

**HIPERWALENTNE ZWIĄZKI SIARKI,  
SELENU I TELLURU. CZĘŚĆ 3.  
SULFURAN MARTINA, SULFURANY 10-S-5 I 12-S-6**

HYPervalent COMPOUNDS OF SULFUR,  
SELENIUM AND TELLURIUM. PART 3.  
MARTIN SULFURANE, SULFURANES 10-S-5  
AND 12-S-6

**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. Sulfuran Martina
  2. Sulfurany 10-S-5
  3. Persulfurany 12-S-6
- 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 wysokokoordynacyjnym 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**

In this part of the review one of the most famous 10-S-4 sulfurane called Martin sulfurane together with sulfuranes 10-S-5 and persulfuranes 12-S-6 will be presented.

Martin sulfurane has been well known for a relatively long time but it is still useful in organic synthesis as a dehydrating, coupling and oxidizing agent. Its use in selected substitution reactions will be also described.

Next, synthesis and selected properties of sulfuranes 10-S-5, mainly sulfurane oxides, and persulfuranes 12-S-6, will be shown. Besides synthetic methods, the review is focused on the investigations of the stability and isomerization of these types of compounds, which is particularly interesting for persulfuranes, because of the presence of three 3c-4e bonds.

Keywords: hypervalency, 3c-4e bond, sulfurane, persulfurane, Martin sulfurane, trigonal bipyramid, tetragonal bipyramid, synthesis, chirality, optical activity, isomerization, ligand coupling

Słowa kluczowe: hiperwalentność, wiązanie 3c-4e, sulfuran, persulfuran, sulfuran Martina, bipyramida trygonalna, bipyramida tetragonalna, synteza, chiralność, aktywność optyczna, izomeryzacja, sprzężanie ligandów

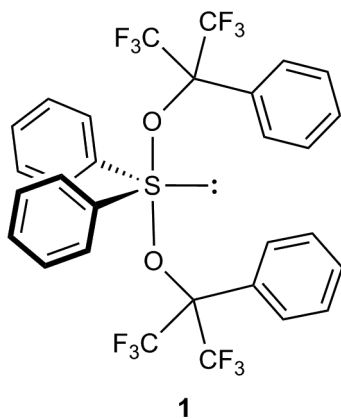
---

---

## 1. SULFURAN MARTINA

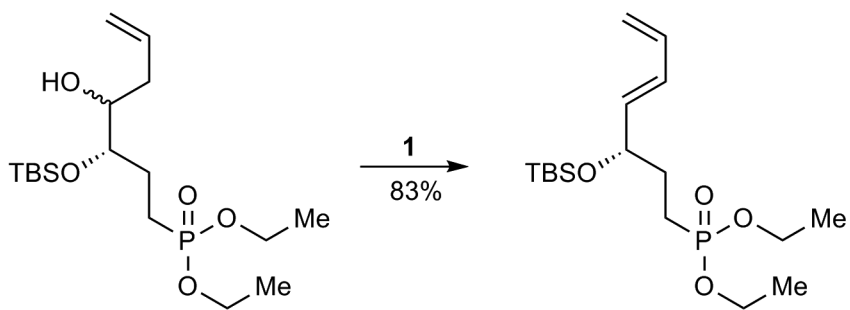
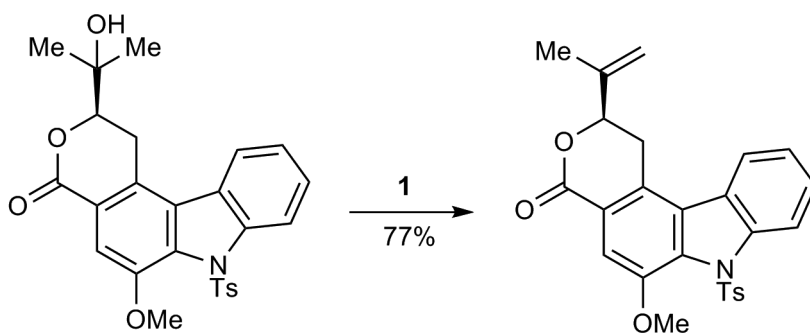
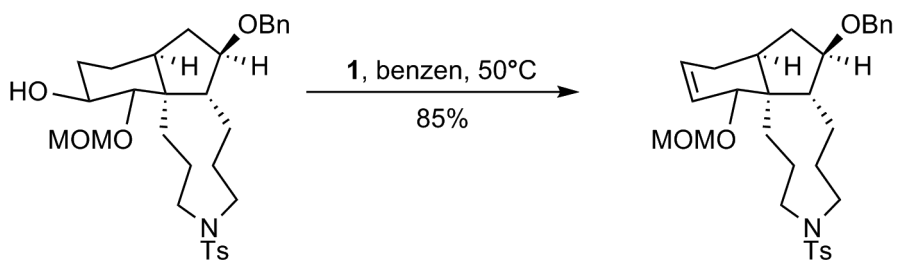
Wybrane trwałe chemiczne sulfurany znalazły zastosowanie jako odczynniki w syntezie organicznej. Na szczególną uwagę zasługuje tu bis[ $\alpha,\alpha$ -bis(trifluorometylo)benzyloksy]difenylsulfuran **1** (Rys. 1), zwany też od nazwiska jego odkrywcy sulfuranem Martina. Od kilkudziesięciu lat jest stosowany jak odczynnik w wielu reakcjach organicznych, np.:

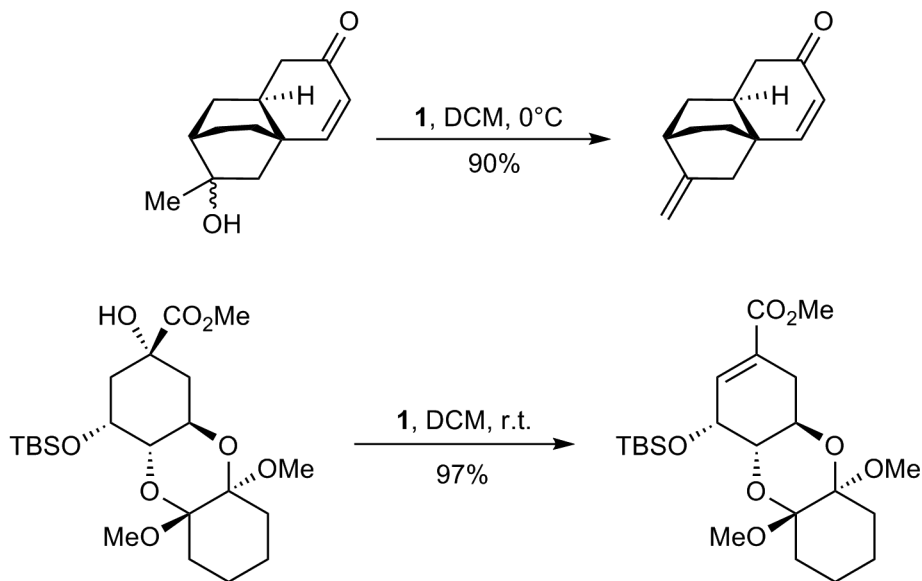
- eliminacji wody z alkoholi drugo- i trzeciorzędowych z utworzeniem odpowiednich olefin [1–18],
- epoksydacji 1,2-dioli [19],
- połączonej z cyklizacją dehydratacji  $\beta$ -hydroksy- $\alpha$ -aminokwasów [20],
- kondensacji aminokwasów – tworzenie wiązania peptydowego [21],
- deprotekcji anilidów – substytucji grupy amidowej grupą hydroksylową [22],
- substytucji grupy amidowej grupą metoksyłową [23],
- ekspansji pierścienia cyklopropanowego [24],
- utleniania alkoholi drugorzędowych [25],
- chemiluminescencyjnej reakcji z wodoronadtlenkiem tert-butylu [26].



Rysunek 1  
Figure 1

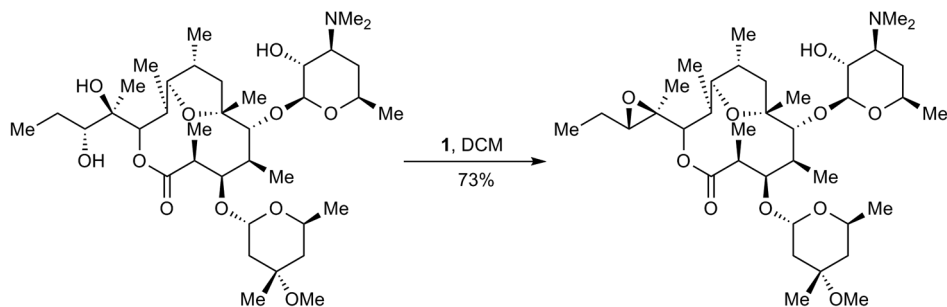
Sulfuran Martina jest bardzo użytecznym odczynnikiem dehydratującym w syntezach totalnych produktów naturalnych, a jest to spowodowane zarówno stosunkowo łagodnymi warunkami eliminacji, jak i wysoką lub ilościową wydajnością tych procesów. Tego typu eliminacji ulegają drugorzędowe alkohole acykliczne (Schemat 1) [1], trzeciorzędowe alkohole acykliczne (Schemat 2) [2], drugorzędowe alkohole cykliczne (Schemat 3) [3], a także trzeciorzędowe alkohole cykliczne (Schemat 4) [4, 5] dając odpowiednie acykliczne lub cykliczne olefiny.

Schemat 1  
Scheme 1Schemat 2  
Scheme 2Schemat 3  
Scheme 3



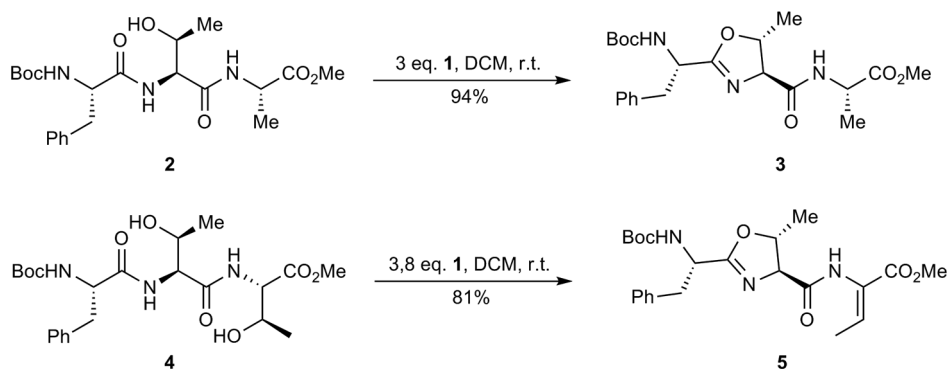
Schemat 4  
Scheme 4

Transformacja 1,2-diolu do odpowiedniego epoksydu za pomocą sulfuranu Martina (Schemat 5) została wykorzystana w syntezie totalnej 9-deokso-4''-deoksy-6,9-epoksyerytromycyny – agonisty receptora motyliny [19].



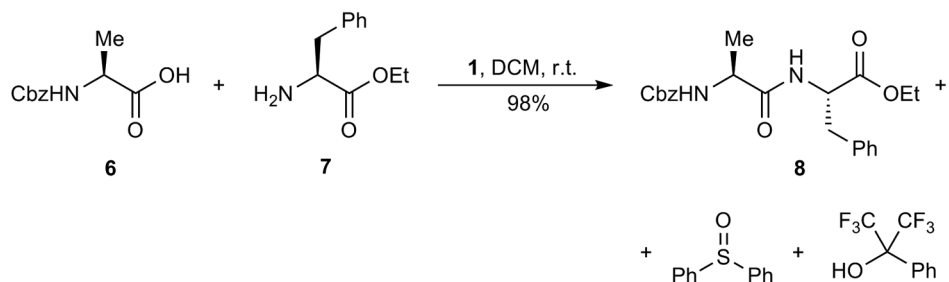
Schemat 5  
Scheme 5

Oprócz klasycznej eliminacji wody sulfuran Martina może także powodować dehydratację połączoną z cyklizacją. Gdy  $\beta$ -hydroksy- $\alpha$ -aminokwas **2** potraktowano trzykrotnym nadmiarem tego odczynnika otrzymano produkt **3** zawierający pięcioczłonowy pierścień oksazolinowy (Schemat 6). Co interesujące, kiedy aminokwas **4** potraktowano 3,8-krotnym nadmiarem **1** zaszła klasyczna oraz połączona z cyklizacją dehydratacja skutkująca tworzeniem produktu **5** (Schemat 6) [20].



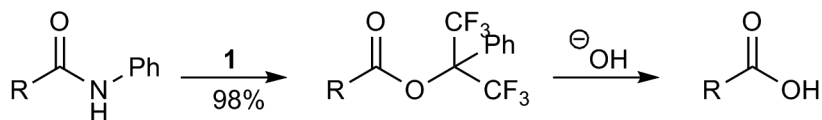
Schemat 6  
Scheme 6

Dzięki swoim właściwościom odwadniającym sulfuran **1** może być użyty także w celu utworzenia wiązania peptydowego. Kondensacja Cbz-(*L*)-Ala-OH **6** z H<sub>2</sub>N-(*L*)-Phe-OEt **7** w jego obecności skutkowałą tworzeniem pożądanego produktu **8** oraz produktów rozpadu sulfuranu – sulfotlenku difenyłowego i alkoholu  $\alpha,\alpha$ -bis-(trifluorometylo)benzylowego (Schemat 7) [21].



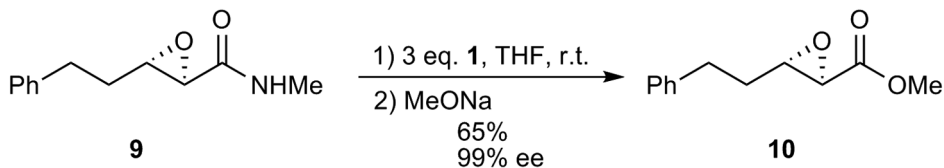
Schemat 7  
Scheme 7

Anilidy traktowane tym sulfuranem ulegały transformacji do odpowiednich estrów, które następnie w wyniku zasadowej hydrolizy dostarczały odpowiednich kwasów karboksylowych (Schemat 8) [22].



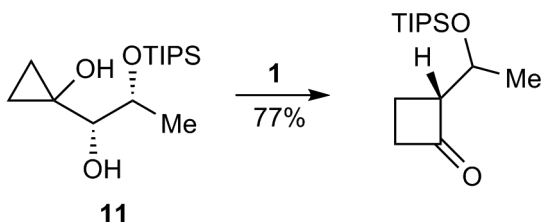
Schemat 8  
Scheme 8

Jeśli natomiast anilid **9** potraktowano związkiem **1**, a następnie metanolanem sodu otrzymano ester metylowy **10** z dobrą wydajnością i bez żadnych oznak racemizacji (Schemat 9) [23].



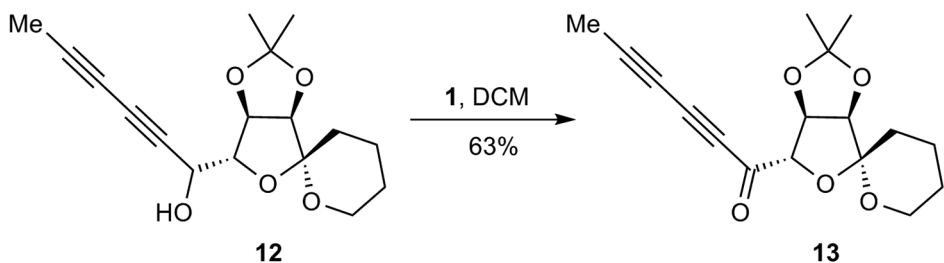
Schemat 9  
Scheme 9

1-Cyklopropylo-1,2-diol **11** potraktowany sulfuranem **1** eliminował cząsteczkę wody z jednoczesną ekspansją pierścienia cyklopropylowego (Schemat 10) [24].



Schemat 10  
Scheme 10

Badając reakcję drugorzędowego alkoholu **12** z sulfuranem **1** odkryto, że związek **12** niespodziewanie ulegał w tych warunkach utlenieniu do ketonu **13** (Schemat 11) [25].



Schemat 11  
Scheme 11

Zaobserwowano również, że reakcji sulfuranu Martina **1** z wodoronadtlenkiem *tert*-butylu w obecności 9,10-dibromoantracenu towarzyszyła dwuetapowa chemiluminescencja. Pierwszy etap występujący przy  $-40^\circ\text{C}$  był związany z utworzeniem olefiny, natomiast drugi etap zaobserwowano w temperaturze od  $-20$  do  $-10^\circ\text{C}$ , kiedy z nadtlenku tworzył się aceton [26].

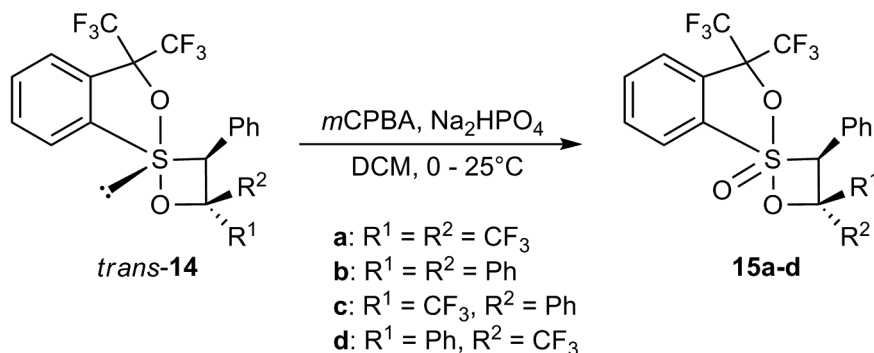


## 2. SULFURANY 10-S-5

Nie są to związki tak dobrze poznane i zbadane jak omawiane w poprzedniej części sulfurany 10-S-4, niemniej jednak są stosunkowo dobrze udokumentowane w literaturze.

W tej grupie najbardziej znane są S-tlenki sulfuranów 10-S-4. Nie różnią się one zasadniczo od związków 10-S-4, zarówno budową (podobna geometria cząsteczki, podobne długości i polaryzacja wiązań), jak i właściwościami spektralnymi [27, 28]. Są postulowane jako produkty przejściowe w wielu reakcjach [29].

Podstawową metodą syntezy S-tlenków sulfuranów jest utlenianie macierzystych sulfuranów. Na przykład reakcja sulfuranu *trans*-**14** z kwasem *meta*-chloronadbenzoesowym w obecności wodorofosforanu(V) sodu w dichlorometanie jako rozpuszczalniku w temperaturze od 0 do 25°C dostarczyła hiperwalentnych związków 10-S-5 **15** (Schemat 12). Związku **15b** ( $R^1 = R^2 = \text{Ph}$ ) nie udało się wyizolować, natomiast pozostałe były oczyszczone chromatograficznie i izolowano je z wydajnością ok. 20% [28, 30].

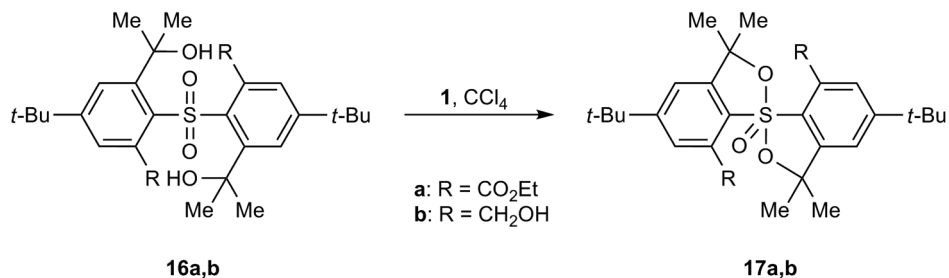


Schemat 12  
Scheme 12

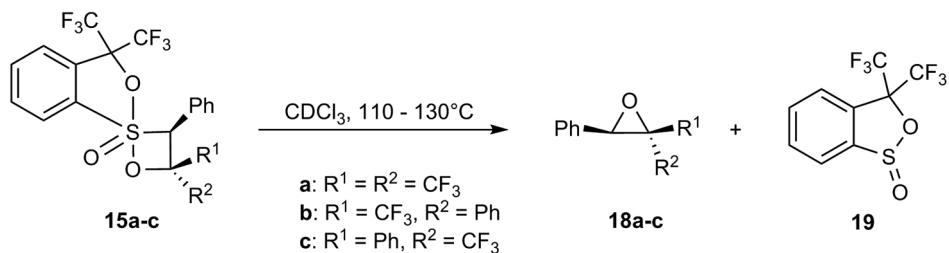
Inną drogą syntezy była dehydratacja dihydroksysulfonów **16a** i **b** z użyciem sulfuranu Martina **1** jako czynnika odwadniającego, co powodowało tworzenie S-tlenków **17a** i **b** (Schemat 13). Niestety związek **17b** ( $R = \text{COOEt}$ ) ulegał dekompozycji podczas prób oczyszczenia. Produkt **17b** ( $R = \text{CH}_2\text{OH}$ ) udało się wyizolować jako czysty chemicznie z niską wydajnością [31].

Związki te, podobnie do 10-S-4, ulegają reakcji sprzęgania ligandów. I tak, tlenki **15a-c** ogrzewane w zatopionej rurce NMR w temperaturze od 110 do 130°C w deuteriochloroformie jako rozpuszczalniku rozpadały się z utworzeniem odpowiednich oksiranów **18a-c** i sultinu **19** (Schemat 14) [28, 30].

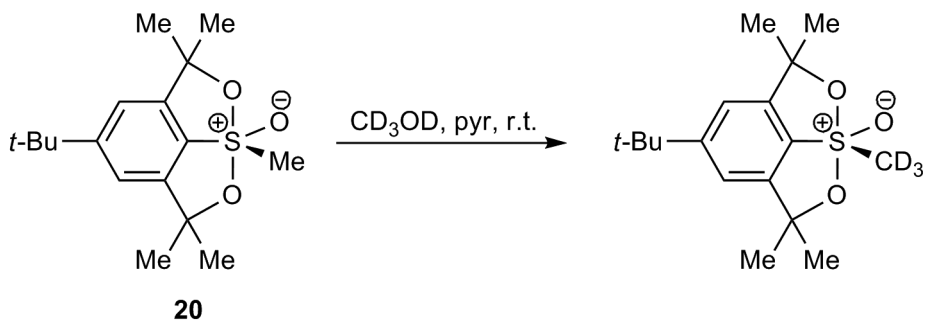
Zaobserwowano także reakcję substytucji atomów wodoru ekwatorialnej grupy metylowej tlenku sulfuranu **20** zachodzącą w mieszaninie metanol- $d_4$ /pirydyna w temperaturze pokojowej (Schemat 15). Co ciekawe, dla jego fluorowanego analogu nie zaobserwowano takiej wymiany [32].



Schemat 13  
Scheme 13

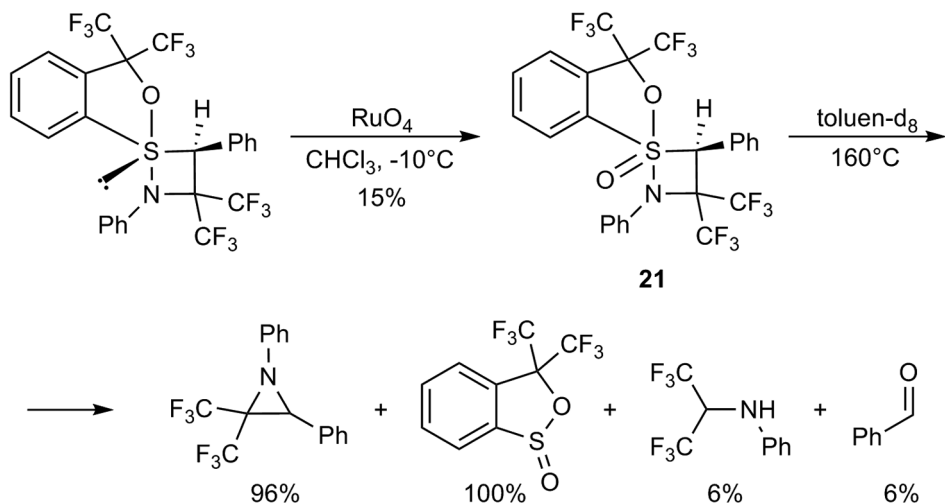


Schemat 14  
Scheme 14



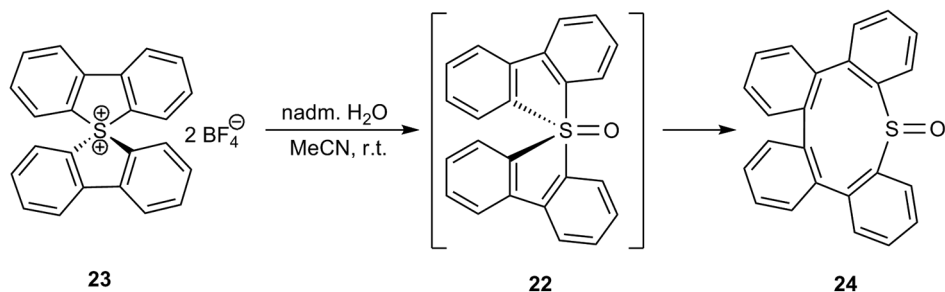
Schemat 15  
Scheme 15

Otrzymano także S-tlenek **21** posiadający atom azotu w pozycji apikalnej na drodze utleniania wyjściowego sulfuranu tetratlenkiem rutenu w chloroformie jako rozpuszczalniku w temperaturze  $-10^{\circ}\text{C}$  (Schemat 16). Stwierdzono, że otrzymany produkt ulegał rozkładowi w perdeuterowanym toluenie przy  $160^{\circ}\text{C}$  dając produkty analogiczne do produktów rozpadu związków **15** (Schemat 16) [33].



Schemat 16  
Scheme 16

Furukawa i współpracownicy zaobserwowali tworzenie się tlenku sulfuranu **22**, posiadającego cztery ligandy węglowe jako produktu pośredniego w reakcji dikationu **23** z nadmiarem wody w acetonitylu jako rozpuszczalniku (Schemat 17). Utworzony tlenek ulega natychmiast reakcji sprzężenia ligandów dając cykliczny sulfotlenek **24** [34, 35].

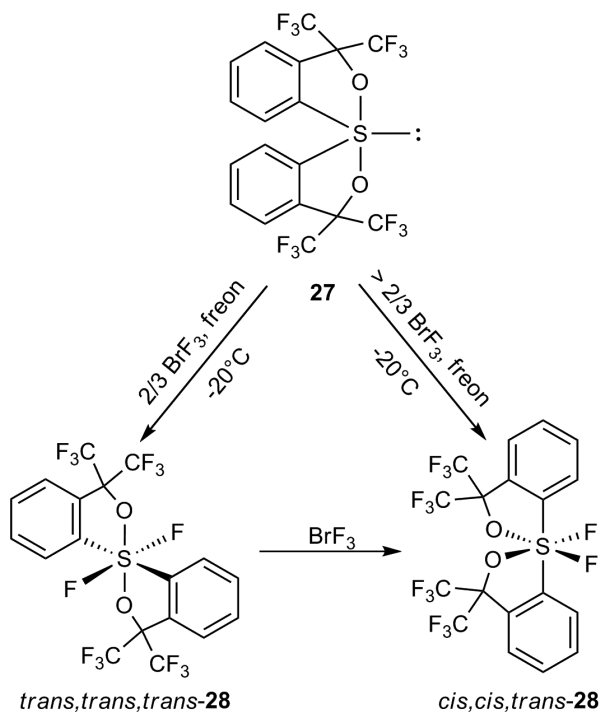
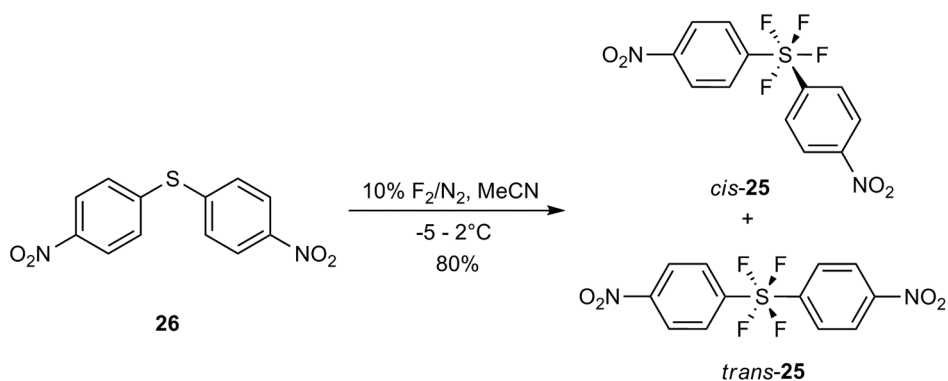


Schemat 17  
Scheme 17

### 3. PERSULFURANY 12-S-6

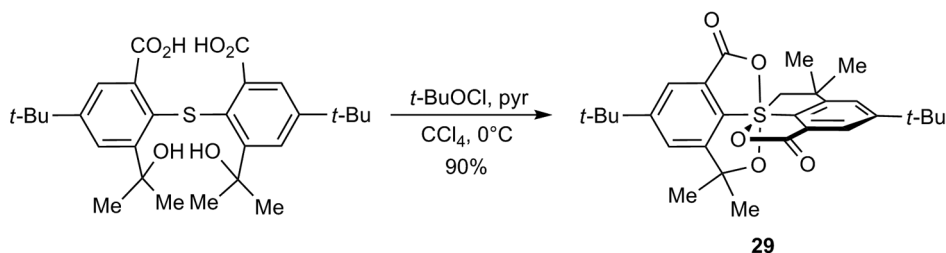
Persulfurany, ze względu na obecność aż trzech wiązań typu 3c–4e, wykazują ciekawe właściwości, ale przede wszystkim większą niż sulfurany 10-S-4 stabilność. Wynika to z faktu, że wiązania obecne w persulfuranach są słabiej spolaryzowane niż ich odpowiedniki w związkach typu 10-S-4 [27].

Heksafluorek siarki jest związkiem o potwierdzonej trwałości. Persulfuran **25** otrzymano w reakcji sulfidu **26** z gazowym fluorem rozcieńczonym azotem w acetonitrylu jako rozpuszczalniku przy obniżonej temperaturze z wydajnością 80% (Schemat 18). Otrzymany produkt był mieszaniną izomerów *cis* i *trans* w stosunku 85:15, które rozdzielano przez krystalizację. Zaproponowano również modyfikację metody w celu selektywnego uzyskiwania izomeru *trans* [36].



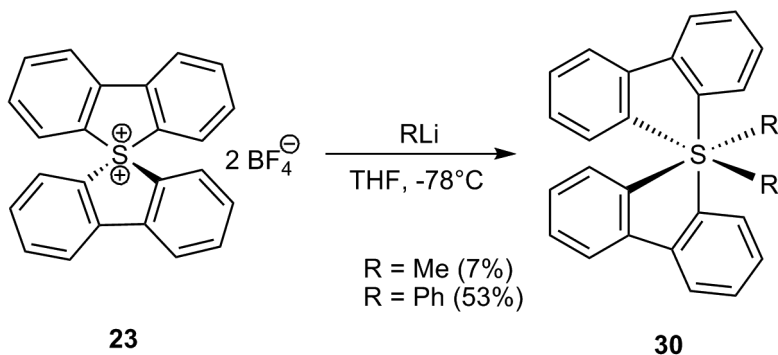
Sulfuran **27**, poddany działaniu trifluorku bromu we freonie w temperaturze  $-20^{\circ}\text{C}$  został przekształcony w difluorodioksapersulfuran **28** z wydajnością 80% (Schemat 19). Dodatkowo zaobserwowano, że użycie molowego równoważnika trifluorku bromu daje tylko izomer *trans,trans,trans*-**28**, natomiast przy wykorzystaniu większej ilości powstaje izomer *cis,cis,trans*-**28**. Zaobserwowano również izomeryzację izomeru *trans,trans,trans*-**28** do izomeru *cis,cis,trans*-**28** w obecności trifluorku bromu [37–39].

Otrzymano także z wysoką wydajnością tetraoksapersulfuran **29** wychodząc z odpowiedniego podstawionego sulfidu i działając na niego chloranem(I) *tert*-butylu w obecności pirydyny w tetrachlorku węgla jako rozpuszczalniku (Schemat 20) [27, 40, 41].



Schemat 20  
Scheme 20

Swego rodzaju zwieńczeniem badań nad persulfuranami była synteza stabilnego persulfuranu całkowicie podstawionego ligandami węglowymi. Potraktowanie dikationu **23** odczynnikami organolitowymi w tetrahydrofuranie jako rozpuszczalniku w temperaturze  $-78^{\circ}\text{C}$  skutkowało tworzeniem bis(2,2'-bifenylo)dimetylo- i difenylopersulfuranu **30** (Schemat 21). Produkty otrzymane z niewielkimi wydajnościami okazały się stabilne i niewrażliwe na wilgoć [42, 43].



Schemat 21  
Scheme 21

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G.R. Ott, C.H. Heathcock, *Org. Lett.* 1999, **1**, 1475.
- [2] T.P. Lebold, M.A. Kerr, *Org. Lett.* 2008, **10**, 997.
- [3] Y. Otsuka, F. Inagaki, C. Mukai, *J. Org. Chem.* 2010, **75**, 3420.
- [4] K. Tiefenbacher, J. Mulzer, *J. Org. Chem.* 2009, **74**, 2937.
- [5] L. Begum, J.M. Box, M.G.B. Drew, L.M. Harwood, J.L. Humphreys, D.J. Lowes, G.A. Morris, P.M. Redon, F.M. Walker, R.C. Whitehead, *Tetrahedron* 2003, **59**, 4827.
- [6] B.K. Albrecht, V. Berry, A.A. Boezio, L. Cao, K. Clarkin, W. Guo, J.-C. Harmange, M. Hierl, L. Huang, B. Janosky, J. Knop, A. Malmberg, J.S. McDermott, H.Q. Nguyen, S.K. Springer, D. Waldon, K. Woodin, S.I. McDonough, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2008, **18**, 5209.
- [7] S. Gerber-Lemaire, P. Vogel, *C.R. Chimie* 2008, **11**, 1382.
- [8] O. Arjona, A.M. Gómez, J.C. López, J. Plumet, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1919.
- [9] D.C. Beshore, A.B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 4148.
- [10] F. Ren, P.C. Hogan, A.J. Anderson, A.G. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 5381.
- [11] S.E. Reisman, J.M. Ready, M.M. Weiss, A. Hasuoka, M. Hirata, K. Tamaki, T.V. Ovaska, C.J. Smith, J.L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2087.
- [12] K.C. Nicolaou, Q.-Y. Toh, D.Y.-K. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 11292.
- [13] D.C. Beshore, A.B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13778.
- [14] J.M. Richter, Y. Ishihara, T. Masuda, B.W. Whitefield, T. Llamas, A. Pohjakallio, P.S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 17938.
- [15] M.-L. Bennasar, E. Zulaica, D. Solé, T. Roca, D. García-Díaz, S. Alonso, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 8359.
- [16] L. Wang, J. Gong, L. Deng, Z. Xiang, Z. Chen, Y. Wang, J. Chen, Z. Yang, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 1809.
- [17] T.K.M. Shing, K.H. So, W.S. Kwok, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 5070.
- [18] I.L. Jones, F.K. Moore, C.L.L. Chai, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 5526.
- [19] R. Faghih, H.N. Nellans, P.A. Lartey, A. Petersen, K. Marsh, Y.L. Bennani, J.J. Plattner, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1998, **8**, 805.
- [20] F. Yokokawa, T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 8679.
- [21] A. Slaitas, E. Yeheskiely, *J. Peptide Res.*, 2002, **60**, 283.
- [22] K.C. Nicolaou, Y.-L. Zhong, P.S. Baran, J. Jung, H.-S. Choi, W.H. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 2202.
- [23] S.-Y. Tosaki, T. Nemoto, T. Ohshima, M. Shibasaki, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 495.
- [24] S.Y. Cho, J.K. Cha, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 1337.
- [25] A.M. Wensley, A.O. Hardy, K.M. Gonsalves, J.L. Koviach, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 2431.
- [26] P. D. Bartlett, T. Aida, H.-K. Chu, T.-S. Fang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 3515.
- [27] W.Y. Lam, E.N. Duesler, J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 127.
- [28] F. Ohno, T. Kawashima, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 697.
- [29] *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Kin-ya Akiba (Ed.), Wiley-VCH, New York, 1999.
- [30] a) T. Kawashima, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **244**, 137; b) T. Kawashima, F. Ohno, R. Okazaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, **33**, 2094.
- [31] W.Y. Lam, J.C. Martin, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 4462.
- [32] J.C. Rongione, J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1637.
- [33] N. Kano, Y. Daicho, T. Kawashima, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 4625.
- [34] N. Furukawa S. Sato, *Heteroatom Chem.*, 2002, **13**, 406.
- [35] S. Sato, H. Ameta, E. Horn, O. Takahashi, N. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 12374.
- [36] P. Kirsch, M. Bremer, A. Kirsch, J. Osterodt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 11277.

- 
- [37] R.S. Michalak, J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 214.  
[38] R.S. Michalak, J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 1683.  
[39] R.S. Michalak, S.R. Wilson, J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 1529.  
[40] W.Y. Lam, J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 1659.  
[41] W.Y. Lam, J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 120.  
[42] Z. Pu, Q. Li, Y. Xie, H.F. Schaefer III, *Theor. Chem. Acc.*, 2009, **124**, 151.  
[43] S. Sato, K. Matsunaga, E. Horn, N. Furukawa, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 6778.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 lutego 2012

