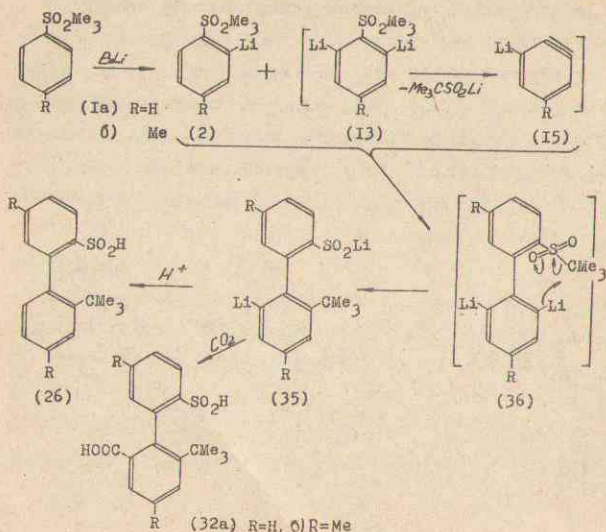
Схема 4.



2. Присоединение орто-литофильного трет.-бутилсульфона
к 3-литоий-1,2-дегидробензолу. Новая перегруппировка
в ряду дифенила.

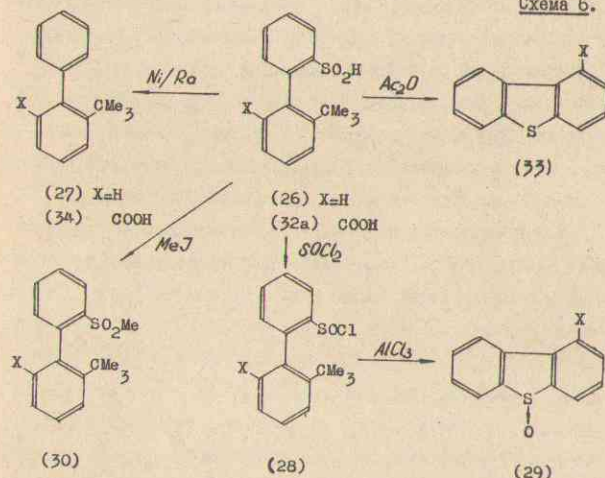
Пытаясь обнаружить 2,6-дилитийпроизводное трет.-бутилсульфона (13) и тем самым пролить свет на механизмы дальнейшего превращения, мы провели реакцию трет.-бутилсульфона (1а) с бутиллитием в смеси эфира с ТГФ при более низкой температуре ($-25 \pm -35^\circ$) чем та, при которой мы обычно получали 2,6-дилитий-1-алкилбензолы. После обработки реакционной массы водой и подкислении водного слоя неожиданно была обнаружена 2^I-трет.-бутилдифенил-2-сульфиновая кислота (26) (см. схему 5).

Схема 5.



Восстановительной десульфурризацией кислоты (26) с помощью никеля Ренея был получен описанный в литературе 2-трет.-бутилдифенил (27) (см. схему 6). Это однозначно доказывает, что третично-бутильная группа находится в положении "2".

Схема 6.



Далее мы превратили кислоту (26) в соответствующий сульфенилхлорид (28), который под действием хлористого алюминия легко циклизуется с отщеплением третичного бутила, образуя дибензотиофен-5-оксид (29). Следовательно сульфоновая группа находится в "2^I"-положении другого ядра. Следует отметить, что 2^I-трет.-бутил-2-метилсульфонилдифенил (30), полученный из кислоты (26) действием подистого метила, в выбранных нами условиях циклизации не изменяется. По-видимому, отщепление третичного бутила - не

самостоятельный процесс, и образование новой С-8-связи происходит с тем же углеродным атомом, от которого отходит третично-бутильная группа.

Карбонизация реакционной массы, полученной из сульфона (Ia) и бутиллития в условиях образования 2^I-трет.-бутилдифенил-2-сульфиновой кислоты (26), приводит к выделению 6-трет.-бутил-2^I,2-сульфиновокарбоновой кислоты (32a) (схема 5). Орто-положение карбоксильной группы определено тем, что кислота (32a) превращена кипячением с уксусным ангидридом в описанную дибензотиофен-I-карбоновую кислоту (33) (схема 6). Альтернативное расположение карбоксильной группы в том же ядре, что и сульфоновая группа, может быть отвергнуто на основании рассмотрения ЯМР-спектра аналогично построенной сулфиновокарбоновой кислоты (32б), полученной из трет.-бутил-пара-толидсульфона (16) (схема 5). В слабых полях этого спектра наблюдается сигнал двух ароматических протонов, а не одного.

Таким образом можно считать установленным, что трет.-бутилфенилсульфон (Ia) под действием бутиллития при низкой температуре превращается в литиевую соль 2^I-трет.-бутил-6^I-литийдифенил-2-сульфиновой кислоты (35). Ее гидролиз приводит к сульфоновой кислоте (26), а карбонизация - к сулфиновокарбоновой кислоте (32) (схема 5).

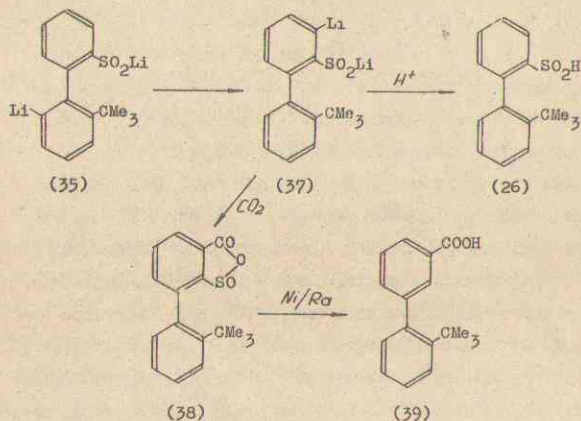
Возникновение литиевого соединения (35) несомненно является результатом необычной и несколько неожиданной перегруппировки, в ходе которой третичный бутил отрывается от сульфониальной группы и связывается с орто-положением соседнего ароматического ядра (см. схему 5). Образование литиевого соединения (35)

становится понятным, если сопоставить этот факт с ранее найденной возможностью "подмены нуклеофила" в конкурентной реакции сульфона (Ia) с метиллитием и бутиллитием. Такая "подмена нуклеофила" является серьезным доводом в пользу того, что в ходе превращения образуется нестабильное промежуточное соединение, как мы полагаем - 3-литий-I,2-дегидробензол (15), способное присоединить относительно слабый нуклеофил.

Аналогичная ситуация складывается тогда, когда реакция проводится при более низкой температуре. Наряду с 2,6-дилитиевым соединением (13) (схема 5), очевидно, легко отщепляющим трет.-бутилсульфинат лития и переходящим в 3-литий-I,2-дегидробензол (15), в реакционной среде остается значительное количество монолитиевого соединения (2). Оно атакует, как нуклеофильный агент, дегидросвязь в (15), присоединяясь в том же порядке, что и алкиллитий. 2,6-Дилитий-2^I-трет.-бутилсульфониддифенил (36), который должен был бы возникнуть в результате этого присоединения, нам не удалось идентифицировать. По всей вероятности, пространственная близость трет.-бутилсульфонильной группы к анионному центру соседнего ароматического кольца обуславливает быстрое протекание перегруппировки, в результате которой и образуется литиевое производное (35).

Интересно отметить, что если реакционную массу выдержать при комнатной температуре, литий в 2^I-трет.-бутил-6^I-литийдифенил-2-сульфинате лития (35) мигрирует из положения "6^I" в положение "3", замещая более кислый атом водорода и образуя более стабильный 2^I-трет.-бутил-3-литийдифенил-2-сульфинат лития (37).

Схема 7.



При карбонизации реакционной массы и подкислении был выделен ангидрид 2^I-трет.-бутилдифенил-2,3-сульфинокарбонной кислоты (38). Положение третично-бутильной и сульфониальной группы не меняется по сравнению с тем, каким оно было в 2^I-трет.-бутилдифенил-2-сульфиновой кислоте (26), т.к. при гидролизе реакционной массы образуется та же сульфоновая кислота (26).

Восстановительной десульфуризацией ангидрида (38) была получена 2^I-трет.-бутилдифенил-3-карбоновая кислота (39), которая по своим свойствам отличается от 6-трет.-бутилдифенил-2-карбоновой кислоты (34), полученной при восстановительной десульфуризации 6-трет.-бутилдифенил-2^I,2-сульфинокарбонной кислоты (32a) (схема 6).

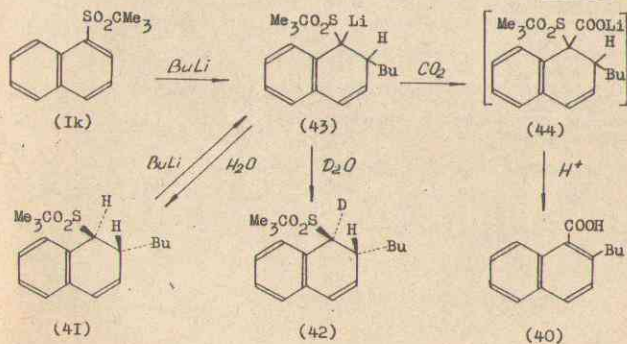
8. Механизм кинезамещения трет.-бутилсульфонильной группы при действии бутиллития на трет.-бутил-1-нафтилсульфон

Стремясь расширить круг объектов изучаемой реакции, мы исследовали взаимодействие с литийорганическими реагентами трет.-бутил-1-нафтилсульфона (Ik).

Введя в реакцию сульфон (Ik) с бутиллитием в эфире при кипячении и карбонизовав реакционную смесь, мы неожиданно получили 2-бутил-1-нафтоиную кислоту (40) (схема 8). Эта кислота описана в литературе и получена в смеси с ее изомером 1-бутил-2-нафтоиной кислотой при действии бутиллития на 1-фторнафталин и карбонизации реакционной массы. Наличие смеси изомеров служило доводом в пользу того, что реакция идет через стадию образования 1,2-дегидронафталина. В нашем случае второй изомер не был обнаружен, что определенно указывало на другой путь замещения трет.-бутилсульфонильной группы.

Нам удалось установить механизм образования кислоты (40):

Схема 8.

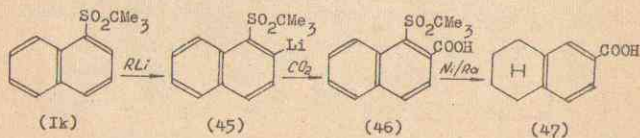


При гидролизе реакционной смеси, полученной после нагревания бутиллития и сульфона (Ik), был выделен транс-1,2-дигидро-1-трет.-бутилсульфонил-2-бутилнафталин (41). Обработка реакционной смеси D_2O позволила нам получить транс-1,2-дигидро-1-D-1-трет.-бутилсульфонил-2-бутилнафталин (42).

Таким образом мы установили, что в результате реакции образуется аддукт (43), гидролиз которого дает стабильную сопряженную СН-кислоту (41) карбаниона, соответствующего литийорганическому соединению (23). При карбонизации должна образоваться литиевая соль кислоты (44), которая, очевидно, легко отщепляет трет.-бутилсульфонильную группу, вследствие чего возникает 2-бутил-1-нафтоиная кислота (40).

Подтверждением этого механизма служит то, что при действии бутиллития на сульфон (41) возникает литиевое соединение (43), карбонизацией которого с хорошим выходом выделена 2-бутил-1-нафтоиная кислота (40).

Ароматические сульфоны обычно не присоединяют алкиллитий, а металлируются в орто-положение к сульфонильной группе. Нам удалось наблюдать последнюю реакцию в других условиях. Действуя бутиллитием на трет.-бутил-1-нафтилсульфон (Ik) при -70° и карбонизируя реакционную массу, мы выделили не кислоту (40), а 1-трет.-бутилсульфонил-2-нафтоиную кислоту (45):



Восстановительная десульфуризация кислоты (46) над никелем Ре-нея привела к описанной в литературе 5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтоиной кислоте (47). Если после выдержки при -70° реакционную массу кипятить некоторое время, то при карбонизации образуется смесь кислот: 2-бутил-1-нафтоиная (40) и 1-трет.-бутилсульфонил-2-нафтоиная кислота (46). Кислота (46) образуется также при действии метиллития на сульфон (Ik) как на холоду, так и при нагревании. Особенно следует отметить, что кислоту (46) не удается обнаружить, если вводить в реакцию бутиллитий при комнатной температуре. Очевидно, 2-литий-1-нафтил-трет.-бутилсульфон (45), карбонизирующийся в кислоту (46), не является промежуточным продуктом в реакции, приводящей к образованию 2-бутил-1-нафтоиной кислоты (40), и в реакционной среде протекают два независимых превращения.

4. Действие избытка бутиллития на другие трет.-бутилсульфонил-2-нафтоиные сульфоны.

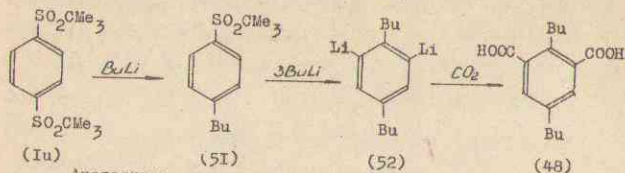
Нами было изучено также действие избытка бутиллития на пара-бис(трет.-бутилсульфонил)-бензол (Iи) и на трет.-бутил-4-пиридилсульфон (Iз).

При обработке сульфона (Iи) бутиллитием и карбонизации была выделена 2,5-дибутилизофталевая кислота (48), а при аналогичной обработке сульфона (Iз) был выделен 2,4-дибутилпиридин-дикарбоновой кислоты (50).

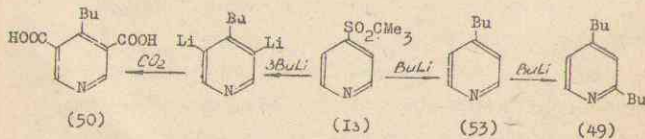
Если сопоставить сульфоны (Iи) и (Iз), можно видеть, что одна из трет.-бутилсульфонильных групп в первом и трет.-бутилсульфонильная группа во втором сульфоне оказываются активиро-

ванными электроноакцепторными функциями, находящимися в пара-положении ароматического кольца. В сульфоне (Ia) эту роль выполняет азот пиридинового кольца. Поэтому следует ожидать, что активация сульфониальной группы будет способствовать протеканию ее прямого нуклеофильного замещения по механизму S_N2 .

При действии бутиллития на пара-бис(трет.-бутилсульфонил)-бензол (Ia) вначале, вероятно, происходит замещение одной из сульфониальных групп на бутил, и образующийся трет.-бутил-4-бутилфенилсульфон (51) далее реагирует с бутиллитием, превращаясь в 2,6-дилитий-1,4-дибутилбензол (52), карбонизация которого ведет к 2,5-дибутилизофталевой кислоте (48):



Аналогично, продуктом прямого нуклеофильного замещения сульфониальной группы в трет.-бутил-4-пиридилсульфоне (Ia) будет являться 4-бутилпиридин (53), который также может взаимодействовать с избытком бутиллития, но по Циглеру, т.е. путем присоединения бутиллития к $\text{C}=\text{N}$ связи. Кроме того, в незначительной степени происходит металлирование сульфона (Ia) подобно трет.-бутилфенилсульфону (Ia):



Как видно из приведенного экспериментального материала, нуклеофильное замещение сульфониальной группы в ароматических соединениях может происходить различным образом. Механизм замещения будет определяться в каждом конкретном случае как природой ароматического ядра, так и степенью активации сульфониальной группы.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция трет.-бутилфенилсульфонов с литийадилами, заключающаяся в двукратном металлировании бензольного ядра и отщеплении трет.-бутилсульфониальной группы, приводящая к 2,6-дилитий-1-алкилбензолам. Показана возможность использования этого превращения в препаративном масштабе и ее общий характер для замещенных бензольных сульфонов.

2. Установлено, что найденной реакции подвергаются не только трет.-бутилфенилсульфоны, но и эфиры ароматических сульфокислот.

3. Методом конкурирующих реакций выяснено, что влияние заместителей в пара-положении бензольного ядра сульфона на суммарную скорость реакции незначительно и носит индукционный характер, причем электроноакцепторные заместители увеличивают, а электронодонорные — замедляют скорость. Лимитирующей стадией в процессе является, по-видимому, стадия замены второго атома водорода в орто-положении сульфона на литий.

4. Показано, что при действии смеси бутиллития и метиллития на трет.-бутилфенилсульфон образуется 2,6-дилитийтолуол, тогда как один метиллитий способен металлировать сульфон лишь в одно

орто-положение к трет.-бутилсульфонильной группе.

5. Предложен механизм превращения трет.-бутилдифенилсульфона в 2,6-дидитий-1-алкилбензол, предполагающий промежуточное образование 3-литий-1,2-дегидробензола. Указанный механизм подтверждается совокупностью экспериментальных данных по влиянию заместителей, избирательному присоединению нуклеофила и конкурентному замещению относительно слабых нуклеофилов.

6. Найдено, что при $-25 + -35^{\circ}$ трет.-бутилдифенилсульфон превращается при действии бутиллития в литиевую соль 2^I-литий-6^I-трет.-бутилдифенил-2-сульфиновой кислоты. Это превращение, вероятно, связано с новой перегруппировкой возникающего в реакции 2,6-дидитий-2^I-трет.-бутилсульфониддифенила, в результате которой третичный бутил переходит с сульфониальной группы на ароматическое ядро.

7. Найден новый тип циклизации, связанной с отщеплением третично-бутильной группы от 2^I-трет.-бутилдифенил-2-сульфиновых кислот и приводящий к производным дибензотиофена.

8. Установлено, что трет.-бутил-1-нафтилсульфон реагирует с бутиллитием иным образом, чем трет.-бутилдифенилсульфон. Продуктом карбонизации реакционной массы является 2-бутил-1-нафтольная кислота. Установлен механизм этого кинезамещения, как заключающийся в 1,2-присоединении бутиллития к молекуле сульфонила и последующем отщеплении трет.-бутилсульфиновой кислоты.

9. На примере пара-бис(трет.-бутилсульфонил)-бензола и трет.-бутил-4-пиридилсульфона показано, что, если сульфониальная группа связана с ароматическим кольцом, активированным электроноакцепторным заместителем, то при действии литийалкила

она подвергается прямому нуклеофильному замещению на алкил.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Р.Г.Карпенко, Ф.М.Стоянович, Я.Л.Гольдфарб, Сообщение I, ЖОрХ, 5, 2000 (1969).
2. Ф.М.Стоянович, Р.Г.Карпенко, Я.Л.Гольдфарб, Сообщение II, ЖОрХ, 5, 2005 (1969).
3. Р.Г.Карпенко, Ф.М.Стоянович, С.П.Рапуто, Я.Л.Гольдфарб, Сообщение III, ЖОрХ, 6, 112 (1970).
4. Ф.М.Стоянович, Р.Г.Карпенко, Я.Л.Гольдфарб, Сообщение IV, Tetrahedron, 1970г. (в печати).
5. Ф.М.Стоянович, Р.Г.Карпенко, Я.Л.Гольдфарб, Сообщение V, Tetrahedron, 1970г. (в печати).
6. В.П.Иванов, Р.Г.Карпенко, Ф.М.Стоянович, А.Б.Шапиро, В.И.Сускина, Э.Г.Розанцев, Изв.АН СССР, сер.хим., 1970г. (в печати).
7. Ф.М.Стоянович, Р.Г.Карпенко, С.П.Рапуто, Авт.свид.№ 2545I2 (1968); Бюлл. изобр. № 32 (1969).
8. Ф.М.Стоянович, Р.Г.Карпенко, Авт.свид.№ 256770 (1969); Бюлл.изобр. № 35 (1969).

Часть работы доложена на IV Симпозиуме по химии сераорганических соединений. Венеция. 1970г.

Т-17698. Подп. к печ. 21/ХП-70 г. Заказ 1798р. Тираж 200 экз.
Типография изд-ва "Знание"