

Palādijs katalizēta trimetilēnmetāna [3+2] ciklopievienošanās pie sēra dioksīda

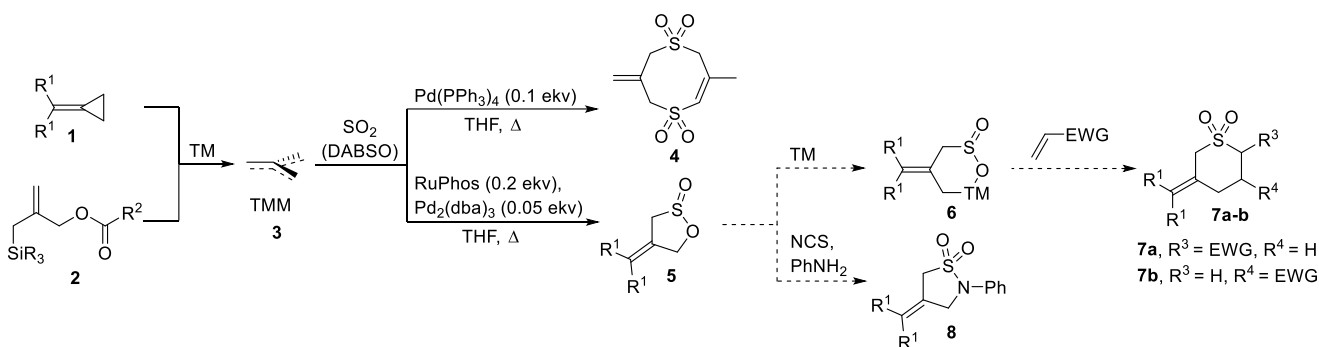
Emanuels Šūpulnieks (1.kursa Ķīmija un ķīmijas tehnoloģija maģistra programmas students)

Dr. chem, Māris Turks (zinātniskais vadītājs)

Organiskās ķīmijas tehnoloģijas institūts, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte,
Rīgas Tehniskā universitāte
e-pasts: emanuels.supulnieks@rtu.lv

Literatūrā ir zināms, ka metilēnciklopropāni **1** un 2-[(trialkilsilil)metil]alilalkanoilāti **2** ar pārejas metālu katalīzi *in situ* veido trimetilēnmetāna (TMM) intermediātu **3** (1. shēma). Tas ir spējīgs reaģēt ar dažādiem elektrofīliem veidojot skābekļa un slāpekļa heterociklus, galvenokārt veidojot [3+2] ciklopievienošanās produktus [1, 2]. Vēl jo vairāk, CO₂ spēj ciklizēties ar TMM veidojot γ -laktonus [2]. Līdz šim brīdim TMM reakcijas ar SO₂ nav aprakstītas literatūrā, kaut gan SO₂ un CO₂ piemīt līdzīga elektrofīla reaģētspēja, un ir zināms, ka SO₂ piedalās pārejas metālu katalizētās šķērsametināšanas reakcijās [3].

Šis darbs ir veltīts TMM ciklopievienošanās reakcijām ar SO₂, veidojot 8-locekļu dimērus **4** vai 5-locekļu monomērus **5** atkarībā no sākotnējā substrāta, un to tālākai atvasināšanai. Sulfināti **5** spētu piedalīties tālākās pārejas metālu katalizētās reakcijās, sniedzot starpstāvokli **6**, kas tālāk reaģētu ar Maikla akceptoriem, sniedzot plašu klāstu ar 6-locekļu sulfoniem **7a,b**. Sulfinātus **5** varētu pārvērst par cikliskiem sulfonamīdiem **8**. Pielietojot palādijs katalizētās reakcijas ar izejvielu **1**, ir iegūti sulfināti **5a-e** (1. tabula).



1. shēma. Vispārīgā shēma TMM reaģētspējai ar SO₂ un reakcijas produktu tālākai atvasināšanai.

1.tabula. Sintezētie cikliskie sulfināti **5a-e**

Sav.	R ¹	Iznākums
5a	Ph	82
5b	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	71
5c	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	69
5d	<i>p</i> -FC ₆ H ₄	76
5e	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	83 ^a

^a – produkts nav izdalīts no reakcijas maisījuma (iznākums noteikts ar kvantitatīvo KMR).

LITERATŪRA

- [1] Nakamura, I.; Yamamoto, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344 (2), 111-129.
 [2] Greco, G. E.; Gleason, B. L.; Lowery, T. A.; Kier, M. J.; Hollander, L. B.; Gibbs, S. A.; Worthy, A. D. *Org. Lett.* **2007**, 9 (19), 3817–3820.
 [3] Gulbe, K.; Turks, M. *J. Org. Chem.* **2020**, 85(8), 5660-5669.

Palladium-catalyzed trimethylenemethane [3+2] cycloaddition to sulfur dioxide. Trimethylenemethane is a handy synthetic intermediate in organic synthesis. Herein we propose and demonstrate SO₂ reactivity towards trimethylenemethane.