

**HIPERWALENTNE ZWIĄZKI SIARKI,  
SELENU I TELLURU. CZĘŚĆ 2.  
SULFURANY 10-S-3 I 10-S-4**

**HYPERVALENT COMPOUNDS OF SULFUR,  
SELENIUM AND TELLURIUM. PART 2.  
SULFURANES 10-S-3 AND 10-S-4**

**Adrian Zając**

*Zakład Chemii Heteroorganicznej,  
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, ul.  
Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź  
e-mail: [adrian@cbmm.lodz.pl](mailto:adrian@cbmm.lodz.pl)*

---

Abstract

1. Sulfurany 10-S-3
2. Sulfurany 10-S-4

Piśmiennictwo cytowane

---



**Dr Adrian Zając** ukończył Wydział Matematyczno-Przyrodniczy Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie w 2005 roku. Tytuł doktora nauk chemicznych nadano mu w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi w 2011 roku po obronie rozprawy doktorskiej zatytułowanej: „Wybrane połączenia siarkoorganiczne z nisko- i/lub wysokoordynacyjnym atomem siarki” wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Józefa Drabowicza. Obecnie pracuje w Zakładzie Chemii Heteroorganicznej CBMiM PAN.

W kręgu jego zainteresowań znajduje się chemia prochiralnych i chiralnych związków heteroorganicznych, w szczególności siarko- i fosforoorganicznych, w tym związków hiperwaleńnych. Jest współautorem kilkunastu publikacji, zarówno oryginalnych, przeglądowych, jak i rozdziałów w książkach, takich jak *Science of Synthesis* czy *Patai's Chemistry of Functional Groups*.

**ABSTRACT**

The compounds presented herein are sulfuranes 10-S-3 and 10-S-4 containing hypervalent sulfur atom. They have been known for a relatively long time. Nevertheless, they, and especially 10-S-4 species, are still of great interest due to their unique properties. The review presents recent approaches to the synthesis of these compounds, their selected structural, physical, chemical, stereochemical and electronic properties and their use as reagents and catalysts in several reaction types. The presence of structures of these types as intermediates, which explains selected reaction mechanisms, will also be shown.

**Keywords:** hypervalency, 3c-4e bond, sulfurane 10-S-3, sulfurane 10-S-4, Berry pseudorotation, trigonal bipyramid, synthesis, chirality, optical activity, isomerization, ligand coupling, ligand exchange

**Słowa kluczowe:** hiperwaleńność, wiązanie 3c-4e, sulfuran, pseudorotacja Berry'ego, bipyramida trygonalna, synteza, chiralność, czynność optyczna, izomeryzacja, sprzężanie ligandów, wymiana liganda

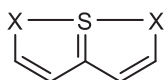
---

---

Historia badań nad organicznymi hiperwalentnymi związkami siarki sięga lat 70. XX wieku. Od tamtej pory chemia tej grupy organicznych związków siarki bardzo się rozwinęła i stała się przedmiotem kilku artykułów przeglądowych [1, 2]. W tym podrozdziale przedstawię najnowsze wyniki badań nad syntezą, stereochemią, właściwościami, reaktywnością i zastosowaniami tych połączeń siarkowych.

### 1. SULFURANY 10-S-3

Z tej grupy hiperwalentnych związków siarki prawdopodobnie najbardziej znanymi są tiatioften i jego analogi **1a-c** (Rys. 1). Posiadają one 3c–4e wiązanie intramolekularne między centralnym atomem siarki a dwoma heteroatomami, którego długość zależy od elektroujemności podstawników [3].



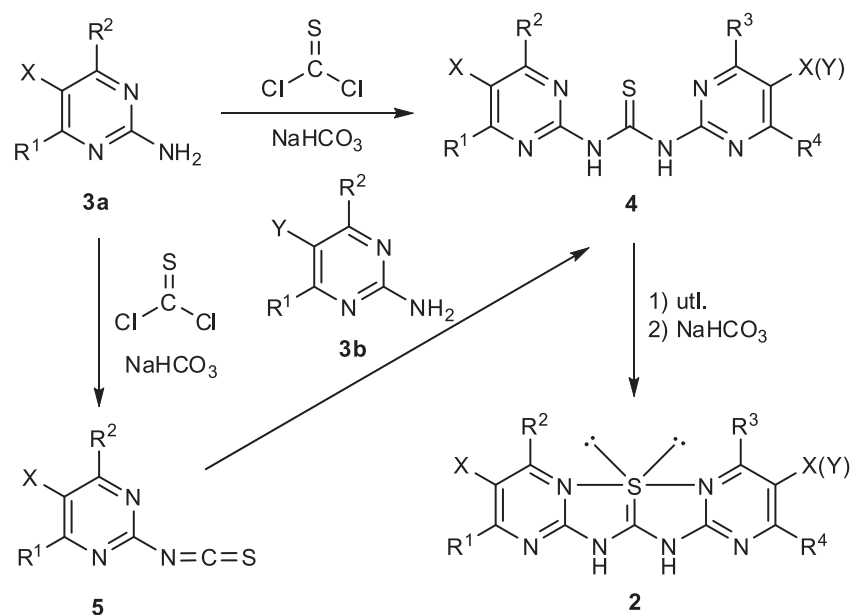
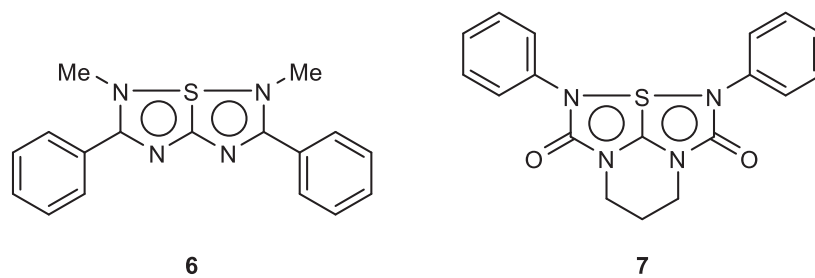
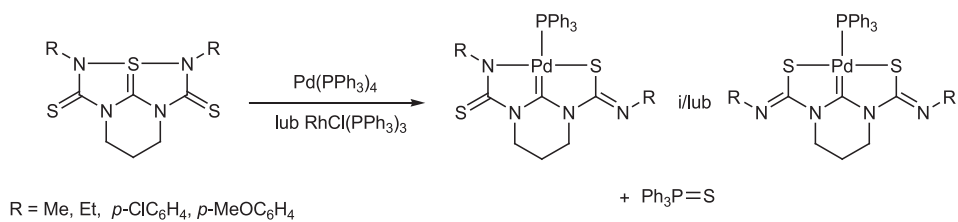
**1a** X = S  
**1b** X = O  
**1c** X = NR

Rysunek 1  
 Figure 1

Na Schemacie 1 przedstawiona jest synteza analogów związków **1c** zawierających dodatkowe skondensowane pierścienie elektronoakceptorowe stabilizujące wiązanie hiperwalentne **2**. Potraktowanie pochodnych 2-aminopirymidyny **3a** tiofosgenem w obecności wodorowęglanu sodu dostarczyło odpowiednich symetrycznych tiomoczników **4**. Reakcja **3b** z izotiocyanianami **5** prowadziła do otrzymania odpowiednich niesymetrycznych tiomoczników **4**. Cyklizacja tych ostatnich za pomocą chlorku siarczyny oraz *N*-bromo- lub *N*-chloroimidu kwasu bursztynowego skutkowała otrzymywaniem pochodnych tetraazatiapantenu **2** (Schemat 1) [3].

Dane rentgenostrukturalne zebrane dla związków **6** i **7** (Rys. 2) świadczą o tym, że długość wiązania S–N (1,90–1,96 Å) jest większa od typowego wiązania między tymi atomami (1,74 Å) o ok. 10%, co sugeruje istnienie właściwego dla połączeń hiperwalentnych wiązania 3c–4e między tymi atomami [4].

Tego typu związki tworzą „karbenowe kompleksy” palladowe i rodowe w reakcji, odpowiednio, z tetrakis(trifenylofosfinylo)palladem, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, i chlorkiem tris(trifenylofosfinylo)rodu, RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, w odgazowanym benzenie w temperaturze pokojowej przez 48 h (Schemat 2) [5].

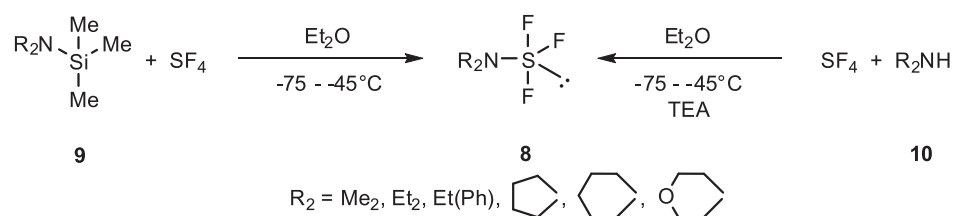
Schemat 1  
Scheme 1Rysunek 2  
Figure 2Schemat 2  
Scheme 2

## 2. SULFURANY 10-S-4

Jest to jedna z najlepiej poznanych grup hiperwalentnych związków siarki. Szczególnie dobrze znane są bicykliczne spirosulfurany.

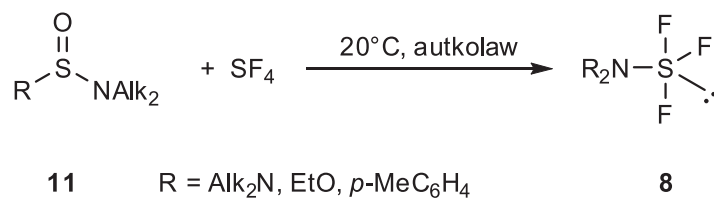
Trwałe chemicznie struktury tego typu zawierają z reguły w pozycjach apikalnych atomy pierwiastków elektroujemnych, jak halogenowce, a także ligandy tlenowe, azotowe, siarkowe, a nawet węglowe.

Dialkiloamino-trifluorosulfurany **8** zostały otrzymane w reakcji dialkiloamino-trimetylosilanów **9** z tetrafluorkiem siarki w eterze dietylowym jako rozpuszczalniku i w temperaturze od  $-75^{\circ}\text{C}$  do  $-45^{\circ}\text{C}$  (Schemat 3), a także w tych samych warunkach z użyciem drugorzędowych amin **10** i tetrafluorku siarki w obecności trietyloaminy jako akceptora fluorowodoru (Schemat 3) [6].



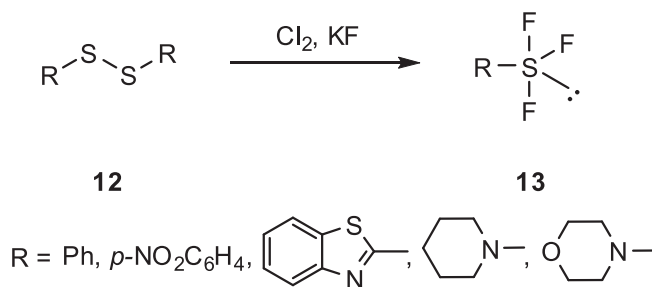
Schemat 3  
Scheme 3

Inną drogą syntezy **8** była reakcja sulfinamidów **11** z tetrafluorkiem siarki w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$  przy użyciu autoklawu (Schemat 4) [6].



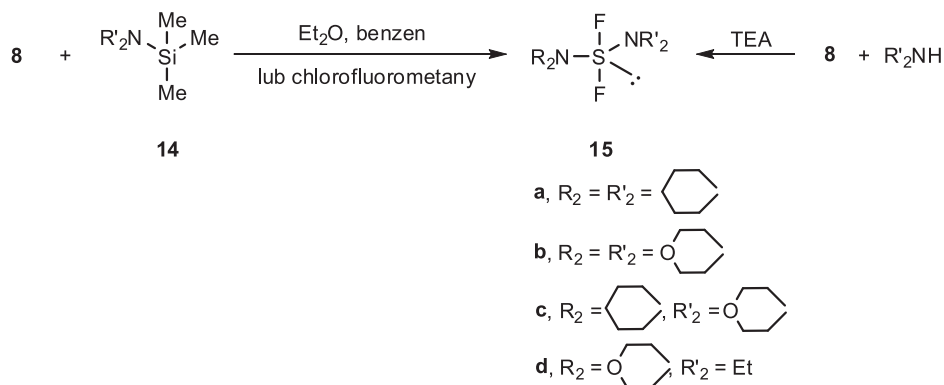
Schemat 4  
Scheme 4

Reakcja disulfidów (disiarczków) **12** z chlorem w obecności nadmiaru fluorku potasu prowadzi do powstawania odpowiednich trifluorosulfuranów **13** (Schemat 5) [6].

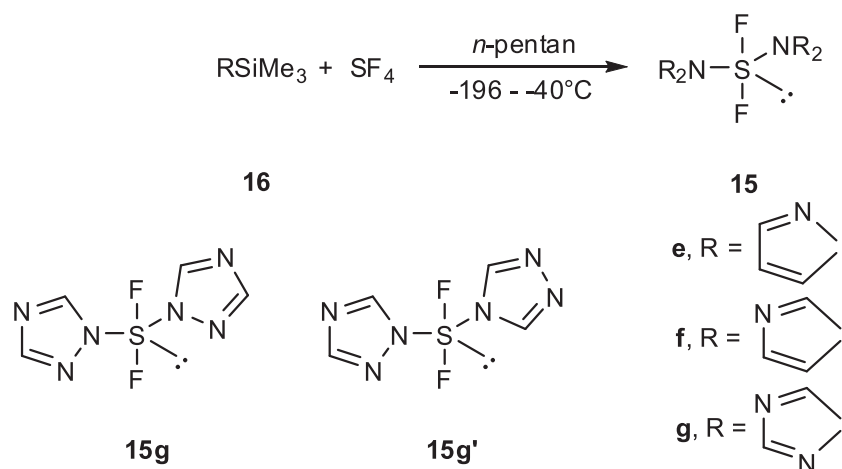
Schemat 5  
Scheme 5

Związki **8** zostały z powodzeniem zastosowane jako odczynniki fluorujące aldehydy i ketony oraz organiczne związki chloru [6].

Sulfurany **8** reagowały z dialkiloaminotrimetylosilanami **14** dając odpowiednie bis(dialkiloamino)difluorosulfurany **15** z ilościową wydajnością; podobny efekt dała reakcja **8** z drugorzędowymi aminami w obecności trietyloaminy, jednak wydajności były w tym wypadku niskie, a proces oczyszczania trudny (Schemat 6) [6].

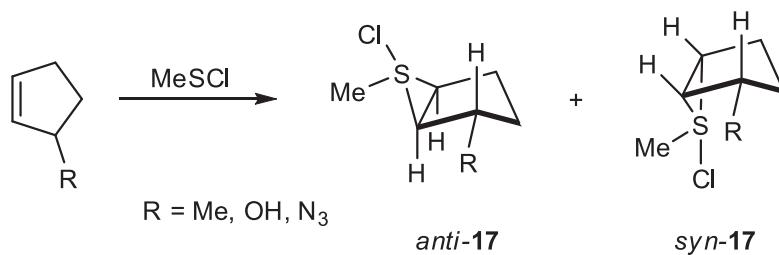
Schemat 6  
Scheme 6

Bisaminosulfurany **15** (R = pirazol, imidazol lub triazol) zostały także otrzymane z wysokimi wydajnościami (89–96%) w reakcji odpowiednich sililowych pochodnych azacykli **16** z tetrafluorkiem siarki prowadzonej w *n*-pentanie jako rozpuszczalniku w temperaturze od  $-196^\circ\text{C}$  do  $-40^\circ\text{C}$  (Schemat 7). Analiza widm  $^1\text{H}$  i  $^{19}\text{F}$  NMR wykazała dla **15g** istnienie w roztworze w niewielkiej ilości (6–8%) niesymetrycznego izomeru **15g**<sup>2</sup>. Badania rentgenograficzne potwierdziły geometrię bipiramidy trygonalnej otrzymanych związków [7].



Schemat 7  
Scheme 7

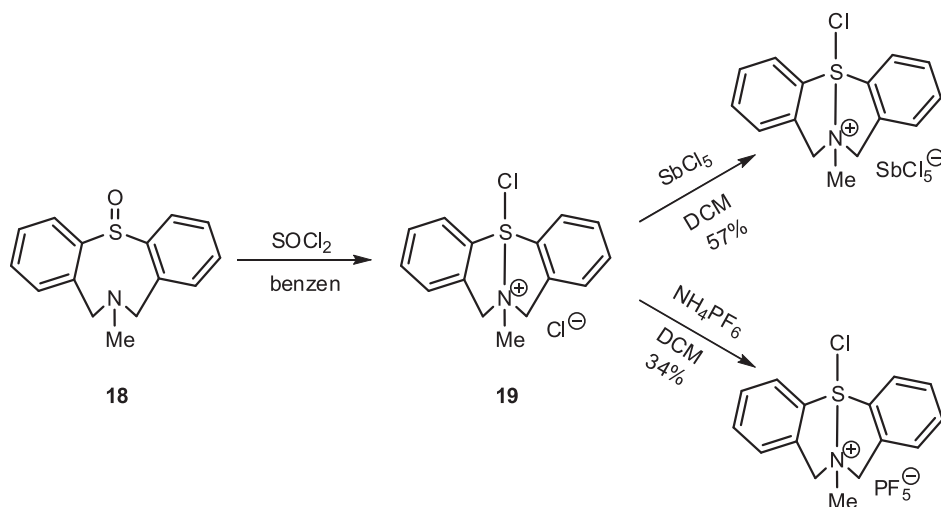
Reakcja 3-podstawionych cyklopentenów z chlorkiem metanosulfenyłowym dostarczyła *syn*- i *anti*-monochlorosulfuranów **17** jako produktów addycji chlorku sulfenylowego do wiązania podwójnego (Schemat 8) [8].



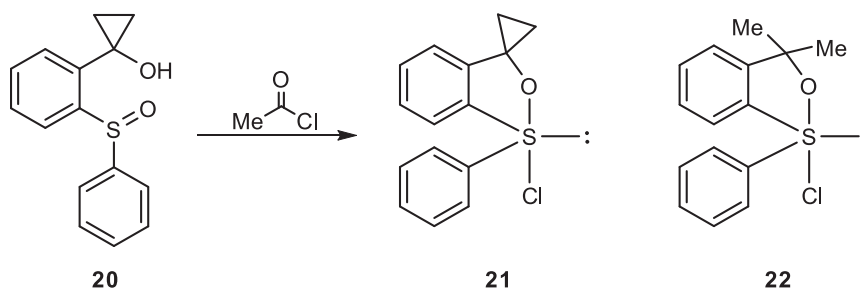
Schemat 8  
Scheme 8

Potraktowanie sulfotlenku **18** chlorkiem tionylu w suchym benzenie jako rozpuszczalniku prowadziło do powstania odpowiedniego silnie higroskopijnego chlorku monochlorosulfuranu **19** z prawie ilościową wydajnością (Schemat 9). Przeprowadzenie go w odpowiednie sole z anionami heksachloroantymonianowym lub heksafluorofosforanowym spowodowało zwiększenie trwałości tworzących się struktur sulfuranowych [9].



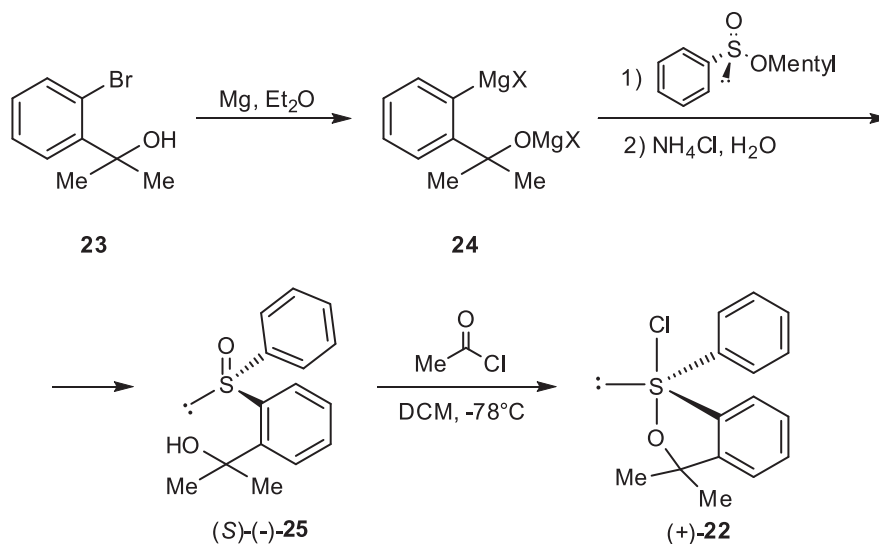
Schemat 9  
Scheme 9

Otrzymano także kilka stabilnych chlorooksulfuranów. Poddając sulfotlenek **20** reakcji z chlorkiem acetylu otrzymano podstawiony pierścieniem cyclopropanowym chlorooksulfuran **21** (Schemat 10). Na podstawie eksperymentów  $^{13}\text{C}$  NMR stwierdzono, że hydrolizuje on  $2 \times 10^3$  razy szybciej niż jego analog nie posiadający w swojej budowie pierścienia cyclopropylowego **22** [10].

Schemat 10  
Scheme 10

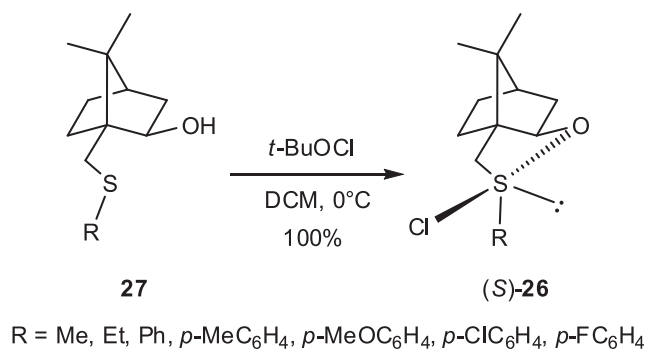
Sulfuran **22** zsyntetyzowano jako enancjomerycznie wzbogacony ( $ee = 95\%$ ) wychodząc z alkoholu *o*-bromokumylowego **23** i poddając go działaniu metalicznego magnezu w eterze dietylowym, co skutkowało tworzeniem di(halogenomagnezo) pochodnej **24**, która następnie reagowała z diastereomerycznie czystym ( $S_c$ )-benzenosulfinianem *O*-mentylowym dostarczając z inwersją konfiguracji sulfotlenek (*S*)-(-)-**25**. Sulfotlenek ten transformowano do sulfuranu (+)-**22** za pomocą chlorku acetylu (Schemat 11). Jego czystość enancjomeryczną oznaczono metodą Pirkla używając (*S*)-(+)-1-(10-metylo-9-antrylo)-2,2,2-trifluoroetanolu w deutero-

chloroformie i analizując widmo  $^1\text{H}$  NMR powstającego *in situ* dynamicznego układu diastereomerycznego [11].



Schemat 11  
Scheme 11

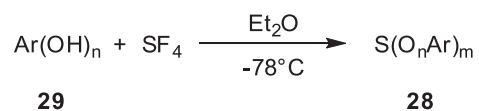
Koizumi i współpracownicy otrzymali z ilościowymi wydajnościami diastereomeryczne chlorooksasulfurany **26** traktując odpowiednie hydroksypodstawione sulfidy **27** nadmiarem chloranu(I) *tert*-butylu, w suchym dichlorometanie jako rozpuszczalniku w temperaturze  $0^\circ\text{C}$  w atmosferze azotu (Schemat 12). Szczegółowo zbadali też ich hydrolizę do acyklicznych sulfotlenków, stwierdzając że przebiega ona z retencją konfiguracji na atomie siarki [12, 13].



Schemat 12  
Scheme 12

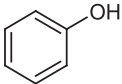
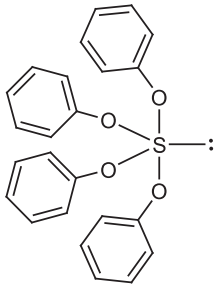
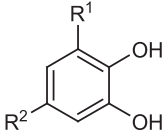
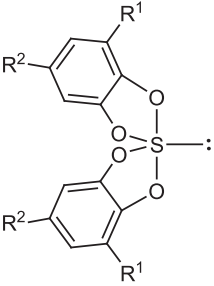
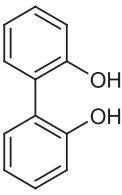
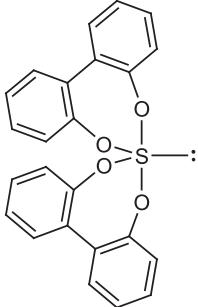
Tetraoksosulfurany **28** otrzymano w reakcji litopochodnych odpowiednich fenoli mono- lub dihydroksylowych **29** z tetrafluorkiem siarki w suchym eterze die-

tylowym jako rozpuszczalniku przy  $-78^{\circ}\text{C}$  w atmosferze suchego azotu (Schemat 13, Tab. 1). Otrzymane z wysoką wydajnością produkty **28** są skrajnie wrażliwe na wilgoć, niemniej jednak ich przechowywanie w suchej atmosferze w  $-5^{\circ}\text{C}$  wydłuża ich czas życia do kilku tygodni [14].

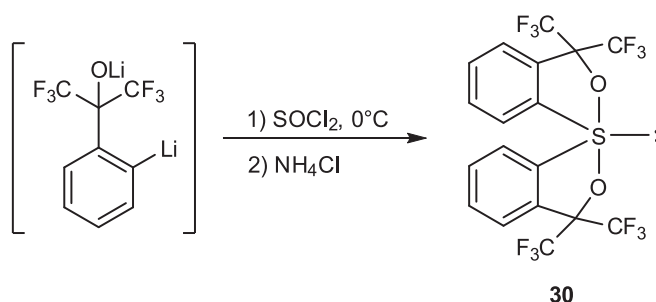


Schemat 13  
Scheme 13

Tabela 1  
Table 1

	$\text{Ar(OH)}_n$	$\text{S(O}_n\text{Ar)}_m$
a		
b	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}$ $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{t-Bu}$ 	
c		

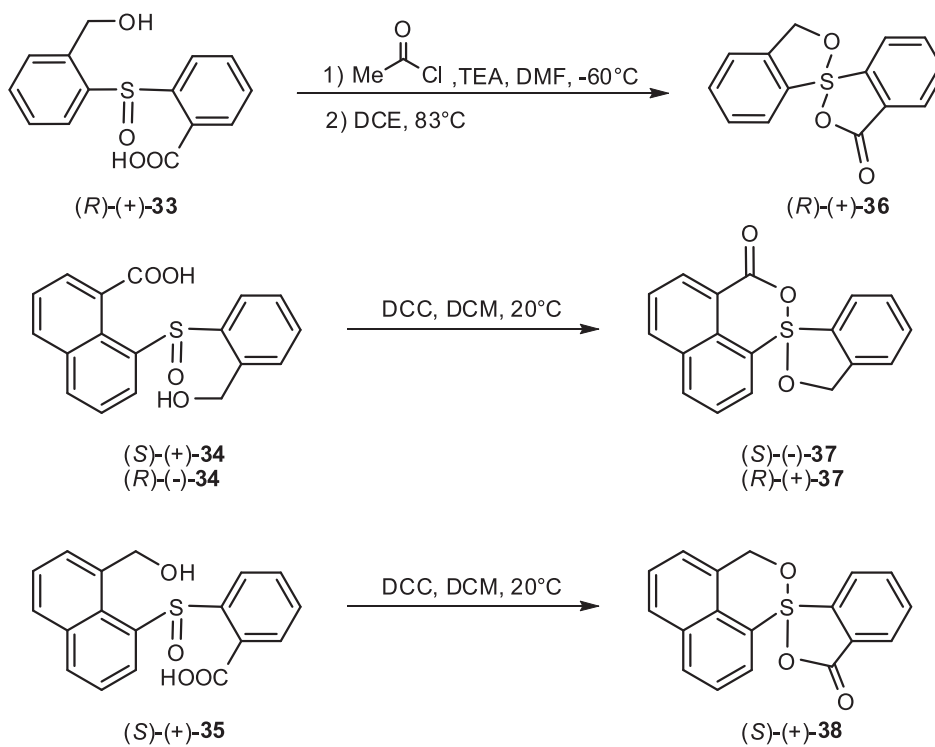
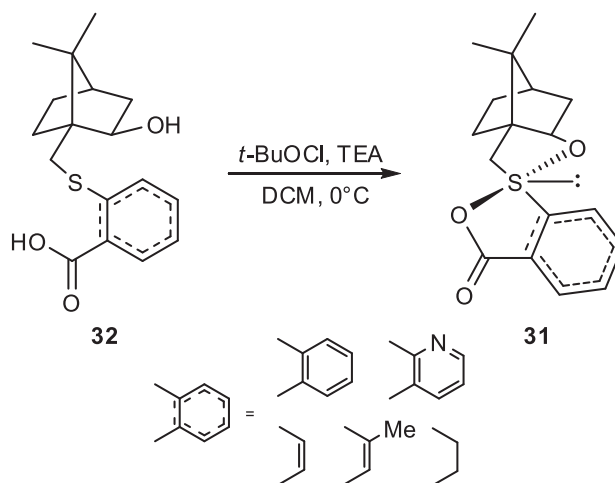
Kolejną grupą sulfuranów 10-S-4 stanowią dioksasulfurany 10-S-4(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>). Wychodząc z alkoholu perfluorokumylowego, a dokładniej z jego dilitopochodnej i traktując ją nadmiarem chlorku tionylu w temperaturze 0°C otrzymano dioksasulfuran **30** z wydajnością 62% (Schemat 14). Użycie ditlenku siarki i dichlorku siarki zamiast chlorku tionylu skutkowało znacznym obniżeniem wydajności, odpowiednio, do 8% lub 16%. Związek **30** charakteryzuje się dużą trwałością ze względu na obecność elektronoakceptorowych grup perfluorometylowych [15].



Schemat 14  
Scheme 14

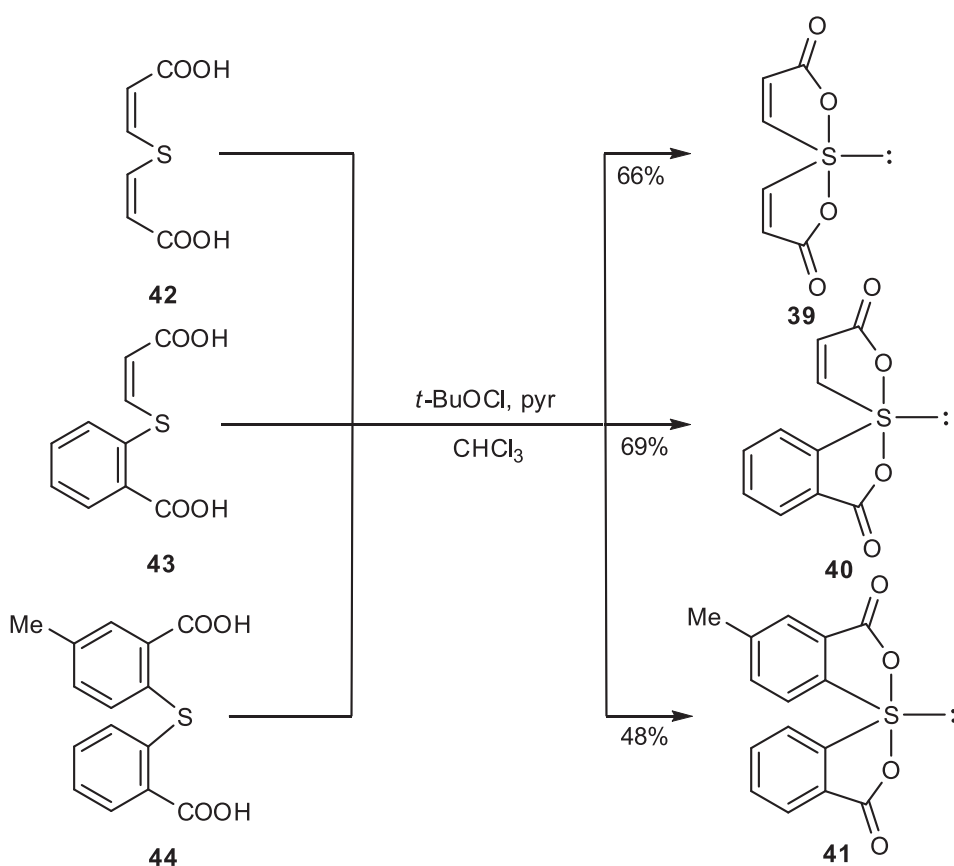
Bornylodioksasulfurany **31** zostały otrzymane z wysokimi wydajnościami (80–98%) jako stosunkowo trwale czyste diastereomeryczne produkty z odpowiednich sulfidów **32** (Schemat 15) według procedury przedstawionej na Schemacie 12 z użyciem trietyloaminy. Ich hiperwalentne struktury o geometrii bipiramidy trygonalnej zostały potwierdzone metodami rentgenografii strukturalnej. Badania hydrolizy tych związków, także z użyciem znacznej izotopowo wody H<sub>2</sub><sup>18</sup>O i H<sub>2</sub><sup>17</sup>O, pozwoliły na otrzymanie obu diastereoizomerów odpowiednich sulfotlenków (w zależności od pH środowiska reakcji) oraz opisanie stereochemii tego procesu [16, 17].

Optycznie czynne sulfotlenki **33–35** przeprowadzono w odpowiednie optycznie czynne sulfurany **36–38** poprzez przemiany zestawione na Schemacie 16 (w przypadku sulfotlenku **33** była to reakcja z chlorkiem acetylu w *N,N*-dimetyloformamidzie jako rozpuszczalniku przy –60°C w obecności trietyloaminy, a następnie ogrzewanie w temperaturze wrzenia w 1,2-dichloroetanie.



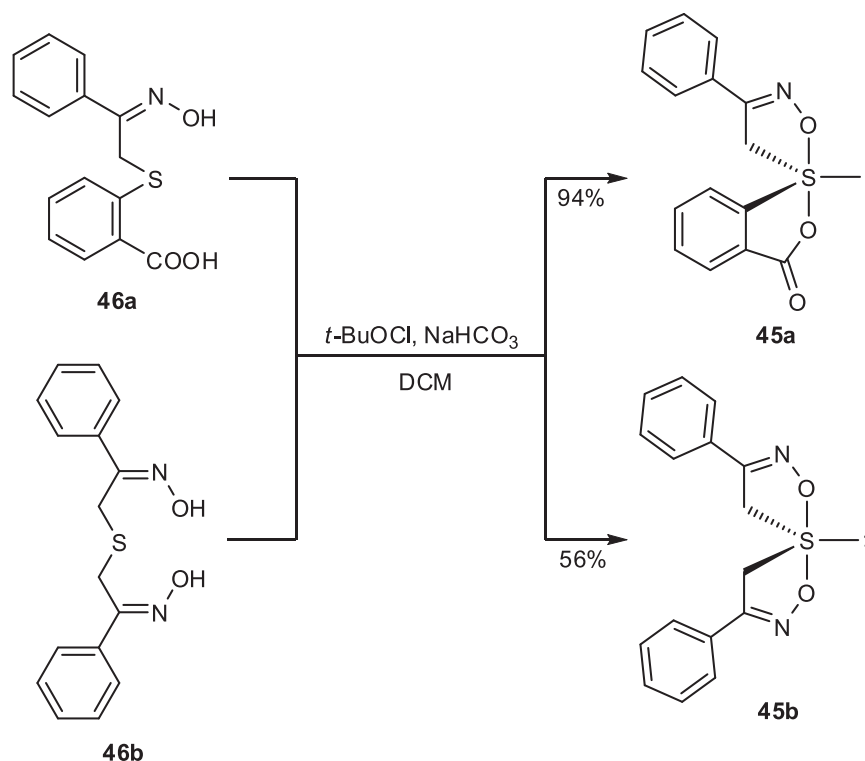
Natomiast w przypadku sulfotlenków **34** i **35** odwadnianie przy użyciu dicykloheksylokarbodiimidu w dichlorometanie jako rozpuszczalniku w temperaturze 20°C. Konfiguracja absolutna produktów została ustalona na podstawie analiz rentgenostrukturalnych lub, w przypadku **38**, na podstawie porównawczej analizy CD [18]. Opisano transformacje połączeń **36–38** do odpowiednich tetrafluoroboranów sulfoniowych [19].

Sulfurany **39–41** posiadające dwa ugrupowania C(O)O w pozycjach apikalnych zostały zsyntetyzowane z odpowiednich „dikarboksylowych” sulfidów **42–44** przy użyciu chloranu(I) *tert*-butylu w obecności pirydyny w chloroformie (Schemat 17) [20].

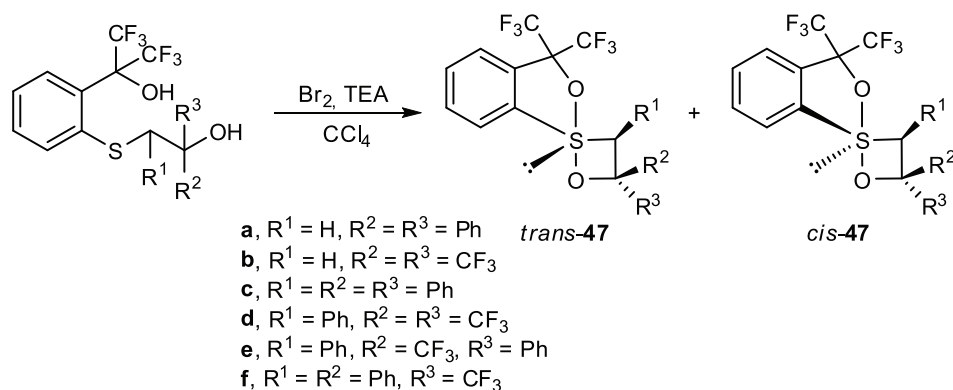


Schemat 17  
Scheme 17

Dokonano także syntezy sulfuranów **45a** i **45b** zawierających jeden lub dwa apikalne ligandy z ugrupowaniem  $-\text{N}=\text{O}-$ . Podobnie jak powyżej, odpowiednie sulfidy **46a** i **46b** poddano działaniu chloranu(I) *tert*-butylu, ale w tym przypadku w obecności wodorowęglanu sodu zawieszzonego w suchym dichlorometanie (Schemat 18) [21].

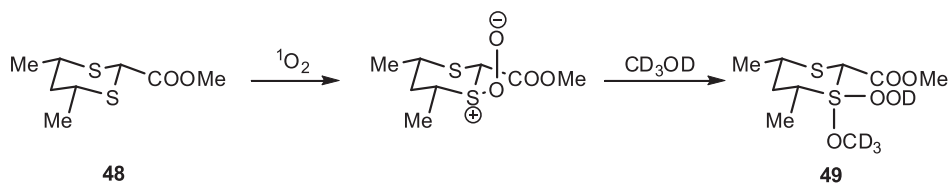
Schemat 18  
Scheme 18

Bicykliczne spirosulfurany zawierające w swej strukturze pierścień pięcio- i czteroczłonowy **45** otrzymano w reakcji odpowiednich dihydroksysulfidów, pochodnych alkoholu perfluorokumylowego z bromem w obecności trietyloaminy w tetrachlorku węgla jako rozpuszczalniku (Schemat 19). Wyizolowano zarówno izomery *cis*, jak i *trans*. Obecność produktów **47a** potwierdzono jedynie metodami spektroskopowymi, ponieważ struktury okazały się nietrwałymi i wrażliwymi na wilgoć. Pozostałe związki **47b-f** były stabilne. W trakcie termolizy związków *trans*-**47** zaobserwowano ich izomeryzację do izomeru *cis*. Przeprowadzono także reakcję ich utleniania, co będzie opisane później [22].



Schemat 19  
Scheme 19

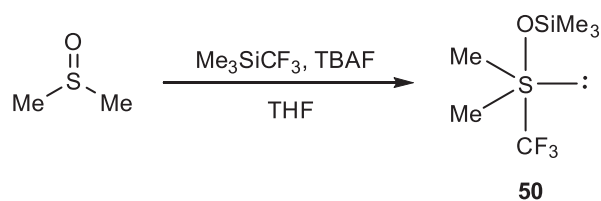
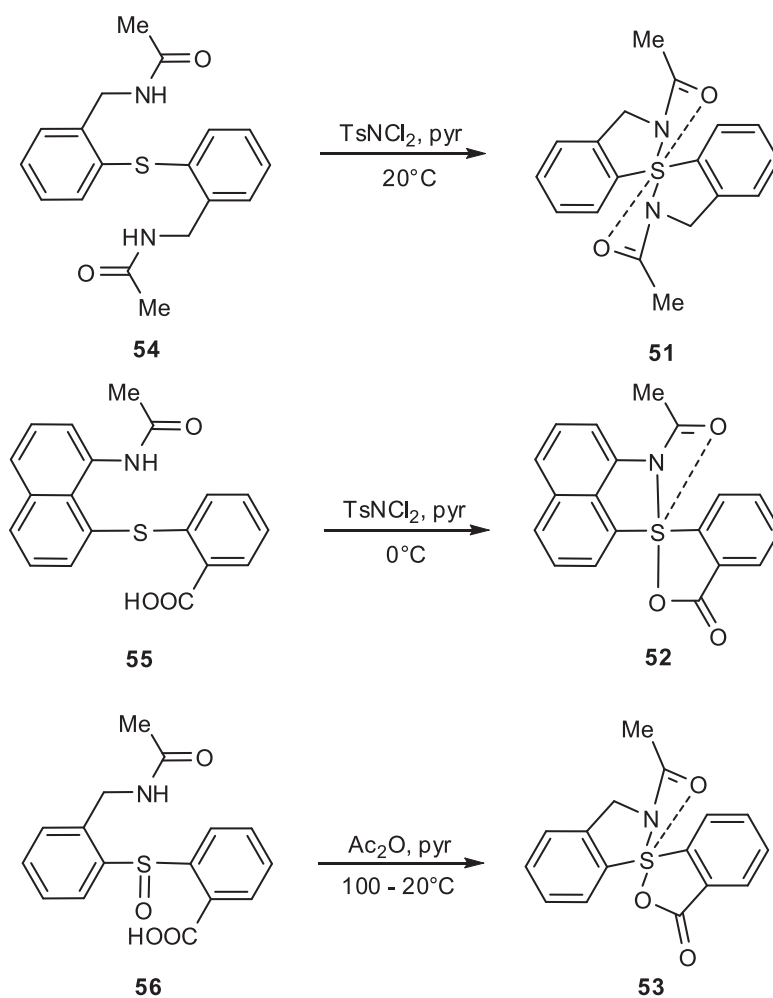
Toutchkine i Clennan badając reakcję utleniania singletowym tlenem podstawionego ditiacykloheksanu **48** otrzymali sulfuran **49** z ugrupowaniem nadtlencowym i zaproponowali mechanizm jego tworzenia z udziałem ylidu peroksyulfonowego, który, poddany działaniu perdeuterowanego metanolu, dostarczył finalnego produktu (Schemat 20) [23].



Schemat 20  
Scheme 20

Generowanie *in situ* monoooksulfuranu posiadającego węglowy ligand w pozycji apikalnej **50** zaproponowano dla reakcji dimetylosulfotlenku z (trifluorometylo)trimetylosilanem prowadzonej w obecności katalitycznej ilości fluorku tetra(*n*-butylo)amoniumowego w tetrahydrofuranie jako rozpuszczalnika (Schemat 21). Reakcja silnie zależała od użytego rozpuszczalnika oraz źródła jonów fluorkowych. W acetonitrylu i cyjanobenzenie reakcja nie zachodziła. Przy użyciu fluorku potasu jako źródła jonów  $F^-$  reakcja także nie zachodziła niezależnie od użytego rozpuszczalnika [24].



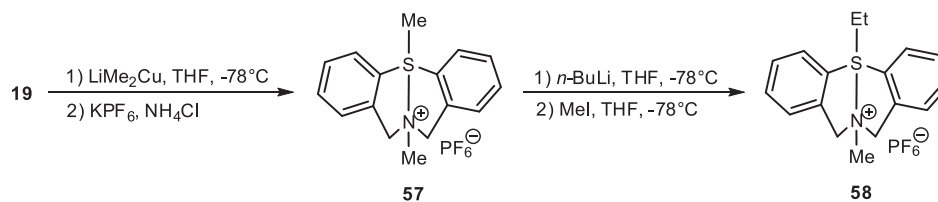
Schemat 21  
Scheme 21Schemat 22  
Scheme 22

Diazosulfuran **51** oraz azooksysulfurany **52** i **53** zostały otrzymane z odpowiednich sulfidów **54** i **55** na drodze utleniającej cyklizacji za pomocą dichloroaminy T

w pirydynie jako rozpuszczalniku w 20°C lub 0°C, i z sulfotlenku **56** poprzez jego cyklizację przebiegającą w obecności bezwodnika octowego w pirydynie w podwyższonej temperaturze (Schemat 22). Analiza rentgenostrukturalna potwierdziła geometrię bipiramidy trygonalnej tych struktur. Długości wiązań S-N w związku **51** (1,93 Å) są typowe dla połączeń hiperwalentnych, natomiast w połączeniach **52** i **53** wiązania S-N (odpowiednio, 1,80 Å i 1,73 Å) traktowane są jako wydłużone wiązania kowalencyjne, natomiast wiązania S-O (odpowiednio, 2,07 Å i 2,23 Å) – jako silnie spolaryzowane wiązania hiperwalentne. Zaobserwowano tu także wyraźne intramolekularne oddziaływanie typu 1,4 między atomem siarki a atomami tlenu grupy karbonylowej [25].

Amoniosulfuran **57**, posiadający grupę metylową w pozycji apikalnej, zsyntetyzowano ze związku **19**, traktując go litodimetylomiedzią w –78°C w tetrahydrofuranie jako rozpuszczalniku i izolując jako heksafluorofosforan. Etylową pochodną **58** otrzymano z **57** generując ylid siarkowy za pomocą *n*-butylolitu w –78°C w tetrahydrofuranie i „metylując” go jodkiem metylu (Schemat 23) [9].

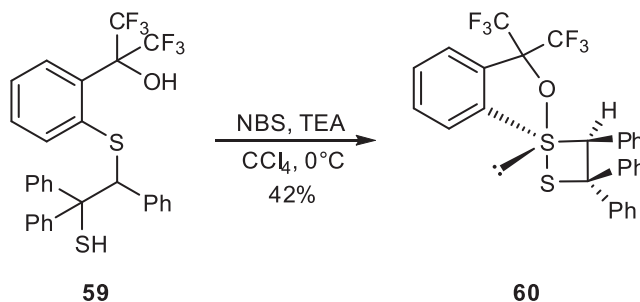
Merktoposulfid **59**, poddany działaniu *N*-bromoimidu kwasu bursztynowego w obecności trietyloaminy w tetrachlorku węgla w 0°C dostarczył z wydajnością 42% oksatiasulfuran **60** (Schemat 24). Badania rentgenograficzne potwierdziły jego sulfuranową strukturę z zajmującym apikalną pozycję sulfanowym atomem siarki. Związek **60** był odporny na działanie tlenu atmosferycznego, ulegał jednak natychmiastowemu rozkładowi w obecności wilgoci [26].



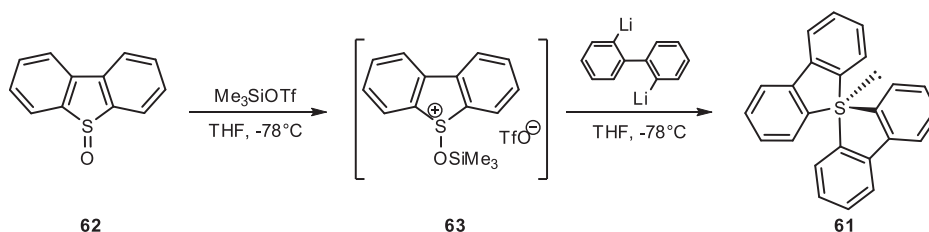
Schemat 23  
Scheme 23

Stosunkowo niedawno udało się także wyizolować i w pełni scharakteryzować sulfuran posiadający cztery ligandy węglowe **61**. Reakcja S-tlenku dibenzotiofenu **62** z trifluorometanosulfonianem trimetylosililowym w tetrahydrofuranie jako rozpuszczalniku w temperaturze –78°C skutkowała tworzeniem przejściowego triflanu **63**, który z kolei reagował *in situ* z 2,2'-dilitobifenylem dając spirosulfuran **61** (Schemat 25). Ustalenie struktury krystalicznej pozwoliło na wyznaczenie długości wiązań. Długości wiązań ekwatorialnych są równe, odpowiednio, 1,823 Å i 1,814 Å, natomiast apikalnych – 1,926 Å i jest to jak dotąd najdłuższe znane wiązania S-C(aryl). Analiza widm <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR zarejestrowanych w temperaturze pokojowej oraz w obniżonej (–100°C) wykazała równocześnie pierścieni aromatycznych. Autorzy wyjaśnili ten fakt zakładając obecność procesów pseudorotacji w obu wypadkach [62]. W reakcji sulfuranu **61** z difluorkiem ksenonu w mieszaninie dichlorometanu

i eteru dietylowego w  $-78^{\circ}\text{C}$  otrzymano odpowiedni dikation sulfoniowy i zbadano jego strukturę i reaktywność [27].



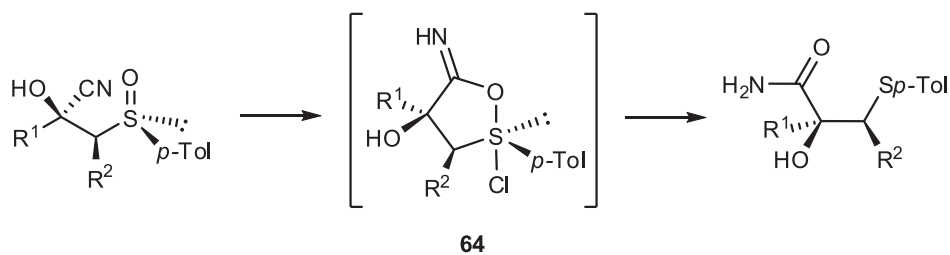
Schemat 24  
Scheme 24



Schemat 25  
Scheme 25

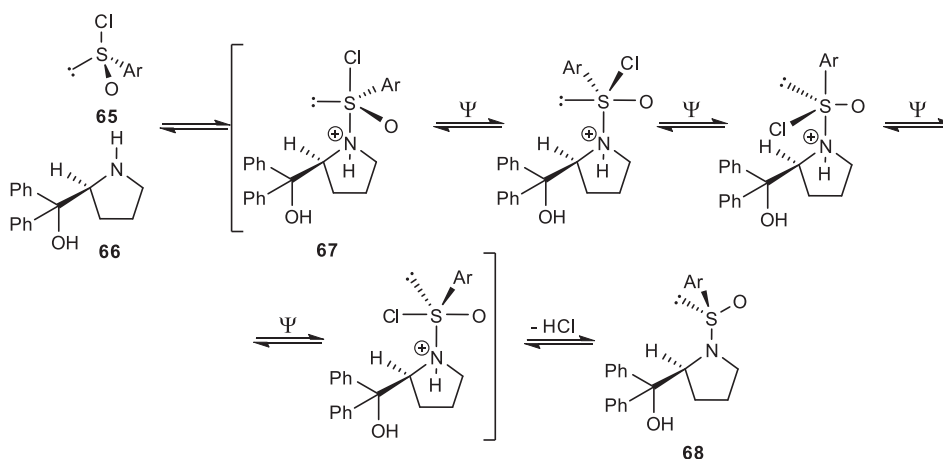
Choć przedstawione powyżej struktury zostały wyizolowane i opisane jako trwałe połączenia, większość sulfuranów jest nietrwała i ekstremalnie wrażliwa na warunki środowiska. Wiele z nich to wykrywane *in situ* produkty przejściowe znanych reakcji.

Chlorooksasulfurany **64** zostały zaproponowane jako produkty przejściowe reakcji kwasowej hydrolizy grupy cyjanowej  $\beta$ -cyjanosulfotlenków (Schemat 26) [28, 29].



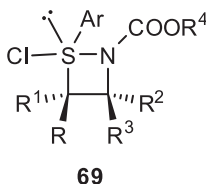
Schemat 26  
Scheme 26

W reakcji chlorków arenosulfinylowych **65** z pochodną piperolidyny **66** tworzył się jako produkt przejściowy amoniochlorooksulfuran **67**, ulegający szybkiej pseudorotacji Berry'ego, wynikiem której jest utworzenie produktu – sulfnamidu **68** (Schemat 27) [30].



Schemat 27  
Scheme 27

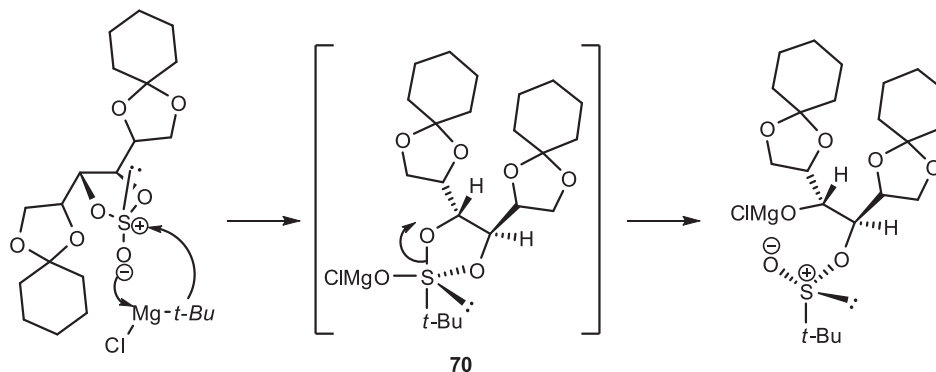
Traktowanie *N*-alkoksykarbonylo- $\beta$ -sulfinyloamin o znanej konfiguracji chlorkiem oksalilu w obecności *sym*-kolidyny w dichlorometanie jako rozpuszczalniku przy  $-50^{\circ}\text{C}$  skutkowało szybkim i stereoselektywnym tworzeniem  $\beta$ -chlorosulfenamidów. Proces ten nazwano nieoksydatywną reakcją chloro-Pummerera, a w zaproponowanym przez autorów mechanizmie kluczową rolę odgrywa azochlorosulfuran **69** (Rys. 3) [31].



Rysunek 3  
Figure 3

Udział dioksasulfuranu **70** zaproponowano, aby wyjaśnić stereospecyficzność reakcji siarcznanu (IV), pochodnej mannitolu, z chlorkiem *tert*-butylomagnezowym (Schemat 28) [32].

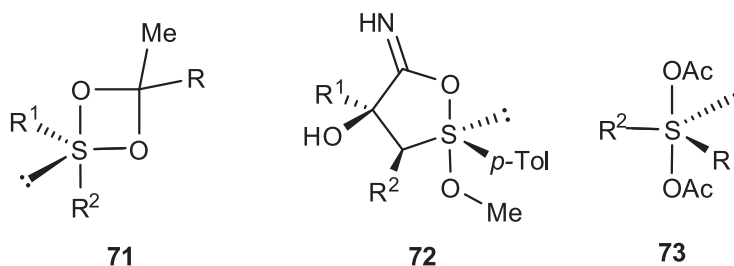
Struktura dioksasulfuranu **71** (Rys. 4) została zaproponowana jako produkt pośredni w reakcji utleniania alkilowych i arylowych sulfidów do sulfonów za pomocą dioksiranów [33–35].



Schemat 28  
Scheme 28

Opisywana wcześniej hydroliza grupy nitrylowej  $\beta$ -cyjanosulfotlenków (patrz: Schemat 26) biegnąca przez oksaoksulfuran **72** (Rys. 4) prowadząca do odpowiednich  $\beta$ -sulfinylo- $\alpha$ -hydroksyamidów, jeśli reakcja była prowadzona w metanolu jako rozpuszczalniku.<sup>29</sup>

Niejednokrotnie wykazano, że w reakcjach typu Pummerera produktem pośrednim są odpowiednie struktury sulfuranowe. I tak, w indukowanych bezwodnikiem octowym reakcjach Pummerera lub typu Pummerera optycznie czynnych związków sulfinylowych jako produkt pośredni sugerowano diacetyloksulfuran **73** (Rys. 4).<sup>36,37,38</sup>

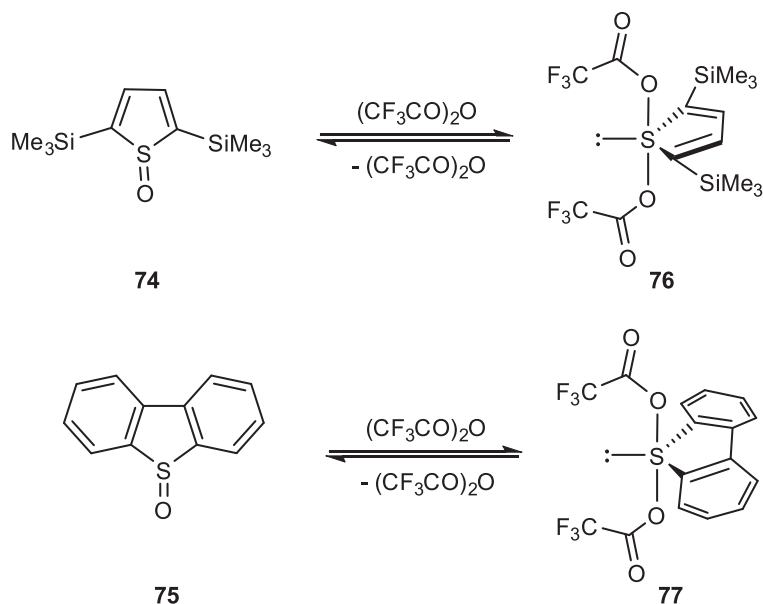


Rysunek 4  
Figure 4

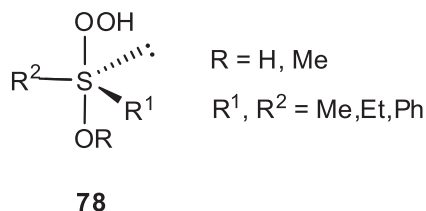
W podobnego typu reakcjach cyklicznych sulfotlenków **74** i **75** z bezwodnikiem trifluoroctowym zaproponowano przejściowe tworzenie się pośrednich diokso-sulfuranów **76** i **77**. Co więcej, na podstawie eksperymentów  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  i  $^{19}\text{F}$  NMR w niskich temperaturach (od  $-90$  do  $-60^\circ\text{C}$ ) udowodniono istnienie równowagi między strukturami sulfotlenkowymi a sulfuranowymi (Schemat 29) [39].

Badając reakcje fotoutleniania symetrycznych i niesymetrycznych sulfidów do odpowiednich sulfotlenków i sulfonów stwierdzono, że w przypadku prowadzenia

tych procesów w metanolu jako rozpuszczalniku kluczowymi produktami pośrednimi są sulfurany **78** (Rys. 5), z apikalnym podstawnikiem nadtlenkowym [40–44].

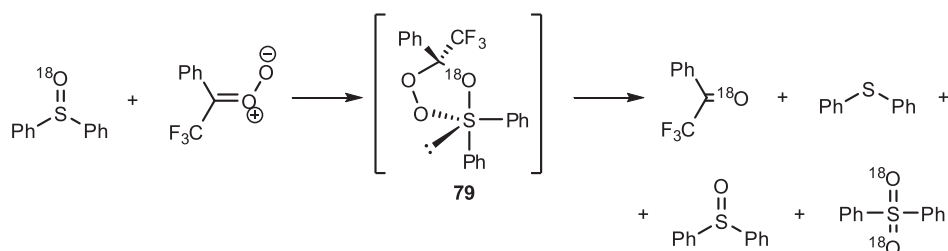


Schemat 29  
Scheme 29

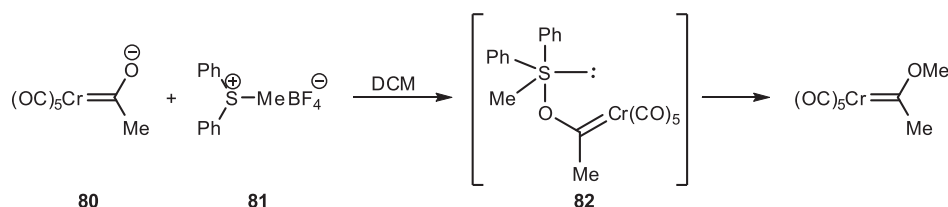


Rysunek 5  
Figure 5

W przypadku reakcji znaczonego izotopem  $^{18}\text{O}$  sulfotlenku difenyłowego z tlenkiem  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoroacetofenonu prowadzącej do tworzenia ketonu trifluorometylofenyłowego, sulfidu dimetyłowego, sulfonu difenyłowego oraz sulfotlenku difenyłowego wolnego od izotopu  $^{18}\text{O}$  przyjęto, że produktem przejściowym był monocykliczny sulfuran **79** z „ekwatorialnym podstawnikiem nadtlenkowym” (Schemat 30) [45].

Schemat 30  
Scheme 30

Analizując przebieg reakcji alkilowania anionu **80** solami alkilodifenylosulfoniowymi **81** w dichlorometanie jako rozpuszczalniku wysnuto wniosek, że produktem pośrednim musiał być tu sulfuran **82** posiadający trzy wiązania S-C (Schemat 31) [46].

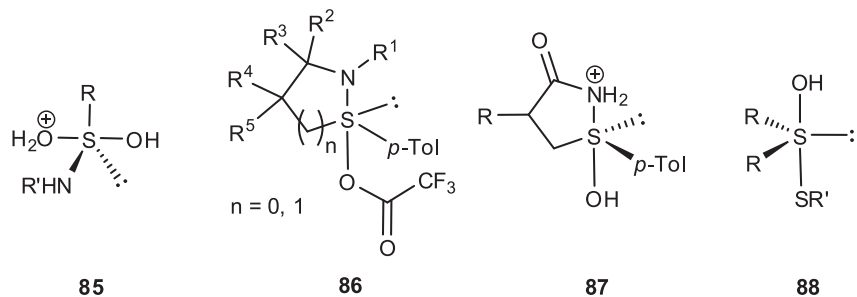
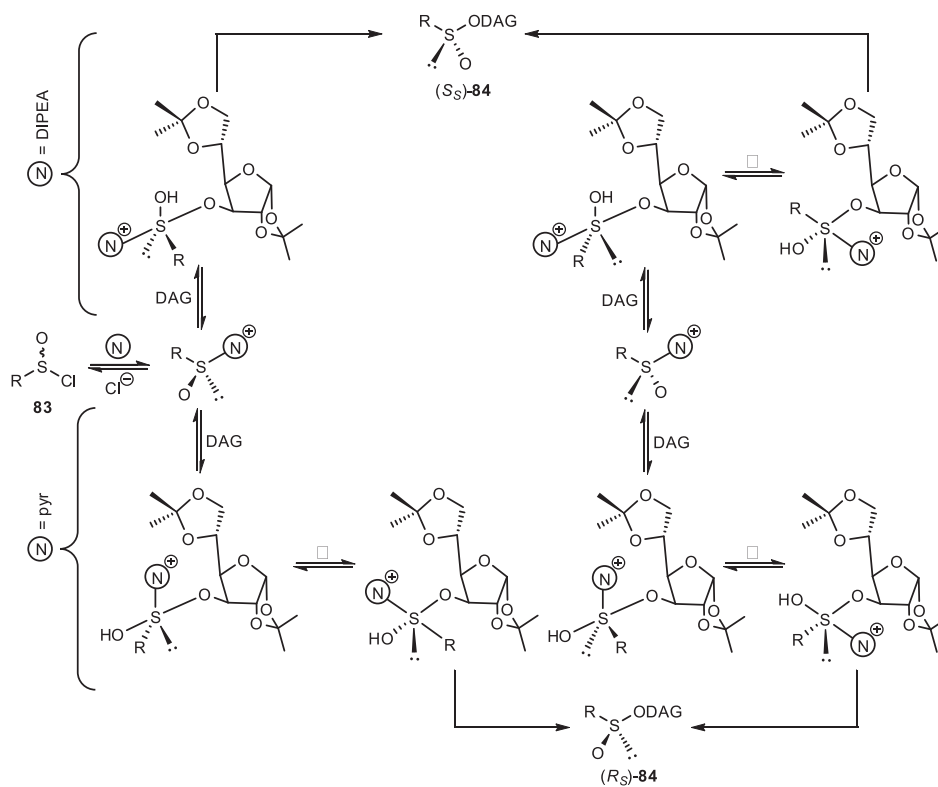
Schemat 31  
Scheme 31

W reakcji kondensacji racemicznych chlorosulfinylo- (**83**) [47, 48], jak również di(chlorosulfinylo)alkanów [49, 50] z czynnym optycznie alkoholem – diacetono-*D*-glukozą (DAG) otrzymywano czyste optycznie sulfiny (R<sub>S</sub>)-**84** i (S<sub>S</sub>)-**84**. Co interesujące, obydwa diastereoizomery otrzymano używając różnych amin jako czynników kondensujących: stosując diizopropylaminy otrzymano (S<sub>S</sub>)-**84**, natomiast użycie pirydyny dostarczyło (R<sub>S</sub>)-**84**. Takie rezultaty autorzy tłumaczą tworzeniem odpowiednich azodioksulfuranów i procesami ich pseudorotacji (Schemat 32) [47].

Zasugerowano również, że dioksyazosulfuran **85** (Rys. 6) był produktem przejściowym w prowadzącej do odpowiednich kwasów sulfonowych i amin pierwszorzędowych reakcji kwasowej hydrolizy *N*-podstawionych sulfonamidów. Mechanizm ten potwierdzono używając związków znaczonego izotopem <sup>18</sup>O [51].

Obecność zawierających cztero- [52–55] lub pięcioczłonowe [56] pierścienie azooksulfuranów **86** (Rys. 6) jako produktów pośrednich zaproponowano dla indukowanej kwasem trifluorooctowym, nieoksydatywnej reakcji Pummerera β- lub γ-aminosulfotlenków, prowadzącej do odpowiednich trifluoroocetanów.

Sulfuranowe związki przejściowe **87** zaproponowano dla reakcji przekształcenia β-cyjanowinylosulfotlenków w odpowiednie cykliczne sulfoniminy (Rys. 6) [57].

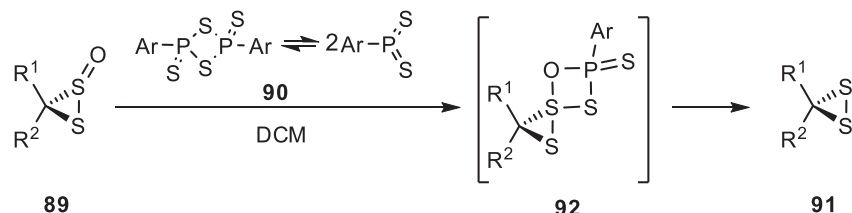


Rysunek 6  
Figure 6

Z kolei tworzenie oksytiosulfuranów **88** (Rys. 6) posiadających apikalną grupę alkylsulfanową zaproponowano, aby wyjaśnić przebieg reakcji redukcji sulfotlenków przy użyciu tioli. Tworzące się sulfurany ulegały natychmiastowemu atakowi drugiej cząsteczki tiolu, co prowadziło, odpowiednio, do sulfidu  $R_2S$  i disulfidu  $RSSR$  [58].

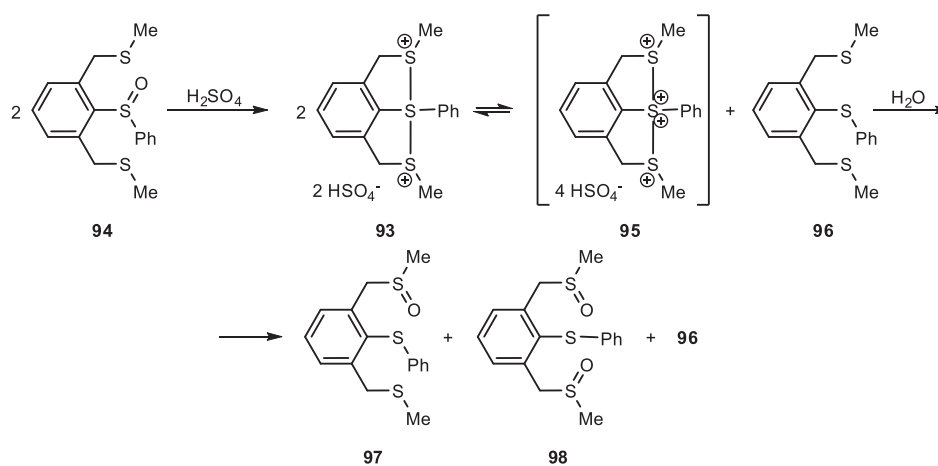


Dla reakcji redukcji S-tlenków ditiarnów **89** odczynnikiem Lawessona **90** prowadzącej do odpowiednich ditiarnów **91** przyjęto udział pośredniego oksyditiosulfuranu **92** (Schemat 33) [59].



Schemat 33  
Scheme 33

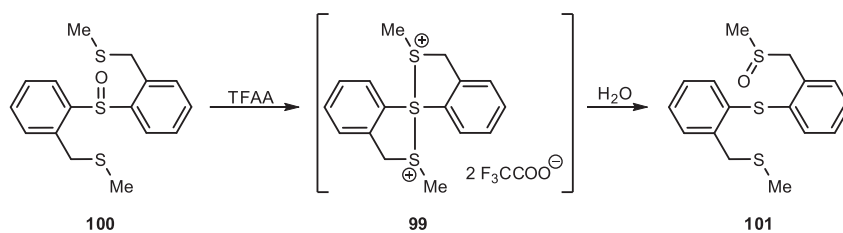
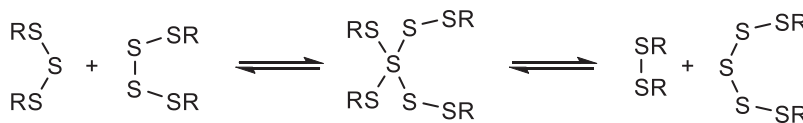
Wykorzystując techniki NMR zaobserwowano też istnienie przejściowego sulfuranu **93**, powstającego po potraktowaniu sulfotlenku(2,6-bismetylotymetylo) fenylo- fenyloвого **94** kwasem siarkowym(VI). Autorzy wykazali, że sulfuran ten, zawierający dwa apikalne ligandy sulfoniowe, ulegał odwracalnemu dysproporcjonowaniu do mieszaniny odpowiedniego tetrakationu **95** i trisulfidu **96**. Mieszanina ta po dodaniu wody dała monosulfotlenek **97** i bis-sulfotlenek **98** oraz trisulfid **96** (Schemat 34) [60].



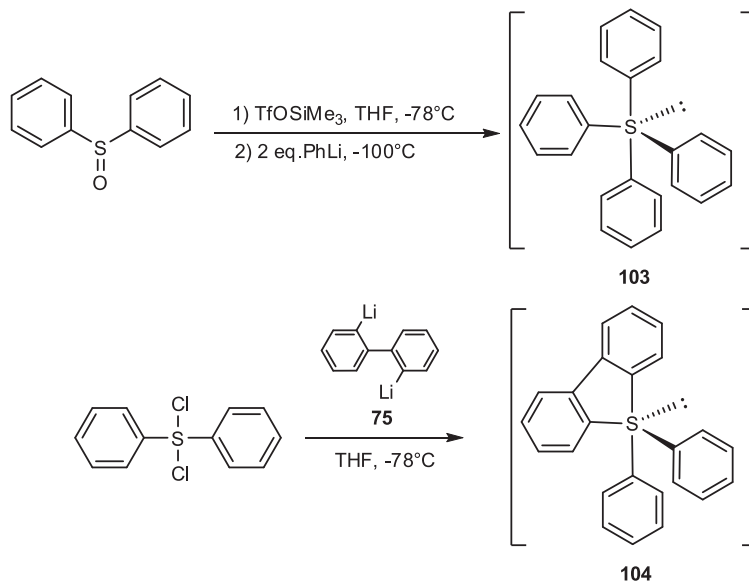
Schemat 34  
Scheme 34

Tworzenie analogicznego sulfuranu **99** przyjęto, aby wyjaśnić tworzenie się tylko jednego produktu **101** w reakcji 1,5-migracji atomu tlenu w sulfotlenku **100** po potraktowaniu go bezwodnikiem octowym (Schemat 35) [60].

Interesujący tetratiosulfuran **102** zaproponowano jako produkt pośredni reakcji interkonwersji odpowiednich symetrycznych tri- i tetrasulfidów. Jego rozpad prowadził do utworzenia mieszaniny di- i pentasulfidów (Schemat 36) [61].

Schemat 35  
Scheme 35**102**Schemat 36  
Scheme 36

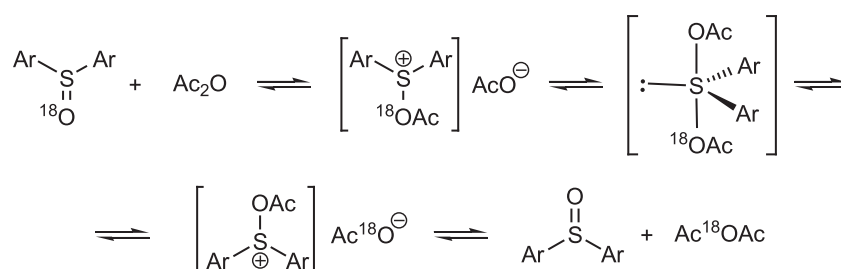
Próbowano także wyizolować tetrafenylosulfuran **103** [6] oraz 2,2'-bifenylo-difenylosulfuran **104** [62, 63] (Schemat 37), jednak udało się tylko potwierdzić ich istnienie jako nietrwałych produktów pośrednich w oparciu o analizę widm <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, HH- i CH-COSY NMR zmierzonych w niskich temperaturach [62, 63].

Schemat 37  
Scheme 37

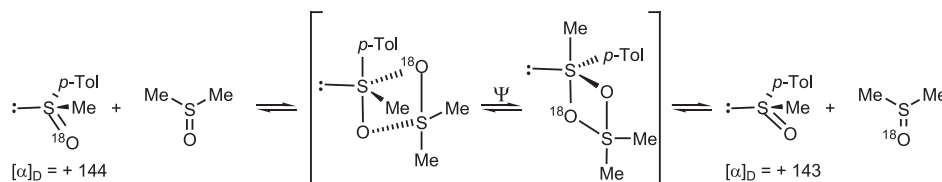
Analizując reaktywność połączeń 10-S-4 można wyróżnić dwie reakcje bardzo charakterystyczne dla tego typu związków:

- wymiana liganda (*ligand exchange*),
- sprzężenie ligandów (*ligand coupling*).

Reakcja wymiany liganda jest prawdopodobnie jedną z najlepiej poznanych reakcji związków hiperwalentnych. Przebiega z utworzeniem produktu pośredniego, jak w przypadku wymiany atomu tlenu przedstawionej na Schemacie 38 lub przez produkt pośredni ulegający najpierw pseudorotacji, a potem eliminacji grupy odchodzącej z utworzeniem produktu z retencją konfiguracji, co przedstawia Schemat 39 [64].

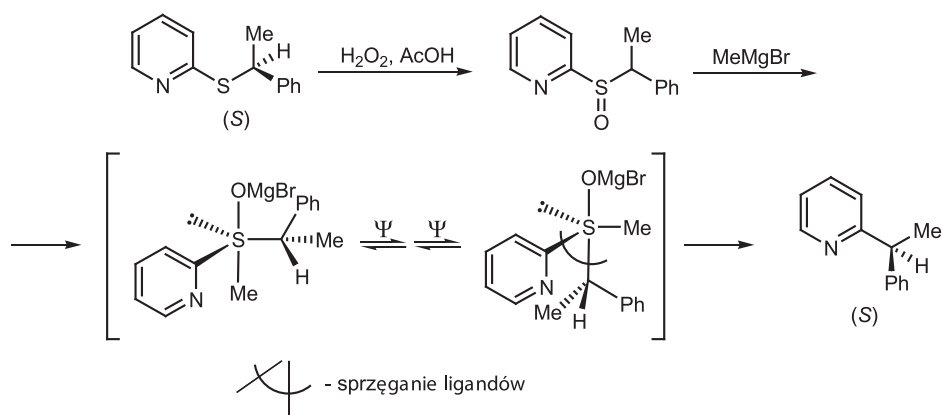


Schemat 38  
Scheme 38



Schemat 39  
Scheme 39

Proces sprzężenia ligandów jest reakcją uzgodnioną i zachodzi przez oddziaływanie orbitali liganda apikalnego i ekwatorialnego, a biorące w niej udział grupy zachowują swoją konfigurację absolutną na centrum stereogenicznym. Przykładem może być reakcja przedstawiona na Schemacie 40 [64].



Schemat 40  
Scheme 40

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] *Chemistry of Hypervalent Compounds*, K.-ya Akiba (Ed.), Wiley-VCH, New York, 1999.
- [2] J. Drabowicz, G. Halaba, *Rev. Heteroatom Chem.*, 2000, **22**, 1.
- [3] K. Ohkata, M. Ohsugi, K. Yamamoto, M. Ohsawa, K.-ya Akiba, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6355.
- [4] F. Iwasaki, S. Yoshida, S. Kakuma, T. Watanabe, M. Yasui, *J. Mol. Struct.*, 1995, **352/353**, 203.
- [5] N. Matsumura, J. Kawano, N. Fukunishi, H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3623.
- [6] V.E. Pashinnik, *J. Fluorine Chem.*, 2002, **117**, 85.
- [7] J. Wessel, U. Behrens, E. Lork, P.G. Watson, M. Schrolter, R. Mews, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4789.
- [8] M.A. Clark, B.K. Goering, J. Li, B. Ganem, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 4058.
- [9] K.-y. Akiba, K. Takee, Y. Shimizu, K. Ohkata, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 6320.
- [10] A.K. Datta, P.D. Livant, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 2447.
- [11] T.M. Balthazor, J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 5634.
- [12] J. Zhang, S. Saito, T. Koizumi, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 5265.
- [13] J. Zhang, T. Takahashi, T. Koizumi, *Heterocycles*, 1997, **44**, 325.
- [14] G.E. Wilson, Jr., B.A. Belkind, *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, 765.
- [15] E.F. Perozzi, R.S. Michalak, G.D. Figuly, W.H. Stevenson III, D.B. Dess, M.R. Ross, J.C. Martin, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 1049.
- [16] J. Zhang, S. Saito, T. Koizumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1631.
- [17] J. Zhang, S. Saito, T. Koizumi, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 9375.
- [18] D. Szabó, S. Szendeffy, I. Kapovits, A. Kucsman, M. Czugler, A. Kálmán, P. Nagy, *Tetrahedron: Asymm.*, 1997, **8**, 2411.
- [19] D. Szabó, J. Varga, A. Csámpaib, I. Kapovits, *Tetrahedron: Asymm.*, 2000, **11**, 1303.
- [20] Z.-C. Ho, P. Livant, W.B. Lott, T.R. Webb, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 8226.
- [21] S.F. Hornbuckle, P. Livant, T.R. Webb, *J. Org. Chem.*, 1996, **60**, 4153.
- [22] a) T. Kawashima, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **244**, 137; b) T. Kawashima, F. Ohno, R. Okazaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, **33**, 2094.
- [23] A. Toutchkine, E.L. Clennan, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 5620.

- [24] a) G.K.S. Prakash, A.K. Yudin, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 757; b) N.R. Patel, R.L. Kirchmeier, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 2537.
- [25] D. Szabó, M. Kuti, I. Kapovits, J. Rábai, Á. Gy. Argay, M. Czugler, A. Kálmán, L. Pákányi, *J. Mol. Struct.*, 1997, **415**, 1.
- [26] N. Kano, Y. Itoh, Y. Watanabe, S. Kusaka, T. Kawashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 9430.
- [27] N. Furukawa S. Sato, *Heteroatom Chem.*, 2002, **13**, 406.
- [28] J.L.G. Ruano, A.M.M. Castro, J.H.R. Ramos, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 4569.
- [29] J.L.G. Ruano, A.M.M. Castro, J.H.R. Ramos, A.C.R. Flamarique, *Tetrahedron: Asymm.*, 1997, **8**, 3503.
- [30] J.-F. Nicoud, M.Z. Cherkaoui, *Tetrahedron: Asymm.*, 1995, **6**, 1941.
- [31] A. Volonterio, P. Bravo, C. Pesentib, M. Zanda, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 3985.
- [32] N. Pelloux-Léon, I. Gautier-Luneau, S. Wendt, Y. Vallée, *Tetrahedron: Asymm.*, 1996, **7**, 1007.
- [33] M.E. González-Núñez, R. Mello, J. Royo, J.V. Ríos, G. Asensio, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9154.
- [34] M.E. González-Núñez, R. Mello, J. Royo, J.V. Ríos, G. Asensio, I. Monzó, F. Tomás, J.G. López, F.L. Ortiz, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 9090.
- [35] G. Asensio, R. Mello, M.E. González-Núñez, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 2299.
- [36] A.-H. Li, L.-X. Dai, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2341.
- [37] N. Shibata, M. Matsugi, N. Kawano, S. Fukui, C. Fujimori, K. Gotanda, K. Murata, Y. Kita, *Tetrahedron: Asymm.*, 1997, **8**, 303.
- [38] Y. Nagao, S. Miyamoto, M. Miyamoto, H. Takeshige, K. Hayashi, S. Sano, M. Shiro, K. Yamaguchi, Y. Sei, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9722.
- [39] S. Sato, S.-Z. Zhang, N. Furukawa, *Heteroatom Chem.*, 2001, **12**, 444.
- [40] E.L. Clennan, A. Greer, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 4793.
- [41] N. Soggiua, H. Cardya, J.L.H. Jiwamb, I. Lerayc, J.P. Soumillionb, S. Lacombe, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1999, **124**, 1.
- [42] E.L. Clennan, W. Zhou, J. Chan, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 9368.
- [43] E.L. Clennan, G. Pan, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 5174.
- [44] N. Sofikiti, C. Rabalakos, M. Stratakis, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 1335.
- [45] T. Nojima, Y. Hirano, K. Ishiguro, Y. Sawaki, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 2387.
- [46] H. Matsuyama, T. Nakamura, M. Iyoda, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 4796.
- [47] I. Fernández, N. Khiar, J. M. Llera, F. Alcudia, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 6789.
- [48] I. Fernández, N. Khiar, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 3651.
- [49] N. Khiar, F. Alcudia, J.-L. Espartero, L. Rodríguez, I. Fernández, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 7598.
- [50] N. Khiar, C.S. Araújo, F. Alcudia, I. Fernández, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 345.
- [51] A.M. Piggott, P. Karuso, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 7452.
- [52] J.L.G. Ruano, J. Alemán, M. del Prado, I. Fernández, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 4454.
- [53] S.K. Bur, A. Padwa, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 2401.
- [54] P. Bravo, M. Zanda, C. Zappalá, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 6005.
- [55] M. Crucianelli, P. Bravo, A. Arnone, E. Corradi, S.V. Meille, M. Zanda, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 2965.
- [56] R. Sánchez-Obregón, F.S.B. Ortiz, E. Díaz, F. Yuste, F. Wallsa, J.L.G. Ruano, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 10521.
- [57] J.L.G. Ruano, A.E. Gamboa, L. González Gutiérrez, A.M.M. Castro, J.H.R. Ramos, F. Yuste, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 733.
- [58] S. Boschi-Muller, A. Gand, G. Branlant, *Arch. Biochem. Biophys.*, 2008, **474**, 266.
- [59] A. Ishii, R. Yamashita, M. Saito, J. Nakayama, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 1555.

- [60] a) V.G. Nenajdenko, N.E. Shevchenko, E.S. Balenkova, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 229; b) H. Fujihara, J.J. Chiu, N. Furukawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1359.
- [61] R. Steudel, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3905.
- [62] S. Sato, O. Takahashi, N. Furukawa, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **176**, 483.
- [63] S. Sato, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 2803.
- [64] S. Oae, Y. Uchida, *Acc. Chem. Res.*, 1991, **24**, 202.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 lutego 2012