

ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ. ЭКОЛОГИЯ

Бакирова А.А.

О МЕХАНИЗМЕ ТИОНИРОВАНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕАГЕНТА LAWESSONE (LR)

A.A. Bakirova

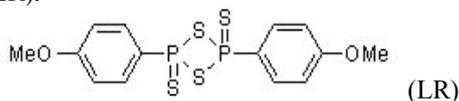
ABOUT THE MECHANISM THIONATION CARBOXYLIC COMPOUNDS UNDER THE INFLUENCE OF LAWESSON'S REAGENT

УДК: 582.26:541.124 (575.2) (04)

В статье рассмотрены механизмы реакции тионирования мочевины и семикарбазида. Применение классических методов получения тиоаналогов вышеуказанных соединений не приводят желаемым результатам, однако, в присутствии сильных органических оснований получены тиомочевина и тиосемикарбазид с высокими выходами. Автором предложен механизм реакции тионирования в присутствии аминов.

In article reaction mechanisms thionation of urea and semicarbazide are considered. Application of classical methods of obtaining thioanalogs of the above-named compounds do not result in to desirable products, however, in the presence of the strong organic bases are received thiourea and thiosemicarbazide with high yields. The author offers the reaction mechanism thionation at presence amines.

Начиная с 1978-года проводятся систематические исследования по тионированию органических соединений под действием 2,4-бис(п-метоксифенил)-1,3-дитиадифосфетан-2,4-дисульфида (LR).



На настоящий момент уже сообщалось об успешном применении реагента Lawessone по замене карбонильного кислорода на серу на таких классах соединений как кетоны, сложные эфиры, лактоны, амиды, лактамы, аминокислоты, пепти-

ды, нуклеозиды, нуклеотиды [1,2], но не мочеви-нах, семикарбазидах или альдегидах.

Несмотря на более тридцатилетнее изучение реакции - тионирования с использованием LR, окончательного решения о механизме не найдено. Существуют по крайней мере три альтернативные схемы данного процесса. В чем авторы и сходятся так в том, что все они предполагают, что на первой стадии происходит распад LR на дитиаметафосфонат 1, который может иметь резонансную структуру 2 (схема 1).

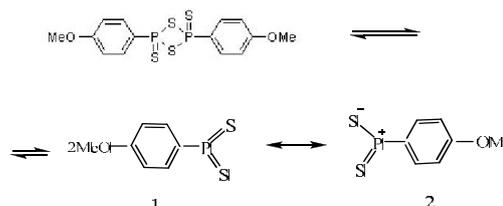


Схема 1

Далее по первому предположенному механизму сера дитиаметафосфата атакует карбонильный углерод с образованием интермедиата «А» в переходном состоянии, с последующим образованием циклического тиокетала «Б», который распадается с образованием конечных продуктов (схема 2) [1,3].

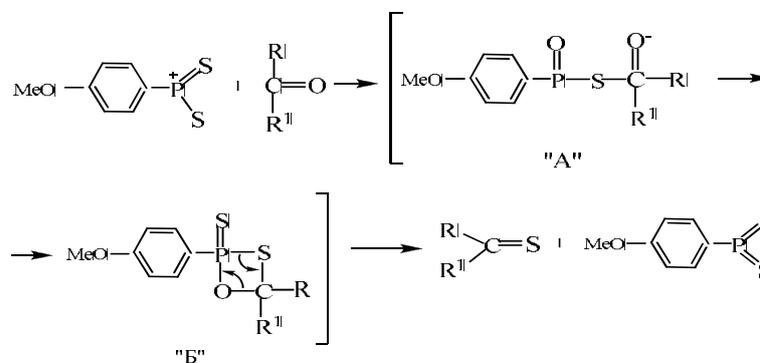


Схема 2

Однако в последние годы преобладает мнение, что в переходном состоянии в начале образуется биполярный ион «С», который превращается в тиокеталь «Б» с последующей перегруппировкой в результате чего образуется тиопроизводное и оксоитиаметафосфат (схема 3) [2,4,5,6].

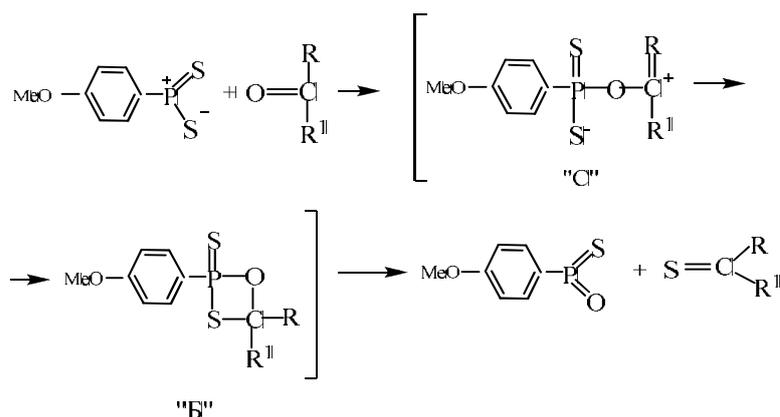


Схема 3

Третий вариант механизма действия дитиа-метафосфоната на карбонильную группу предполагает циклоприсоединение групп с последую-

щим образованием тиокетала «Б», который дает в дальнейшем тиопроизводное (схема 4) [7].

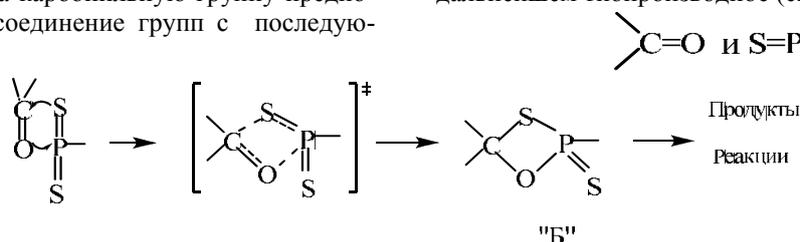


Схема 4

Авторы обосновывают данный механизм на основании того факта, что выходы и скорости тионирования мало зависят от природы заместителей при карбонильном углероде за исключением стерических факторов.

этом случае являясь катализаторами кислотно-основного характера они должны только ускорять скорость реакции но не влиять на выходы конечных веществ. В нашем же случае ни время реакции, ни температура, ни смена растворителя без участия аминых оснований не приводила к продуктам тионирования.

Как указывалось выше реагент Lawesson был успешно использован при тионировании карбонильной групп многих классов органических соединений, но не мочевины и семикарбазидов. Действительно даже длительное нагревание мочевины с LR не дает искомого результата тионирования, а единственным выделенным продуктом реакции являлась исходная мочевина.

С другой стороны установлено, что при 20°C в среде ацетонитрила или хлористого метилена LR реагирует с 4-бензоилпиридином с образованием биполярного иона «Д» (схема 5), который был выделен а его структура подтверждена с помощью ПМР – спектроскопии [8].

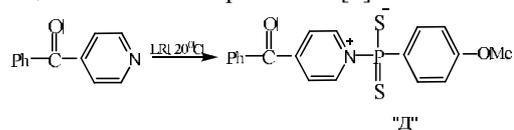


Схема 5

Однако на основании экспериментального исследования нами было найдено, что тионирование мочевины под действием LR довольно гладко и с достаточно высокими выходами протекает в присутствии оснований аминного характера таких как триэтиламин, пиридин, последний может являться и растворителем. В связи с этим фактом было интересно установить влияние триэтиламина и пиридина обусловлено либо закреплением в ионном виде дитиаметафосфоната (схема 1, формула 2), либо в стабилизации биполярных ионов «А», с (схема 2,3). Однако в

Известно также, что LR со вторичными аминами при комнатной температуре образует аммониевые соли «Е», которые при нагревании превращаются в диамиды п-метоксифенилтиофосфоновой кислоты (схема 6) [9].

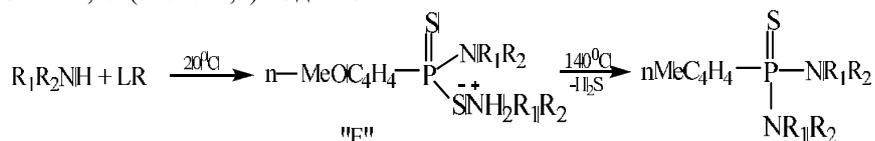


Схема 6

Учитывая, что мочевина также является слабым аминным основанием и даже образует вполне устойчивые соли с сильными неорганическими

кислотами, такими как соляная азотные кислоты можно предположить, что и в нашем случае электрофильная атака атома фосфора дитиоме-

тафосфата (соединение 2, схема 1) будет прореагировать по атому азота, а не карбонильного кислоро-

ду мочевины, с образованием биполярного иона «Ж» (схема 7).

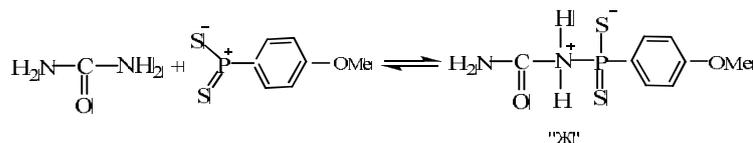
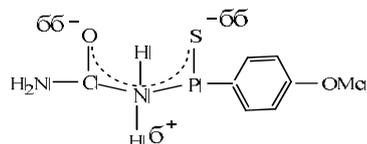


Схема 7

Однако учитывая, что мочевины является всё таки слабым основанием распределение зарядов не такое явное, как показано в схеме 7, а предполагает частичную локализацию положительного заряда на атоме азота и отрицательного на сере, а возможно на атоме кислороде в результате нуклеофильные свойства данной структуры довольно невелики в результате чего реакция тионирования не протекает.



Картина меняется в присутствии относительно сильных аминных оснований таких как пиридин или триэтиламин, которые могут образовать полноценные биполярные ионы бетаинового типа (схема 8).

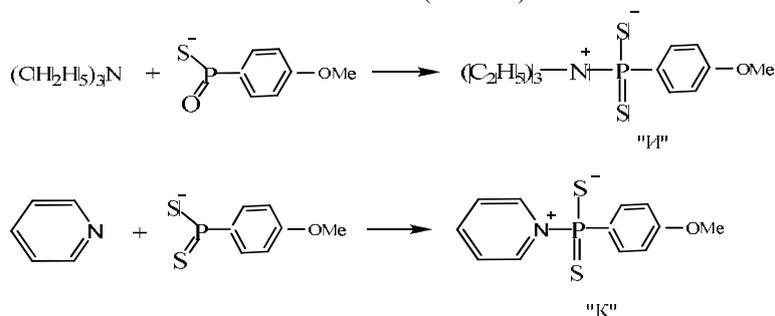
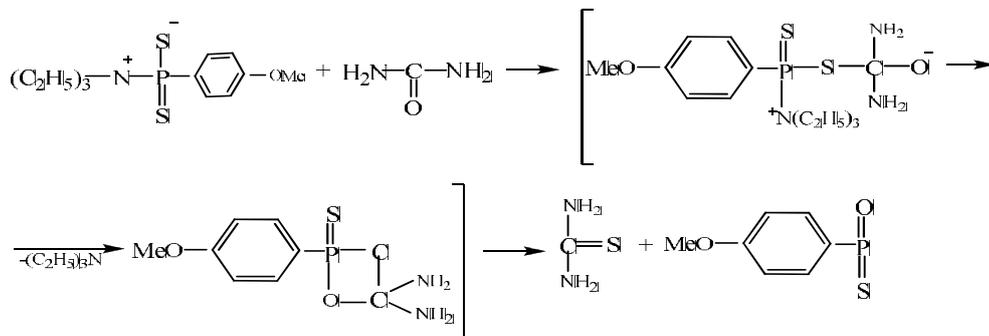


Схема 8

Далее образовавшийся биполярные ионы «И» или «К» могут реагировать с мочевиной либо по

механизму представленной схемой 1, либо 4 (схема 9), показано на примере триэтиламина.



или

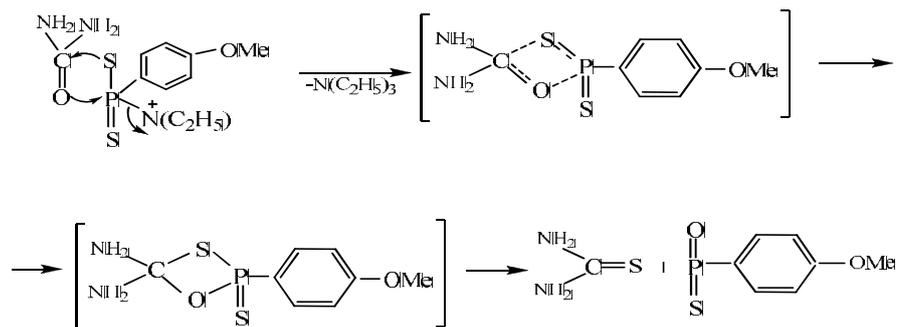


Схема 9

Резюмируя вышесказанное можно утверждать, что предположенный альтернативный механизм тионирования мочевины под действием реагента Lawesson в присутствии оснований аминного характера типа, триэтиламин, пиридин не противоречит экспериментальным данным и может служить объяснению протекания данного процесса тионирования.

Литература:

1. Levinson M.I., Cava, M.P. // Tetrahedron 1985, 41, 5061.
2. Synthesis 2003, 13, 1929-1958.
3. Perregaard J., Thomsen I. and Lawesson S. -O. // Bull. Soc. Chim. Belg. 86, 321, (1977).
4. Navech, J., Majoral J.P., Kraemer, R. // Tetrahedron Lett. 1983, 24, 5885
5. Rauchfuss T.B., Zank, G.A. // Tetrahedron Lett. 1986, 27, 3445
6. Yoshifuji M., An D.-L., Toyota, K., Yasunami M. // Tetrahedron Lett. 1994, 35, 4379.
7. Cherkasov R.A., Kutyrev G.A. and Pudovik A.N. // Tetrahedron 1985, 41, 2601.
8. Scheibye S., Shabana R. and Lawesson S. -O. // Tetrahedron 1982, 38, 993
9. Clausen K., El-Barbary A.A. and Lawesson S.-O. // Tetrahedron 1981, 37, 1019.

Рецензент: к. хим. н. Джумаев И.А.
