

УДК 547. 544

## ГЕМИНАЛЬНЫЕ СУЛЬФОНЫ

*Неплюев В. М., Базавова И. М., Лозинский М. О.*

Обобщены и систематизированы литературные данные по методам синтеза, строению и химическим свойствам соединений, содержащих геминальные сульфонильные группы. Обсуждены имеющиеся сведения о термодинамической и кинетической кислотности соединений, устойчивости и реакционной способности карбанионов, стабилизированных двумя (и более) сульфонильными группами.

Библиография — 222 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1550
II. Методы синтеза . . . . .	1551
III. Строение и физические свойства . . . . .	1556
IV. СН-Кислотные свойства . . . . .	1558
V. Реакционная способность . . . . .	1562

## I. ВВЕДЕНИЕ

Соединения, содержащие в своем составе геминальные сульфонильные группы, впервые синтезированы в конце прошлого века, однако долгое время они были немногочисленны, труднодоступны и недостаточно изучены.

Первыми представителями геминальных сульфононов (ГС) были  $\beta$ -дисульфононы (ДС). Впоследствии химии ДС было посвящено значительное количество публикаций, и в настоящее время это наиболее хорошо изученные представители ГС. На основе этих соединений в последние три десятилетия развернулись исследования преимущественно по двум направлениям: 1) изучение термодинамической и кинетической кислотности ГС и связанных с этим вопросов образования, стабилизации и реакционной способности соответствующих карбанионов; 2) поиск путей синтеза различных типов ГС.

Первое направление представлено работами, в которых наряду с изучением кислотных свойств ГС и исследованием факторов, влияющих на стабилизацию карбанионов и их реакционную способность (гибридизация углеродного атома, конфигурация,  $2p, 3d$ -орбитальное взаимодействие), были решены вопросы протонодонорной активности некоторых представителей ГС в образовании водородной связи с электронононорами.

Второе направление быстро развивалось в последние годы, когда были достигнуты значительные успехи в синтезе непредельных ГС, использовании ГС для введения сульфонильных групп в гетероциклические соединения, а также синтезе новых типов фосфор- и фторорганических соединений. При этом выяснилось, что непредельные ГС обладают некоторыми специфическими свойствами, присущими только этим соединениям.

Количество имеющейся в литературе информации по синтезу и свойствам ГС достаточно для ее обобщения и систематизации. Тем не менее до настоящего времени нет ни одного обзора по химии ГС. Даже в известной монографии [1] и обзоре [2] ГС уделено мало внимания.

В настоящем обзоре сделана первая попытка восполнить этот пробел. Материал обзора изложен в следующем порядке: начиная с химии  $\beta$ -дисульфононов к непредельным соединениям и к более сложным структурам, содержащим геминальные сульфонильные группы.

В обзоре использована информация, появившаяся в литературе в последние сорок лет, вплоть до июля 1984 г. Более ранние работы приводятся лишь по необходимости. При рассмотрении теоретических проблем, относящихся к термодинамической кислотности ГС и стабилизации соответствующих карбанионов, с целью более полного освещения вопроса, обсуждаются некоторые аспекты химии моносulьфонов. Соединения, содержащие геминальные сульфамидные группы, в обзоре не рассматриваются.

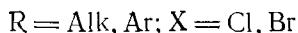
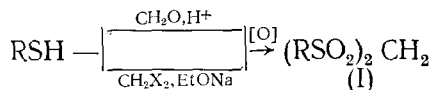
## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Методы получения ГС алифатического ряда, содержащих незамещенную метиленовую или метиновую группу, за редким исключением, сводятся к двум принципиальным схемам: 1) синтез и последующее окисление геминальных *бис*-сульфидов (тиоацеталей) или *трис*-сульфидов (тритиоортоэфиров); 2) введение групп  $\text{SO}_2\text{R}$  (или групп  $\text{SR}$ , с последующим окислением) в  $\alpha$ -положение соединений, содержащих две геминальные электроакцепторные группы, из которых одна является сульфонильной. Оба метода приводят к получению производных метана. Высшие гомологи алифатического ряда ГС получают из ДС или геминальных трисульфонов (ТС) алкилированием алкилгалогенидами или реакцией Михаэля.

Высокая реакционная способность метиленовой группы ДС позволяет использовать разнообразные ДС для синтеза некоторых непредельных ГС.

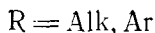
### 1. Линейные и циклические дисульфоны

Линейные симметричные ДС со свободной метиленовой группой (I) впервые получены конденсацией формальдегида [3, 4] или его тримера [5, 6] с тиофенолами или меркаптанами в присутствии кислот с последующим окислением образующегося *бис*-сульфида. Эти реакции протекают, как правило, с хорошим выходом, поэтому доступность ДС обусловлена доступностью соответствующего тиола. Значительно реже при синтезе *бис*-сульфидов вместо формальдегида используют хлористый [7] или бромистый [8] метилен в присутствии алкоголятов щелочных металлов.



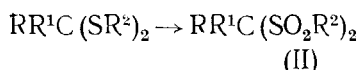
На стадии окисления применяют разнообразные окислители, из которых наибольшее распространение получили азотная кислота [9], перекись водорода [6, 10], хромовый ангидрид [11, 12], надкислоты [13], гидроперекиси [14], перманганат калия [15].

Различные ароматические и алифатические ДС синтезированы методом, в основу которого легло окислительно-восстановительное расщепление арил- или алкилсульфинилуксусных кислот, полученных из S-замещенных меркаптоуксусных кислот [16].



Дисульфоны с незамещенной метиленовой группой (I) синтезированы также нуклеофильным замещением атомов галогена в  $\alpha$ -галогеносульфонах под действием тиолов щелочных металлов и окислением образующихся сульфосулфидов [17, 18], хлорированием арилметилсульфидов с последующим диспропорционированием арилхлорметилсульфидов на окиси алюминия и окислением полученных *бис*-сульфидов [19], окислением *бис*-сульфидов, образующихся в радикальной реакции монохлорметилового эфира с цинком в присутствии тиолов [20].

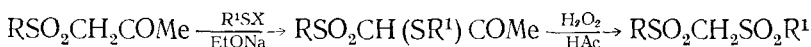
Симметричные ДС (II), у которых атомы водорода метиленовой группы замещены различными алифатическими радикалами получают обычно алкилированием незащищенных ДС (см. с. 1574), хотя известен их синтез окислением замещенных тиоацеталей и тиокеталей [21].



(II)

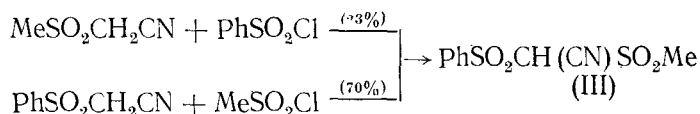
R, R<sup>1</sup> = Alk; R<sup>2</sup> = Alk, Ar

Универсальный способ синтеза как симметричных, так и несимметричных ДС был предложен Гибсоном [22, 23], который, используя доступность различных алкил- и арилсульфонилацетонов, высокую активность метиленовой группы этих соединений в реакциях тиоалкилирования и тиоарилирования, а также легкое гидролитическое отщепление ацетильной группы (иногда уже в процессе окисления), получил различные ДС и высоким выходом.



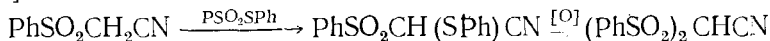
R, R<sup>1</sup> = Alk, Ar; X = Hal, SO<sub>2</sub>Alk, SO<sub>2</sub>Ar

Замещенные ДС, содержащие у атома углерода третий электроноакцепторный заместитель, синтезируют введением второй сульфонильной группы (или SR-группы с последующим окислением) к метиленовому атому углерода соединений типа RSO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>X. Как правило, реакция идет только с наиболее активными сульфохлоридами [24].



(III)

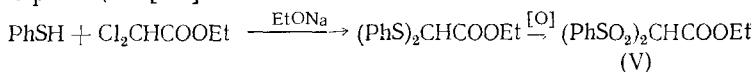
Из-за низкой реакционной способности ароматических сульфохлоридов *бис*-ароматические замещения ДС синтезируют, используя соответствующие арилтиоэфиры сульфоновых кислот или арилсульфенхлориды [24].



(IV)

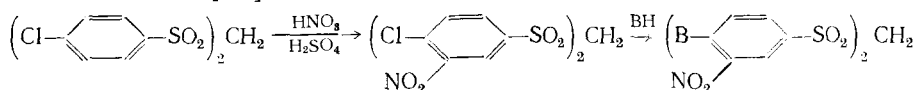
Жирноароматические замещенные ДС типа (III) получают, применяя метансульфонилхлорид, что позволяет сократить синтез на одну стадию. Таким образом, были синтезированы несимметричные ДС с электроноакцепторными заместителями (CN, COOMe, COOEt, COMe, CPh) у метинового атома углерода [25].

*бис*(Фенилсульфонил)карбэтоксиметан (V) получен из этилового эфира дихлоруксусной кислоты и тиофенола с последующим окислением продукта реакции [26].



(V)

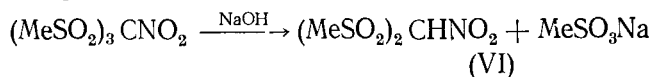
Нитродисульфоны получить прямым нитрованием метиленовой группы не удается. Нитрование *бис*(фенилсульфонил)метана приводит к *бис*(3-нитрофенилсульфонил)метану [27]. *бис*(4-Хлорфенилсульфонил)-метан при нитровании превращается в *бис*(3-нитро-4-хлорфенилсульфонил)метан [28]. Нуклеофильным замещением атомов хлора в последнем синтезирован ряд ДС, содержащих в ароматическом ядре различные заместители [28].



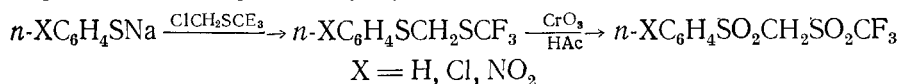
B = OH, OMe, NHEt, *o*-, *m*-, *n*-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH

Дисульфон с нитрогруппой у метиленового атома углерода был полу-

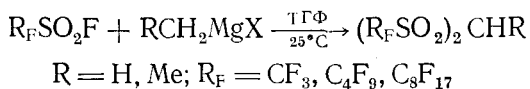
чен щелочным расщеплением *трис*(метилсульфонил)нитрометана [29].



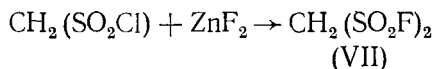
В работе [30] описан синтез ДС с  $\text{CF}_3\text{SO}_2$ -группой. Авторы использовали обычный путь получения *бис*-сульфида и окисляли последний в ДС хромовым ангидридом в уксусной кислоте.



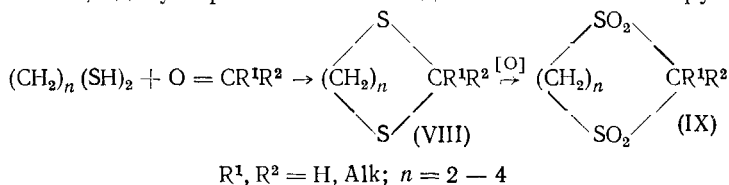
Дисульфоны с двумя перфторалкильными группами получены из перфторированных сульфотридов и реактивов Гриньяра [31, 32]. Реакция проходит в несколько стадий и позволяет получить ДС с незамещенной или замещенной метиленовой группой.



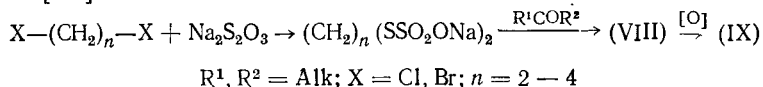
Взаимодействием хлорангидрида метионовой кислоты с безводным фтористым цинком синтезирован метандисульфотриод [33, 34]



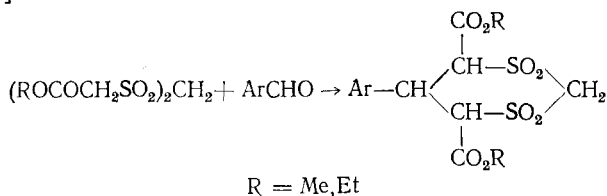
Циклические ДС обычно получают окислением 1, 3-дитиацклоалканов, которые в свою очередь синтезируют из соответствующего  $\alpha$ ,  $\omega$ -дитиола и карбонильного соединения (альдегида или кетона). Использование формальдегида или его тримера и последующее окисление приводит к циклическим 1,3-дисульфонам со свободной метиленовой группой [35].



Удобным способом получения 1, 3-дитиацклоалканов является реакция  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигалогеналканов с тиосульфатом натрия [36]. Образующийся в качестве промежуточного продукта полиметилен-*бис*-тиосульфонат реагирует с карбонильными соединениями, образуя 1, 3-дитиацклоалканы, которые затем окисляются перекисью водорода в циклические 1, 3-дисульфоны [37].

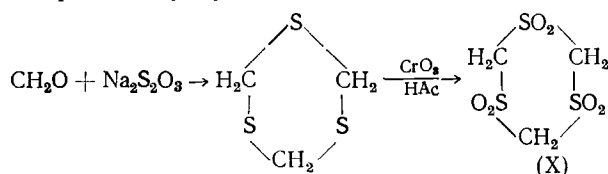


Аналогичным образом синтезированы циклические 1, 3-дисульфоны, содержащие в цикле атомы кислорода [38]. Недавно опубликован способ синтеза замещенных в цикле 1, 3-дитиан-1, 1, 3, 3-тетраоксидов со свободной метиленовой группой конденсацией *бис*(карбалкоксиметилсульфонил)метана с различными альдегидами в присутствии ацетата аммония [39].



*симм*-Тритианы, продукты взаимодействия альдегидов или кетонов с сероводородом [40, 41], легко окисляются до циклических трисульфонов,

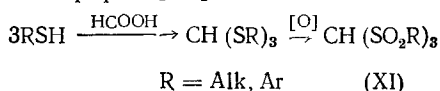
содержащих три свободные или замещенные метиленовые группы. Наиболее хорошо изучен 2, 4, 6-триметилен-1, 3, 5-трисульфон (ТТС) (X), который обычно синтезируют взаимодействием формальдегида с тиосульфатом натрия [42, 43] и окислением образующегося *трис*-сульфида хромовым ангидридом в уксусной кислоте



Этим же способом был синтезирован 2, 4, 6-три(метилметилен)-1, 3, 5-трисульфон (ТМТС) [45].

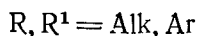
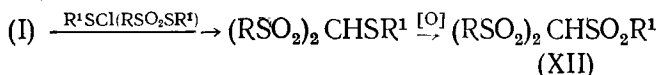
## 2. Геминальные трисульфоны

В литературе описаны два способа синтеза геминальных трисульфонов (ТС). Симметричные алифатические или ароматические ТС получают окислением ортотиоэфиров [46].

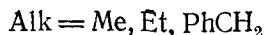
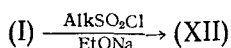


Ортотиоэфиры синтезируют по Губену [47]. Из-за высокой склонности их к гидролизу окисление проводят с большой осторожностью, применяя в качестве окислителей надуксусную [48] и надфталевую [22] кислоту или щелочной раствор перманганата калия [48].

Из-за невысоких выходов ТС этот метод их синтеза широкого распространения не получил. Более удобным способом получения ТС, как симметричных, так и смешанных, является введение алкил- или арилтиогрупп в молекулу *бис*(алкилсульфонил)- или *бис*(арилсульфонил)метана и последующее окисление ее [22, 49, 50].

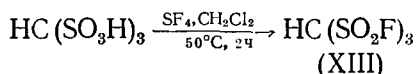


Удобным способом синтеза ТС является взаимодействие алкансульфонилхлоридов с ДС в присутствии алкоголятов щелочных металлов [8, 22, 25, 51].



Этим методом с удовлетворительным выходом были синтезированы многие описанные в литературе ТС, в том числе с хиральным атомом С метиновой группы [22, 51]. Ограниченность данного метода заключается в невозможности синтеза *трис*-ароматических ТС, так как аренсульфонилхлориды, как более слабые электрофилы, не вступают в эту реакцию.

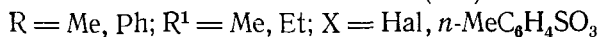
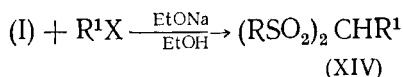
Метантрисульфофторид получен действием четырехфтористой серы на метантрисульфокислоту [34].



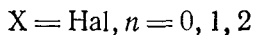
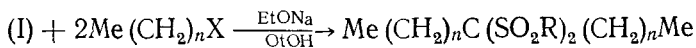
## 3. Другие алканы с геминальными сульфонильными группами

Алканы (этан, пропан и др.), содержащие геминальные сульфонильные группы (ГСГ) на одном из концов цепи получают алкилированием ДС, имеющих необходимый набор алкил- или арилсульфонильных групп

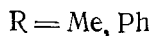
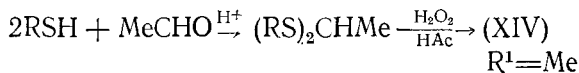
[23, 52].



Легкость алкилирования ДС позволяет синтезировать этим способом алканы, содержащие ГСГ в середине алифатической цепи [52].

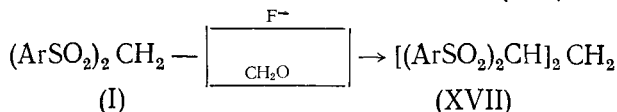
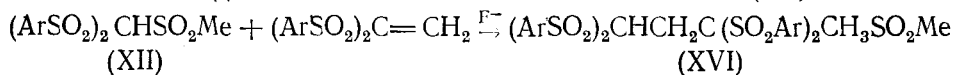
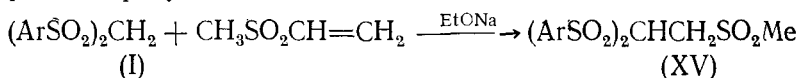


Некоторые производные этана, содержащие ГСГ, получают аналогично дисульфонилметанам (I), используя вместо формальдегида ацетальдегид [22].



1, 1, 2, 2-тетракис(Метилсульфонил)-1, 2-бис(метансульфонилмерканто)этан получен взаимодействием тиофосгена с метансульфинатом натрия [53].

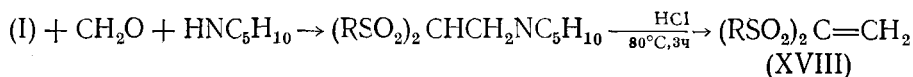
Взаимодействие ДС и ТС с метилвинилсульфоном [54] или 1,1-бис-(арилсульфонил)этенами по Михаэлю приводит к полисульфонилпропанам (XV)—(XVII). Соединения (XVII) получены также реакцией ДС с параформом в присутствии оснований [55—59].



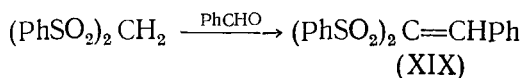
В работе [57] описан пентан, содержащий у С(1) и С(5) четыре фенилсульфонильных группы.

#### 4. Непредельные соединения

Этены с ГСГ были описаны сравнительно недавно [56, 58, 60, 61]. Они получены термическим разложением солей оснований Манниха — продуктов конденсации ДС, формальдегида и вторичного амина (обычно пиперидина или пирролидина).



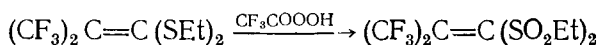
Конденсация ароматических ДС с ароматическими альдегидами приводит обычно к 1,1,2-замещенным этенам [60].



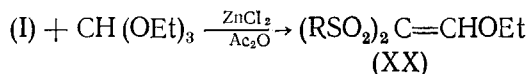
Алифатические альдегиды в этой конденсации, наряду с обычными продуктами, образуют продукты изомеризации [60]. Реакция бис(этилсульфонил)метана с бензальдегидом сопровождается перегруппировкой с деструкцией геминальной функции [62].

Фторсодержащий 1,1-бис(трифторметил)-2,2-бис(этилсульфонил)этен получен окислением фторсодержащего тиокетала надтрифторук-

сусной кислотой [63].

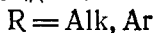
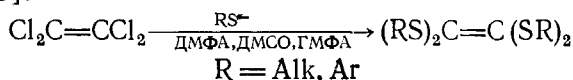


Большинство этенов с 2,2-ГСГ, содержащих у С(1) реакционноспособные функциональные группы, стали известны после успешной разработки реакции ДС с этилортоформиатом, благодаря которой стали доступными 2,2-дисульфонилазамещенные винилэтиловые эфиры (XX) [62, 64, 65].

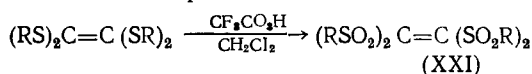


Нуклеофильный обмен этоксигруппы, легко протекающий в ряду этих соединений, позволяет синтезировать разнообразные функциональные производные этенов с 2,2-ГСГ [64, 65].

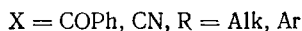
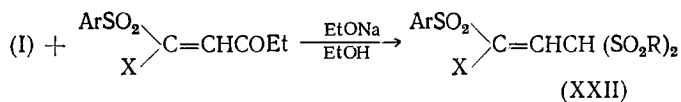
Полисульфонилэтены до самого последнего времени были неизвестны, несмотря на неоднократные попытки их получения [66—68]. Появившееся сообщение [69] о синтезе *тетракис*(2-хлорэтилсульфонил)этена оказалось ошибочным. Даже синтез промежуточных продуктов — *тетракис*(алкилтио)- и *тетракис*(арилтио)этенa представлял значительные трудности [70, 71]. Лишь в конце семидесятых годов был предложен удобный и высокоэффективный способ синтеза ненасыщенных *тетракис*-сульфидов из тетрахлорэтана и тиолятов в среде апротонных растворителей (ДМФА, ДМСО, ГМФА и др.), существенно ускоряющих процесс нуклеофильного обмена, что сделало этот класс соединений доступным [72, 73].



В этой реакции, как правило, образуется 10—15% *трис*-производных. *трис*- и *тетракис*-Сульфонилаэтены (ТСЭ) были получены этими же авторами [74] окислением соответствующих *тетракис*-сульфидов надтрифторуксусной кислотой в хлористом метиле.



Пропены с ГСГ синтезированы [64, 75, 76] конденсацией винилэтиловых эфиров, содержащих геминальные электроноакцепторные группы (из которых одна сульфонильная), с ДС в присутствии алкоголята натрия.



Характерно, что синтез 1,1,3,3-тетрасульфонилазамещенных пропенa (XXII),  $\text{X}=\text{RSO}_2$ , этим способом с использованием 2,2-дисульфонилазамещенных винилэтиловых эфиров не удастся, ввиду высокой скорости конкурирующей реакции разрыва электронодефицитной двойной связи в этих эфирах.

### III. СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Геминальные сульфоны — высокоплавкие бесцветные кристаллические вещества. Они нерастворимы в воде; ДС и ТС с незамещенной метиновой группой растворяются в водных растворах щелочи или соды.

Строение *трис*(метилсульфонил)метана определено с помощью рентгеноструктурного анализа. Углы  $\text{S}-\text{C}-\text{S}$   $110,8 \pm 0,4^\circ$  оказались близкими к тетраэдрическим. Центральные связи  $\text{C}-\text{S}$  — формально простые с длиной  $1,83 \pm 0,01$  А. Длины других связей:  $\text{S}=\text{O}$   $1,43 \pm 0,01$  А и  $\text{S}-\text{CH}_3$

$1,73 \pm 0,02$  Å [77, 78]. Рентгеноструктурным анализом определено строение бис(*n*-бромфенилсульфонил)метана [79] и 2-(3-пиперидинопропил)-1,3-дитиан-1,1,3,3-тетраоксида [80].

Природа связей  $S=O$  и характер взаимодействия сульфонильной группы с остальной частью молекулы остаются наиболее дискуссионными вопросами в химии сульфонов. В настоящее время все более подтверждается предположение, что между атомами S и O в сульфонах помимо  $\sigma$ -связи имеется дополнительное,  $d_{\pi}, p_{\pi}$ -связывание, так что связь  $S=O$  следует рассматривать, как  $(\sigma + \pi)$ -связь, а не семиполярную [81—84]. Дипольные моменты ряда ароматических ДС [85] позволяют предположить, что трансондная конформация этих соединений наиболее стабильна, но их величины (4,7—5,8 Д) не дают возможности сделать однозначный вывод о характере связи сера — кислород. Дипольные моменты ряда ароматических и замещенных алифатических ДС изучались в работах [86, 87].

Вопрос о характере взаимодействия группы  $SO_2$  с ароматическими и ненасыщенными группировками в сульфонах недостаточно ясен. Анализ ИК-спектров большого числа различных диарилсульфонов привел к выводу о слабом взаимодействии между  $\pi$ -электронами циклов и связями  $S=O$  [88]. В циклопропиларилсульфонах на основании данных спектров КР отмечен барьер электронной проводимости, создаваемый группами  $SO_2$ , что вызвано, по мнению авторов, отсутствием свободных электронов в группах  $SO_2$  [89]. Резкое ослабление электронного влияния заместителя на частоту поглощения группы  $CF_3$  наблюдалось в ряде *n*-замещенных трифторметилтиобензолов [90] и в *m*-трифторметилтиостироле при окислении сульфидного атома серы в группу  $SO_2$  [90, 91]. Изучение фотоэлектронных спектров диметил-, метилвинил- и дивинилсульфонов показало, что в двух последних наблюдается сопряжение между  $\pi$ -МО винильной группы и МО группы  $SO_2$ . Эффект сопряжения незначителен (0,2—0,3 эВ), при этом группа  $SO_2$  обладает сильным индуктивным эффектом ( $\sim 1$  эВ) [92]. Индукционные константы алкил- или арилсульфонильных заместителей ( $\sigma^* = 0,57—0,60$ ), определенные Чартоном [93] по  $pK_a$  алифатических кислот, также свидетельствует о сильном индуктивном эффекте этих групп. Константы  $\sigma^*(SO_2CF_3) = 0,64$  и  $\sigma^*(SO_2F) = 0,86$  приближаются по величине к  $\sigma^*[N^+(Me)_3] = 0,92$  [94].

Благодаря наличию характеристических интенсивных полос поглощения [88] ГС могут быть надежно идентифицированы с помощью ИК-спектроскопии. Спектры этих соединений содержат полосы поглощения, характеристичные для связи  $S=O$ , в области валентных симметричных ( $1180—1120$  см $^{-1}$ ) и асимметричных ( $1380—1300$  см $^{-1}$ ) колебаний. Заместители разной природы в ядрах ароматических ДС практически не приводят к смещению полос поглощения групп  $SO_2$  [28]. Полосы поглощения групп  $SO_2$  в ряду непредельных ГС лежат в той же области [58, 63, 65]. Частоты валентных колебаний групп  $SO_2$  чувствительны к агрегатному состоянию; в растворе они выше на  $10—20$  см $^{-1}$ , чем в кристаллическом состоянии. Растворитель, как правило, снимает часто наблюдаемое расщепление полос. Изучение ИК-спектров 2,2-бис(арилсульфонил)винилэтиловых эфиров [62, 65] и 1,1-бис(арилсульфонил)этинов [57] позволило получить прямые доказательства отсутствия сопряжению групп  $SO_2$  с двойной связью  $C=C$ . Спектры ПМР ряда ароматических ДС исследованы в работе [95]. Сигналы протонов метиленовой группы проявляются в виде узкого нерасщепленного пика в области 4—4,5 м. д. ( $CDCl_3$ ) или 6—6,5 м. д. ( $DMCO$ ). Смещение сигналов в область слабых полей в  $DMCO$  объясняется образованием межмолекулярных водородных связей субстрата с растворителем (подробнее об этом см. в гл. IV). На основании хорошей корреляции химических сдвигов протонов метиленовой группы с  $\sigma$ -константами Гаммета авторы, не исключая возможности передачи влияния заместителя через пространство, делают вывод о передаче электронного влияния через группу  $SO_2$  с возможным участием  $3d$ -орбиталей серы в образовании связи  $S=O$  и наличием  $d_{\pi}, p_{\pi}$ -сопряжения. Спектры ПМР полисульфонилпропанов приве-



дены в [55], 1,1-бис(фенилсульфонил)этена в [58], пропен, содержащий ГСГ — в [75]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  тетрабис(фенилсульфонил)этена приведен к работе [74].

$\alpha$ -Алкилированные ароматические [96] и циклические [97] ДС использовались в качестве удобных объектов для исследования с помощью спектров ПМР возможности образования внутримолекулярной водородной связи между атомом водорода метиновой группы и электронодонорной группой в  $\omega$ -положении алифатической цепи. В качестве доноров исследовались группы  $\text{OMe}$ ,  $\text{N}(\text{Me})_2$ ,  $\text{N}(\text{Et})_2$ , пиперидино- и морфолиногруппы. По сдвигу сигнала метинового протона установлено наличие внутримолекулярной водородной связи у соединений с двумя и тремя атомами углерода в алифатической цепи.

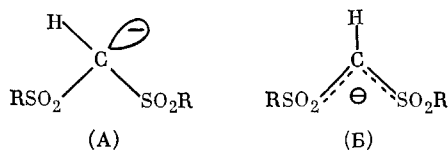
Исследовались масс-спектры  $\text{PhCH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Me}$  с целью подтверждения механизма протекающей в ряду этих соединений перегруппировки, аналогичной реакции Рамберга—Беклунда для  $\alpha$ -галогенсульфонов [98]. Перегруппировочные процессы в ряду моносульфонов, индуцированные электронным ударом, обсуждены в обзоре [99].

#### IV. СН-КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА

Кислотные свойства ДС и некоторых их производных были отмечены уже в первых публикациях. В дальнейшем кислотные свойства соединений, активированных двумя (и более) сульфонильными группами, а также изучение факторов, влияющих на стабилизацию соответствующих карбанионов и их реакционную способность, привлекли большое внимание исследователей. Была экспериментально определена термодинамическая кислотность большого числа ДС и ТС, разработаны методы генерирования карбанионов, изучена зависимость реакционной способности карбанионов с ГСГ от конфигурации углеродного атома метиленовой или метиновой группы, от конформации молекулы,  $2p$ ,  $3d$ -орбитального взаимодействия. Исследовалась протонодонорная активность некоторых ГС в образовании водородной связи с электронодонорами и их кинетическая кислотность.

##### 1. Термодинамическая кислотность, стабилизация карбанионов

Реакционная способность ДС или ТС как СН-кислоты определяется легкостью депротонирования (термодинамический фактор) и скоростью реакции образующихся карбанионов (кинетический фактор). Для карбанионов, генерируемых из ДС, можно представить две крайние структуры — (А), где заряд локализован на атоме углерода и (Б), где заряд полностью делокализован на сульфонильных группах.



Природа  $\text{RSO}_2$ -заместителей в молекуле исходной СН-кислоты и ее геометрия будут определять степень делокализации заряда в карбанионе. В соответствии с теорией возмущений молекулярных орбиталей увеличение степени делокализации заряда ведет к понижению энергии верхней занятой молекулярной орбитали, увеличению устойчивости карбаниона, снижению его нуклеофильности и повышению кислотности СН-кислоты.

Титриметрическое определение константы диссоциации ДС вошло в практику исследователей с появлением электрохимических методов титрования в неводных средах (потенциометрии и кондуктометрии). Из-за недостаточной растворимости в воде большинства ГС константы диссоциации многих из них были определены потенциометрическим титрова-

Таблица 1

Константы кислотности ДС ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )

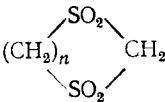
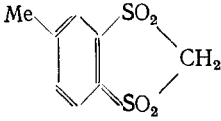
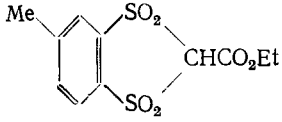

Соединение	$\text{pK}_a$	Ссылка
$(\text{MeSO}_2)_2\text{CH}_2$	12,50	[100]
$(\text{PhSO}_2)_2\text{CH}_2$	11,24; 11,50	[100, 101]
$(\text{PhOSO}_2)_2\text{CH}_2$	7,60	[102]
	13,9 ( $n=2$ )	[100]
	12,61 ( $n=3$ )	[100]
	11,75 ( $n=4$ )	[100]
	10,99 ( $n=5$ )	[100]
	13,00	[101]
	3,35	[101]
$(\text{PhSO}_2)_2\text{CHCO}_2\text{Et}$	4,60	[101]
	3,30	[103]
$(\text{EtSO}_2)_3\text{CH}$	$\leq 3,30$	[103]
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$	0,23	[32]

Таблица 2

Константы кислотности ДС (ДМФА,  $25^\circ\text{C}$ ) [106, 107]

№ № п/п	Соединение	$\text{pK}_a$
1	$(\text{PhSO}_2)_2\text{CH}_2$	13,80
2	$(n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$	14,16
3	$(n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$	12,85
4	$(n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$	10,43
5	$(4\text{-EtNH-3-O}_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$	13,84
6	$(4\text{-PhNH-3-O}_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$	13,25
7	$(4\text{-Me-3-O}_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$	12,30
8	$(4\text{-Cl-3-O}_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$	11,08
9	$(4\text{-HO-3-O}_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$	11,53
10	$(n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CHCSNHC}_6\text{H}_4\text{Me-n}$	9,15
11	$(n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CHCSNHC}_6\text{H}_4\text{OEt-n}$	9,32
12	$(n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CHCSNHC}_6\text{H}_4\text{Ph-n}$	8,80
13	$(n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CHCSNHC}_6\text{H}_4\text{Cl-n}$	8,25
14	$(n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CHCSNHC}_6\text{H}_4\text{Br-n}$	8,20
15	$(n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CHCSNHC}_6\text{H}_4\text{I-n}$	8,05
16	$(n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CHCSNHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-n}$	7,36

нием в органических растворителях. Имеющиеся в литературе данные по определению констант кислотности ДС в водных растворах ограничены (табл. 1).

На основании данных расчета конформаций для  $\alpha$ -сульфонильного карбаниона по методу молекулярных орбиталей [104], а также анализа термодинамической кислотности сульфонов (табл. 1) и некоторых фенолов с группой  $\text{SO}_2\text{R}$  [100] в известной монографии Крама [105] сформулированы основные закономерности, связывающие конформацию, конфигурацию и стабильность  $\alpha$ -сульфонилкарбаниона.

Потенциометрическим титрованием в ДМФА определены константы кислотности ГС [106, 107] (табл. 2). Значения  $\text{pK}_a$  (соединения № 1—4,

Таблица 3

Константы кислотности замещенных ДС и ТС (96%-ный спирт, 25° С) [25]

Соединение	$pK_a$	Соединение	$pK_a$
$\text{PhSO}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Me})\text{CN}$	2,84	$n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Me})\text{COPh}$	5,81
$n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Me})\text{CN}$	2,78	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Me})\text{COPh}$	4,77
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Me})\text{CN}$	2,83	$\text{PhSO}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Me})\text{COOEt}$	6,06
$(\text{EtSO}_2)_2\text{CHSO}_2\text{Me}$	2,99	$n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Me})\text{COOEt}$	6,36
$(\text{PhSO}_2)_2\text{CHSO}_2\text{Me}$	3,00	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Me})\text{COOEt}$	5,24
$(n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CHSO}_2\text{Me}$	3,06	$\text{PhSO}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Me})\text{CONH}_2$	7,51
$(n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{CHSO}_2\text{Me}$	2,95	$n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Me})\text{CONH}_2$	7,65
$\text{PhSO}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Me})\text{COPh}$	5,32	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}(\text{SO}_2\text{Me})\text{CONH}_2$	7,00

Таблица 4

Константы кислотности замещенных пропенон  
 $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}(\text{CN})=\text{CHCH}(\text{SO}_2\text{R}')_2$  (25° С) [75, 76]

R	R'	$pK_a$	
		ацетон	96%-ный спирт
H	Et	-0,94	2,76
Me	Et	-1,10	2,76
Cl	Et	-1,57	2,70
H	Ph	-0,94	2,81
H	$n\text{-MeC}_6\text{H}_4$	-0,54	—
H	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4$	-1,90	—
Me	Ph	-0,74	2,81
Me	$n\text{-MeC}_6\text{H}_4$	-0,49	—
Cl	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4$	-1,29	2,79
Cl	$n\text{-MeC}_6\text{H}_4$	-1,00	—

5—9, табл. 2) хорошо коррелируются с  $\sigma$ -константами заместителей ( $\rho$  2,094 и 2,557,  $r$  0,995 и 0,996,  $s$  0,192 и 0,100 соответственно).

Характер изменения кислотных свойств несимметричных ДС при замещении водородного атома метиленовой группы третьим электроноакцепторным заместителем изучен в работе [25] (табл. 3). Авторами установлено, что электронная природа заместителей в  $n$ -положении ароматического ядра группы  $\text{SO}_2\text{Ar}$  мало влияет на кислотность соединений, а введение третьего электроноакцепторного заместителя к метиновому атому углерода значительно увеличивает ее. По своему влиянию на кислотность  $\text{MeSO}_2\text{CH}(\text{R})\text{SO}_2\text{Ph}$  заместители у  $\alpha$ -углеродного атома располагаются в ряд:  $\text{CN} \geq \text{SO}_2\text{Ph} \gg \text{COPh} > \text{COOEt} > \text{CONH}_2$ . Кислотные свойства пропенон с ГСГ (табл. 4) были изучены с целью сравнения их с кислотностью ДС, содержащих электроноакцепторные заместители в  $\alpha$ -положении (табл. 3) и выяснения природы активирующего влияния винильной группы с двумя электроноакцепторными заместителями у  $\beta$ -атома углерода [75, 76]. Пропены (табл. 4) — сильные СН-кислоты. Делокализация заряда и стабилизация соответствующих карбанионов достигается за счет  $-I$ -эффектов арил- или алкилсульфонильных групп и  $-M$ -эффектов других электроноакцепторных заместителей.

Первое количественное изучение селективной сольватации алифатических ДС методом ПМР в смешанных водных бинарных системах (1,4-диоксан —  $\text{H}_2\text{O}$ , 1,3-диоксан —  $\text{H}_2\text{O}$ , диметоксиэтан —  $\text{H}_2\text{O}$ ) проведено в работе [108].

## 2. Протонодонорная способность, кинетическая кислотность

В результате исследований, проведенных в последние десятилетия, показано, что группы  $\text{C—H}$ , поляризованные сильными электроноакцепторными заместителями, образуют водородные связи (ВС) в качестве протонодоноров. Прочность связей  $\text{R}_n\text{CH}_{4-n} \dots$  В зависит как от природы и числа заместителей R, так и от электронодонорной способности ос-

Таблица 5

Термодинамические характеристики ВС с ДМСО, ацетоном и пиридином [109, 110]

№ п/п	Соединение	ДМСО		Ацетон		
		$-\Delta H$ , кДж/моль	$-\Delta S$ , Дж/моль·К	$-\Delta H$ , кДж/моль	$-\Delta S$ , Дж/моль·К	$pK_a$
1	$(PhSO_2)_2CH_2$	9,2	20,9	12,6*	31,0*	11,2
2	$n-C_6H_4SO_2CH(COPh)SO_2Me$	13,8	23,0	10,5	20,9	4,77
3	$PhSO_2CH(COPh)SO_2Me$	14,2	25,5	9,6	18,0	5,32
4	$n-MeC_6H_4SO_2CH(COPh)SO_2Me$	12,6	21,3	10,0	21,3	5,81
5	$n-C_6H_4SO_2CH(COOEt)SO_2Me$	10,9	16,7	11,3	21,3	5,24
6	$PhSO_2CH(COOEt)SO_2Me$	10,9	18,8	9,6	23,4	6,06
7	$n-CH_3C_6H_4SO_2CH(COOEt)SO_2Me$	10,9	19,2	10,5	22,2	6,36

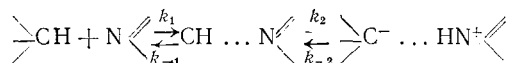
\* В пиridине

Таблица 6

Термодинамические и кинетические характеристики реакции переноса протона от ДС  $n-XC_6H_4SO_2CH(R)SO_2Me$  к  $\gamma$ -коллиндину [111]

№ п/п	X	$pK_a$ (спирт)	$lg K^{293}$	$-\Delta Q$ , кДж/моль	$-\Delta S$ , Дж/моль·К	$lg K^{293}_+$	$E_+$ кДж/моль	$lg A_+$	$lg K^{293}_-$	$E_-$ кДж/моль	$lg A_-$
1	PhCOCl	4,77	2,8	52	120	3,8	22	8	1,0	74	14
2	PhCOMe	5,81	1,7	37	92	3,3	27	8	1,6	63	13
3	COOEtCl	5,24	1,9	32	76	5,7	18	9	3,8	51	13
4	COOEtMe	6,36	0,9	24	62	5,1	17	8	4,2	41	12

нования В. В ряду ГС методом ПМР исследовалась протонодонорная способность бис(фенилсульфонил)метана в образовании ВС с ДМСО и пиридином [109], а также тризамещенных метанов ( $MeSO_2$ ) ( $n-XC_6H_4SO_2$ )CHR с ацетоном и ДМСО [110]. Из представленных в табл. 5 результатов следует, что энтальпия ВС исследованных соединений с ДМСО составляет 9,2—14,2 кДж/моль. Прочность ВС тризамещенных метанов с ДМСО в соответствии с их более кислым характером выше, чем у бис(фенилсульфонил)метана. Однако в ряду тризамещенных метанов нет общей зависимости между величинами  $K_a$  и  $\Delta H$ , охватывающей все изученные соединения. Кинетика и термодинамика переноса протона от тризамещенных метанов к  $\gamma$ -коллиндину исследована методом ПМР в  $CD_2Cl_2$  в работах [111, 112], а кинетика протонного обмена в системах тризамещенный метан — триэтиламин — в работе [113]. Согласно данным [111] процессу переноса протона к  $\gamma$ -коллиндину предшествует образование комплексов с ВС:



Перенос протона завершается образованием ионной пары, которая в  $CD_2Cl_2$  (с низкой  $\epsilon$ ) не диссоциирует, а является кинетически независимой частицей. Результаты расчетов кинетических и термодинамических характеристик приведены в табл. 6.

Согласно табл. 6 энергии активации депротонирования  $E_+$  для всех изученных соединений существенно меньше соответствующих значений  $E_-$ , характеризующих обратный процесс; это свидетельствует о том, что реакция отрыва протона экзотермична ( $\Delta Q < 0$ ). Характеристики равновесия ( $lg K$  и  $\Delta Q$ ) изменяются симбатно с равновесной кислотностью ( $pK_a$ ). Авторы [111] считают, что поскольку в исследованных ДС степень делокализации свободной электронной пары карбаниона высока, в соответствии с постулатом Хэммонда переходное состояние реакции реагентоподобно, т. е. степень переноса протона в переходном состоянии

невелика. Поэтому эффект сопряжения проявляется в основном в анионе, а не в переходном состоянии реакции депротонирования СН-кислоты, что вызывает рост  $E_-$ . Малое изменение величин  $E_+$  в ряду изученных соединений свидетельствует о незначительном различии в степени влияния заместителей PhCO и COOEt на полярность и прочность связи С—Н. В то же время, в соответствии со своим мезомерным эффектом, эти заместители существенно влияют на энергию протонирования карбаниона  $E_-$ . В серии соединений с одинаковым R заместители X также больше влияют на  $E_-$ , чем на  $E_+$ . Следовательно, заместители оказывают преимущественное влияние на кинетические характеристики протонирования карбаниона и весьма слабо сказываются на скорости депротонирования кислоты. Проведенный в работе [111] анализ соотношений между величинами  $pK_a$ ,  $E_+$ ,  $E_-$  и  $k_+$  (кинетическая кислотность  $R_3CH$ ),  $k_-$  (кинетическая основность  $R_3C^-$ ) позволяет заключить, что равновесная кислотность  $R_3CH$  определяется, главным образом, стабильностью карбаниона и в значительно меньшей степени зависит от прочности и полярности связей С—Н. Найденные закономерности были интерпретированы теми же авторами [112] в терминах потенциальных кривых Белла — Эванса — Поляни, в результате чего было подтверждено отсутствие общей зависимости между термодинамической или кинетической кислотностью и прочностью ВО с ДМСО ( $\Delta H$ ) в ряду тризамещенных метанов с ГСГ.

Экспериментальные данные, полученные при исследовании кинетики протонного обмена в системе  $(MeSO_2)(n-XC_6H_4SO_2)CHR$  — триэтиламин ( $R=COPh$ , COOEt) методом ПМР в  $CD_2Cl_2$ , позволили установить механизм этого процесса [113].

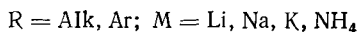
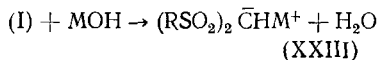
## V. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Реакционная способность большинства ГС обусловлена активирующим влиянием сульфонильных групп. ДС и ТС, а также некоторые высшие алканы, активированные ГСГ как СН-кислоты, в химических превращениях участвуют, как правило, в виде сопряженных оснований — карбанионов, поэтому для перечисленных соединений характерными являются реакции электрофильного замещения. Активация двойной связи непредельных ГС обуславливает легкость протекания реакций нуклеофильного замещения и присоединения в ряду этих соединений.

### 1. Реакции электрофильного замещения

#### а) Соли, комплексообразование

Соли щелочных металлов образуются при обработке ДС соответствующими гидроокисями или алкоголятами [12, 52, 114].



В ряду ДС второй атом водорода метиленовой группы не замещается на металл даже при применении сильных оснований ( $BuLi$ ) [115]. Серебряная соль метандисульфотрида выделена после длительного кипячения последнего с окисью серебра в безводном эфире в присутствии цеолита [34]. бис(Фенилсульфонил)метилмагнийбромид получен при взаимодействии соответствующего ДС с бутенилмагнийбромидом в эфире [115]. Солеобразование бис(фенилсульфонил)метана с моноэтаноламином изучалось в работе [117].

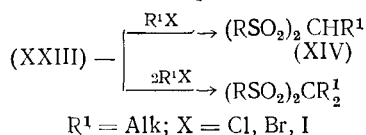
Трисульфоны, являясь более сильными СН-кислотами, образуют соли с гидроокисями, алкоголятами и карбонатами щелочных или щелочноземельных металлов [118], а также с органическими основаниями [119]. Для кристаллографического анализа получены соли *трис*(метилсульфонил)метана с катионами  $NH_4^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Gs^+$ ,  $Tl^+$  [120]. Соли состава  $M[C(SO_2Et)_3]_2 \cdot 6H_2O$  ( $M = Mn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ) были приготовлены нагреванием водных суспензий карбоната металла и ТС. Соли

Мп и Со реагирует с пиридином (Py) фенантролином (L), образуя комплексы состава  $M(Py)_2[C(SO_2Et)_3]_2$  и  $[ML]_3 \cdot [C(SO_2Et)_3]_2$  [121].

В работе [122] с целью изучения реакционной способности ионных пар катион металла — карбанион синтезированы комплексы натриевых солей ТС с 15-краун-5-эфиром и калиевой соли *бис*(фенилсульфонил)метана с 18-краун-6-эфиром. Синтезированные комплексы оказались малореакционноспособными соединениями; это объясняется образованием тесной ионной пары аниона и комплексного катиона, что создает стерические препятствия атаке электрофила. ТС образуют с высокими выходами тетраалкиламмониевые соли при взаимодействии с тетраалкиламмонийгалогенидами в двухфазной системе  $CH_2Cl_2-H_2O$  в присутствии щелочи [123].

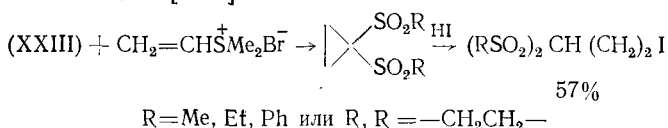
#### б) Алкилирование, сульфенилирование

Ионная пара ароматических и алифатических ДС  $[(RSO_2)_2CH-M^+]$  (XXIII) ( $M$  — щелочной металл) легко алкилируется алкилгалогенидами с образованием моно- и диалкилпроизводных.

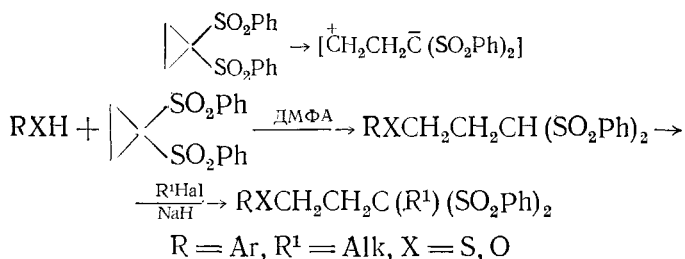


2,2-*бис*(Фенилсульфонил)пропан выделен при алкилировании *бис*(фенилсульфонил)метана иодистым метилом в абсолютном спирте в присутствии этилата натрия [52]; в аналогичной реакции с хлористым бензилом (ТТФ — гексан, BuLi) образуется продукт моноалкилирования [115]. Серебряные соли метандисульфотрида [34] и *бис*(трифторметилсульфонил)метана [32] реагирует с одной молекулой алкилирующего агента, а циклический триметилентрисульфон (X) в водно-спиртовом щелочном растворе образует с иодистыми алкилами гексаалкилзамещенные [45, 124].

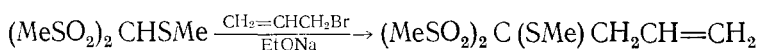
Циклические продукты алкилирования — производные циклопропана — получены при взаимодействии натриевых солей ароматических, алифатических и циклических ДС с бромидом винилдиметилсульфония в безводном метаноле [125].



При кипячении циклопропанов с иодистоводородной кислотой образуются 1,1-дизамещенные 3-иодпропаны. 1,1-*бис*(Фенилсульфонил) — циклопропан реагирует как 1,3-диполярный ион [126].

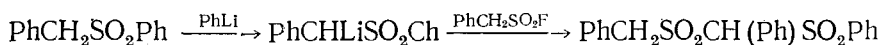
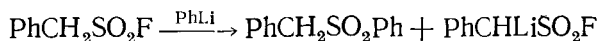


Метилмеркапто-*бис*(метилсульфонил)метан в присутствии алкоголята натрия алкилируется аллилбромидом [120].



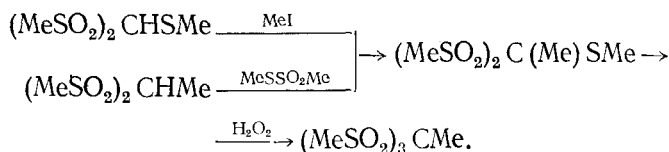
Алкилирование *бис*(фенилсульфонил)метана диенами в присутствии катализаторов изучались в работе [127].

Исследуя реакцию бензилсульфотрифида с фениллитием, авторы [128] выделили  $\alpha$ -бензилсульфонил- $\alpha$ -фенилсульфонилтолуол, образование которого объясняется конкуренцией двух процессов, протекающих в этой реакции: нуклеофильного замещения у атома серы и металлирования метиленовой группы.



Дисульфоны легко алкилируются  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельными соединениями в условиях реакции Михаэля. Алифатические ДС присоединяют две молекулы  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельного соединения, ароматические — одну [54, 129, 130]. На основе реакции присоединения акрилонитрила к ароматическим ДС [129] и *бис*(этилсульфонил)метану [130] синтезированы  $\gamma$ ,  $\gamma$ -*бис*(арилсульфонил)масляные и 4,4-*бис*(этилсульфонил)пимелиновая кислоты и многочисленные их производные [129, 130, 131]. Исследованы реакции триметилентрисульфона (X) [132] и его производных [133] с акрилонитрилом, этилакрилатом, 2-винилбензтиазолом. Описано алкилирование *бис*(фенилсульфонил)метана солью основания Манниха — гидрохлоридом 1-диметиламино-2-(2-теноил)этана, протекающее с отщеплением амина [134].

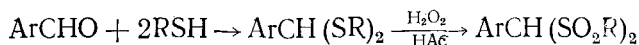
Трисульфоны, в отличие от ДС, алкилируются с трудом, что, по-видимому, объясняется значительно более низкой нуклеофильностью их карбанионов. Выход 1,1,1-*трис*(метилсульфонил)этана в реакции натриевой соли *трис*(метилсульфонил)метана с иодистым метилом весьма низок (3,6%) [120]. Взаимодействие серебряной соли *трис*(фенилсульфонил)метана с иодистым метилом [118] и *трис*(метилсульфонил)бромметана с метилмагнийбромидом [120] не приводит к продуктам метилирования. Поэтому продукты алкилирования ТС получают алкилированием алкил- или арилтиопроизводных ДС либо сульфенилированием алкилированных ДС, с последующим окислением продуктов реакции [120].



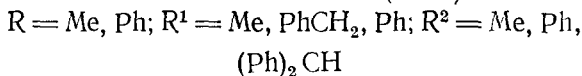
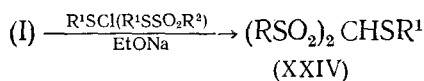
Разработан интересный способ этилирования ТС с высоким выходом [135]. Было обнаружено, что ТС при длительном нагревании с этилортоформиатом в присутствии уксусного ангидрида и  $\text{ZnCl}_2$  образуют диэтилацетали 1,1,1-*трис*сульфонилпропанальдегидов, которые неустойчивы и быстро расщепляются на 1,1,1-*трис*сульфонилпропаны и этилформат.



Прямой способ арилирования метиленовой группы ДС в литературе не описан. Моноарилзамещенные обычно синтезируют по схеме [29]:

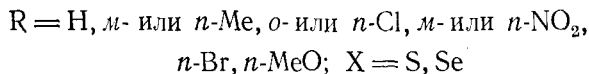
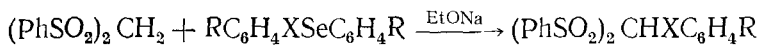


Сульфенилирование ДС и ТС осуществляется сульфенилгалогенидами или тиоэфирами сульфоновых кислот в щелочной среде и протекает, как правило, легче (особенно в ряду ТС), чем алкилирование, так как сульфенилирующие агенты являются более сильными электрофилами. Описаны реакции ДС с тиоэфирами сульфоновых кислот [120, 136, 137] и сульфенхлоридами [118, 120, 136], серебряной соли метандисульфотрифида с пентафторфенилсульфенхлоридом [34].

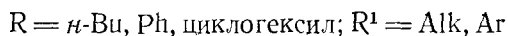
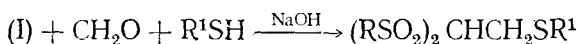


Алкил- и арилсульфенилирование ДС удается провести ступенчато с образованием моно- и дитиопроизводных [120, 137]. Сульфенилирование ТС проводится в тех же условиях [120].

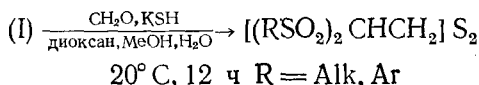
Тиоарилрование [138] и селеноарилрование [139] *бис*(фенилсульфонил)метана осуществлено в щелочной среде диарилсульфидселенидами  $\text{ArSSeAr}$  и диарилдиселенидами  $\text{ArSeSeAr}$ .



Описано алкил- и арилмеркаптометилирование алифатических и ароматических ДС конденсацией с меркаптанами и формальдегидом в щелочной среде [140].



*бис*(Фенилсульфонил)метан в этой реакции более активен, чем его алифатические аналоги. При замене меркаптана на кислый сульфид калия (KSH) образуются 1,1,5,5-тетрасульфонилзамещенные 3-тиапентаны [141].

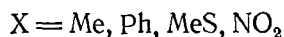
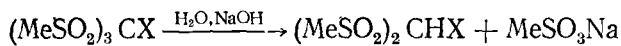


Реакция *бис*(метилсульфонил)метана с сероуглеродом в ДМСО в присутствии *трет*-BuOK (20° C, N<sub>2</sub>) и последующее метилирование продукта реакции иодистым метилом приводит к 1,1-*бис*(метилсульфонил)-2,2-*бис*(метилмеркапто)этену [68].



Гидролиз моно- и димеркаптозамещенных ДС в присутствии оснований (NaOH, пиперидин) и кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) проходит с последовательным отщеплением алкил- или арилтиогрупп. Среди продуктов реакции найдены сульфоновые кислоты, диарил- и диметилтиокарбонаты, тиоэфиры сульфоновых кислот, диалкилдисульфиды [142].

*трис*(Метилсульфонил)метан с заместителем у атома углерода метиновой группы при нагревании в щелочной среде отщепляет одну группу  $\text{MeSO}_2$  [120].



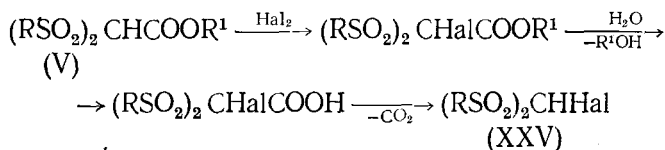
Гидролиз замещенных *трис*(метилсульфонил)метанов в присутствии органических оснований исследован в работе [143].

#### в) Галогенирование. Свойства галогенпроизводных

В водно-щелочной среде ДС и ТС галогенируются свежеприготовленными гипогалогенитами [32, 46, 114, 118, 130, 144, 145], а в органических растворителях (смесь  $\text{CCl}_4\text{—CHCl}_3$  [144], уксусная кислота [146]) — элементарными галогенами ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ). В ряду ДС легкость протекания реакции галогенирования создает значительные трудности для синтеза моногалогенидов. Их получают, обрабатывая субстрат в



разбавленных водно-щелочных растворах эквимольным количеством гипогалогенита [114, 130], галогенированием соли ДС элементарным галогеном в среде органического растворителя [32]. Моногалогениды ДС были также синтезированы галогенированием эфиров *бис*(сульфо-нилукусных кислот [26].



R = Alk, Ar; Hal = Cl, Br

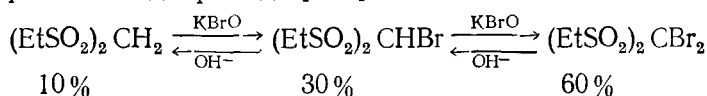
Галогенирование триметилентрисульфона (X) в водно-щелочной среде приводит к образованию гексагалогензамещенных [124, 147]. Дисульфоны, содержащие у  $\alpha$ -углеродного атома третий электроноакцепторный заместитель ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{COMe}$ ), легко галогенируются гипогалогенитами [29, 148], но ацетильная группа при этом отщепляется [148].

Серебряная соль метантрисульфотрида (XIII) бромится и иодируется в хладоне 113 с образованием *трис*(фторсульфонил)галогенметанов [134]. *трис*(Фторсульфонил)иодметан — первый описанный в литературе иодид в ряду ДС и ТС. Галогенирование гипогалогенитами в водно-щелочной среде — очень быстрый процесс, что обусловлено в основном высокой концентрацией электрофильной частицы  $\text{Br}^+$  и «карбанионным состоянием» субстрата. Галогенирование в органических растворителях элементарными галогенами протекает значительно медленнее. *трис*(Этилсульфонил)метан в уксусной кислоте бромится значительно медленнее, чем его калиевая соль [146]; добавка воды ускоряет процесс.

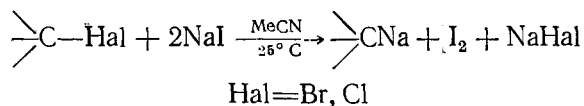
Некоторые монобромиды ДС удается синтезировать диспропорционированием между дибромидом ДС и незамещенным соединением [145]. Трибромтриметилентрисульффон был получен взаимодействием гексабромида ТТС с незамещенным ТТС.

Исследовано равновесие в реакции диспропорционирования смеси  $(\text{RSO}_2)_2\text{CH}_2$  и  $(\text{RSO}_2)_2\text{CHal}_2$  с образованием  $(\text{RSO}_2)_2\text{CHal}$  (R = Alk, Ar) [26]. Отмечается, что диспропорционирование обратимо и для бромидов протекает легче, чем для хлоридов.

Бромирование *бис*(этилсульфонил)метана гипобромитом в водно-щелочной среде — обратимый процесс; равновесие при 20° С сдвинуто в сторону образования дибромид [130].

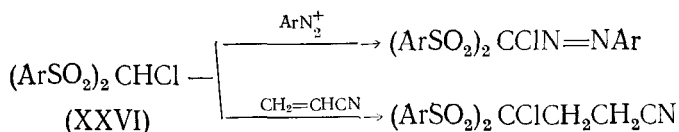


Свойства галогенидов ДС и ТС обусловлены характером связи C—Hal в ряду этих соединений. Благодаря сильному электроноакцепторному влиянию сульфонильных групп на поляризацию связи C—Hal, атом галогена становится положительным концом диполя, приобретает катионоидный характер и способен отрываться в виде катиона. Моно- и дибромиды ДС восстанавливаются иодид-ионом и количественно определяются иодометрическим титрованием [114, 130, 144]. В ряду ТС этим свойством обладают и хлориды [144].

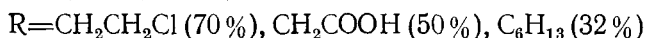
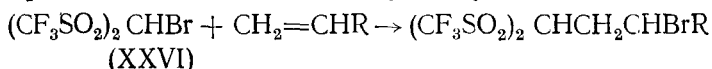


Бромиды ДС и ТС являются бромирующими агентами, они бромируют N,N-диметиланилин [144] и толуол (в присутствии  $\text{AlCl}_3$ ) [32]. Аналогичными свойствами обладает гексабромтриметилентрисульффон [149]. Моно- и дибромиды ДС, хлориды и бромиды ТС реагируют со щелочами, образуя соли ДС или ТС и гипогалогениты [29, 114]. Гексахлориды и

гексабромиды триметилентрисульфона, трихлориды и трибромиды три(метилметилен)трисульфона реагируют с органическими основаниями (пиридином,  $\alpha,\alpha$ -бипиридилем, хинолином, пиперидином, морфолином) с образованием комплексов состава  $(\text{CHal}_2\text{SO}_2)_3 \cdot (\text{Nu})_n$  и  $(\text{MeCHalSO}_2)_3 \cdot (\text{Nu})_n$  ( $\text{Nu}$  — органическое основание,  $n=2, 3, 5$ ) [150, 151], которые, по мнению авторов, имеют структуру четвертичных аммониевых солей. Реакция бис(метилсульфонил)дибромметана с порошком медирадикальный процесс, среди продуктов которого обнаружен трис(метилсульфонил)метан [152]. Моногалогениды ДС — более сильные СН-кислоты, чем незамещенные соединения, хотя ацидифицирующий эффект хлора и брома невелик [26]. Они алкилируются диазометаном [26], в присутствии оснований реагируют с алкилгалогенидами и фенилсульфенхлоридами [26]. Монохлориды ароматических ДС в водно-щелочной среде реагируют с солями арилдиазония с образованием бис(арилсульфонил)арилазохлорметанов [114] и присоединяют акрилонитрил [152].



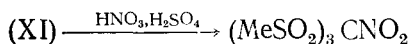
Атом брома в бис(трифторметилсульфонил)бромметане (XXVI) более подвижен, чем атом водорода метиновой группы, и в реакции Михаэля с  $\alpha,\beta$ -непредельными соединениями участвует вместо него [32].



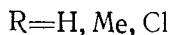
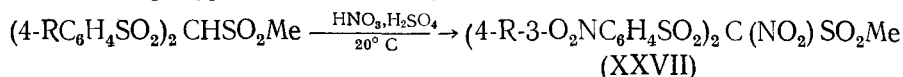
Взаимодействие бромидов (XXVI) с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $150^\circ\text{C}$  приводит только к образованию натриевой соли исходной СН-кислоты вместо ожидаемого 1,1,2,2-тетрабис(трифторметилсульфонил)этена (по аналогии с реакцией броммалонового эфира) [32].

#### г) Нитрование

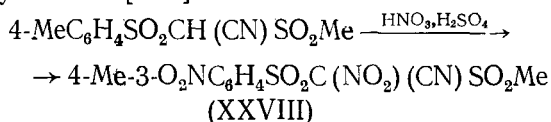
Как было показано выше (гл. II), ДС не нитруются по метиленовой группе в среде серной кислоты, так как в таком растворе отсутствует реакционноспособный карбанион. В ряду ТС, как более сильных СН-кислот, карбанионный характер углеродного атома метиновой группы выражен сильнее и нитрование их удается осуществить обычной нитрующей смесью. Невысокая нуклеофильность ТС компенсируется силой электрофильного агента (нитроний-катиона). трис(Метилсульфонил)нитрометан получен с высоким выходом при нитровании трис(метилсульфонил)метана (XI) ( $100^\circ\text{C}$ , 15 мин) [120].



При нитровании смешанных ТС было показано, что в первую очередь нитруются ароматические ядра арилсульфонильных групп, а при повышении температуры и метиновая группа [154].



Дисульфоны с сильным электроноакцепторным заместителем у атома углерода метиновой группы, близкие по кислотности к ТС, нитруются в аналогичных условиях [154].

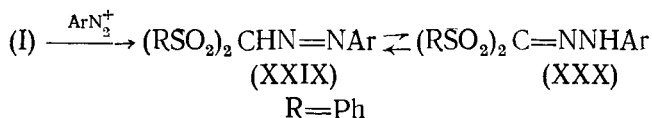


Нитрометаны (XXVII), (XXVIII) довольно легко подвергаются гидролитическому расщеплению. Вследствие пространственных затруднений, возникающих в результате отталкивания несвязанных атомов кислорода сульфонильных и нитрогрупп, потеря одной из этих групп понижает свободную энергию системы. Кроме того, присутствие четырех сильных электроноакцепторных заместителей увеличивает электроотрицательность углеродного атома в молекулах (XXVII), (XXVIII), так что в среднем каждый из этих заместителей оказывается значительно менее электроотрицательным, чем в соединениях, не содержащих дополнительных электроноакцепторных групп. Поэтому наименее электроотрицательный из четырех заместителей (в данном случае метилсульфонильная группа) может подвергаться нуклеофильной атаке, причем после отщепления этого заместителя образуется карбанион, стабилизированный под действием трех сильных электроноакцепторных заместителей. Соединения (XXVII) уже при нагревании в 8%-ном водном растворе  $\text{NaHCO}_3$  отщепляют метилсульфонильную группу, а обработка их свежеприготовленным гипобромитом калия, кроме этого, приводит к бромированию промежуточно образующегося карбаниона [154]. Нитрометаны (XXVIII) при реакции с  $\text{KBrO}$  также отщепляют группу  $\text{MeSO}_2$  с последующим бромированием арисульфониляннитрометана [154].

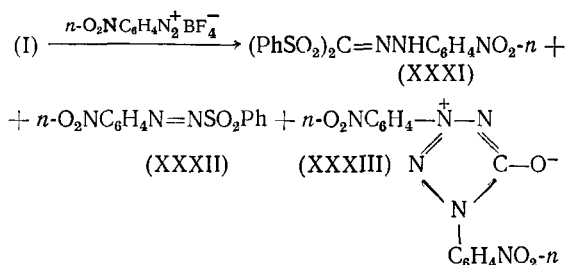
Гидролиз *трис*(метилсульфонил)нитрометана в присутствии щелочи приводит к *бис*(метилсульфонил)нитрометану [29]. Последний реагирует с хлором и бромом в щелочной среде [29], как сильная  $\text{SH}$ -кислота образует с  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  серебряную соль, которая с иодистым метилом дает 1,1-*бис*(метилсульфонил)-1-нитроэтан [153, 155].

#### д) Реакции с солями арилдиазония

Дисульфоны со свободной метиленовой группой взаимодействуют с солями арилдиазония в щелочных средах ( $\text{pH}$  8—13). В зависимости от строения ДС и соли диазония, условий проведения реакции и соотношения реагентов, взаимодействие может протекать с образованием одного или нескольких продуктов реакции. Уже в первых работах, посвященных этой реакции [156, 157], было показано, что ароматические ДС при реакции с солями диазония образуют продукт азосочетания.

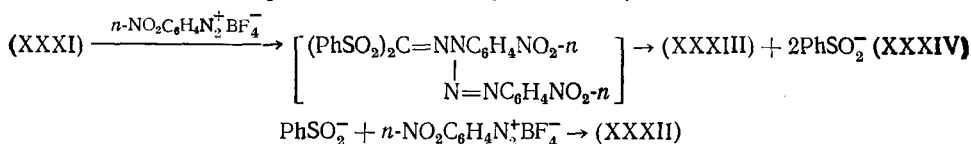


Однозначного выбора между двумя возможными структурами (XXIX) и (XXX) сделано не было, лишь позднее было показано [158], что продукты сочетания ДС и других метиленовых соединений с солями диазония имеют гидразонную структуру (XXX). Хюниг [159], изучая реакцию *бис*(фенилсульфонил)метана (I) с борфторидом *n*-нитробензолдиазония в слабо щелочной среде ( $\text{pH}$  8,2), выделил три продукта реакции: *n*-нитрофенилгидразон *бис*(фенилсульфонил)карбонила (XXXI), *N*-фенилсульфонил-*N'*-(*n*-нитрофенил)диимид (XXXII) и бетаин 5-окси-1,3-ди(*n*-нитрофенил)тетразолия (XXXIII).



Механизм образования бетаинов (XXXIII) предложен [159], исходя из предположения о высокой реакционной способности  $\text{NH}$ -группы обра-

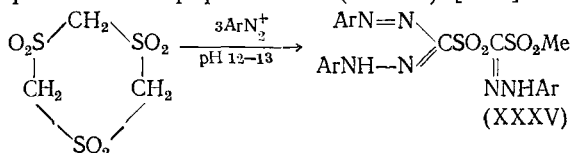
зующегося на первой стадии гидразона (XXXI), который со второй молекулой соли диазония образует «N-азопроизводное» (XXXIV). Быстрый гидролиз арилсульфонильных групп в продукте (XXXIV) и последующее замыкание в цикл приводит к бетайну (XXXIII).



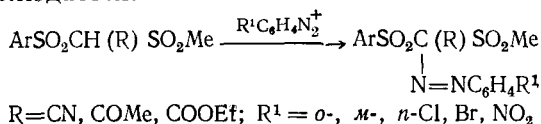
В дальнейшем было показано, что ароматические ДС в щелочной среде (pH 8—13) образуют гидразоны при эквимолекулярном соотношении реагентов, а бетайны (XXXIII) образуются в тех же условиях при проведении реакции с двойным избытком соли диазония, содержащей в *n*- или *m*-положении ароматического ядра электроноакцепторные заместители [12, 28, 148, 160, 161]. Алифатические ДС более активны в этой реакции. Взаимодействие *бис*(этилсульфонил)метана с солями диазония заканчивается на стадии гидразона только в случае применения *о*-замещенных солей, а *m*- и *n*-замещенные соли как в сильно щелочной (pH 11), так и в слабощелочной (pH 8,2) среде реагирует с образованием бетайнов (XXXIII) [162]. Реакция арилсульфонилтрифторметилсульфонилметанов с солями диазония в слабощелочной среде (pH 8,3) приводит к образованию гидразонов [30].

Триметилентрисульфон (ТТС) в щелочной среде (pH 9) образует с солями диазония *трис*-арилгидразон ТТС [163], а в нейтральной среде (pH 7) получены *бис*-арилгидразоны ТТС [164], строение которых было доказано спектральными методами [165]. *трис*(Метилметилен)трисульфон (ТМТС) в щелочной среде (pH 9—10) образует *бис*-арилазопроизводные ТМТС [166].

В сильнощелочной среде (pH 12—13) ТТС (X) реагирует с тройным избытком соли диазония с размыканием цикла, элиминированием одной группы SO<sub>2</sub> и образованием формазанов (XXXV) [167].

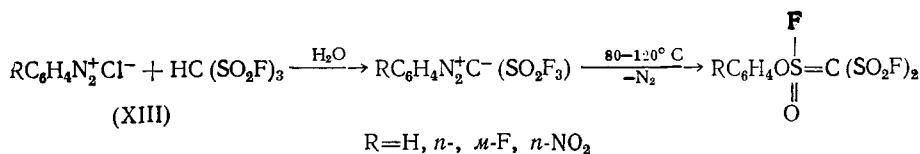


Дисульфоны с метилсульфонильной группой и электроноакцепторным заместителем у атома углерода метиновой группы (CN, COMe, COOEt) реагируют в безводном ДМФА [168], в слабощелочной (pH 8,2) водно-спиртовой среде [169] или в виде натриевых солей в водном растворе [170] с солями диазония, содержащими электроноакцепторные заместители, образуя арилазопроизводные. Отщепления MeSO<sub>2</sub>- и MeCO-групп при этом не наблюдается.



Трисульфоны с метилсульфонильной группой взаимодействуют в водно-щелочной среде (pH 8—9) или в безводном ДМФА с солями диазония, содержащими в *орто*- или *пара*-положении электроноакцепторные заместители, образуя трисульфонилметаниды арилдиазония  $\text{ArN}_2^+\text{C}(\text{SO}_2\text{R})_3$ . Последние при разложении дают сульфонилазосоединения типа (XXXII), наряду с арилгидразонами типа (XXXI) (в ДМФА) или бетайнами типа (XXXIII) (в водно-щелочной среде) [170].

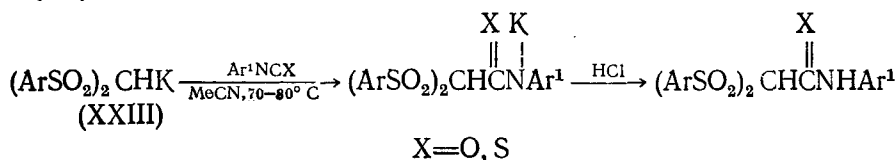
Хлориды арилдиазония в реакции с *трис*(фторсульфонил)метаном в воде обменивают анион с образованием нерастворимых в воде *трис*(фторсульфонил)метанидов арилдиазония. Разложение последних при нагревании приводит к ариловым эфирам *аци*-формы *трис*(фторсульфонил)метана.



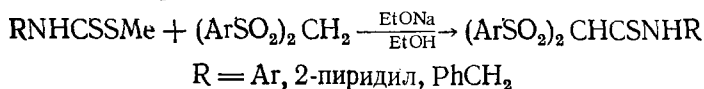
Строение последних подтверждено химическими превращениями, спектральными методами (ИК, ПМР, ЯМР  $^{19}\text{F}$ ), рентгеноструктурным анализом [171]. Это первый описанный в литературе пример арилирования  $\text{SO}_2$ -группы солями диазония.

#### е) Арилкарбамоилирование и арилтиокарбамоилирование

Взаимодействие ароматических ДС с арилизоцианатами и арилизоотиоцианатами впервые описано в 1966 г. [172]. Калиевые соли ДС в безводном ацетонитриле образуют солеобразные аддукты, которые после подкисления превращаются в ариламиды *бис*-сульфонилзамещенных уксусных и тиоуксусных кислот [172, 173].



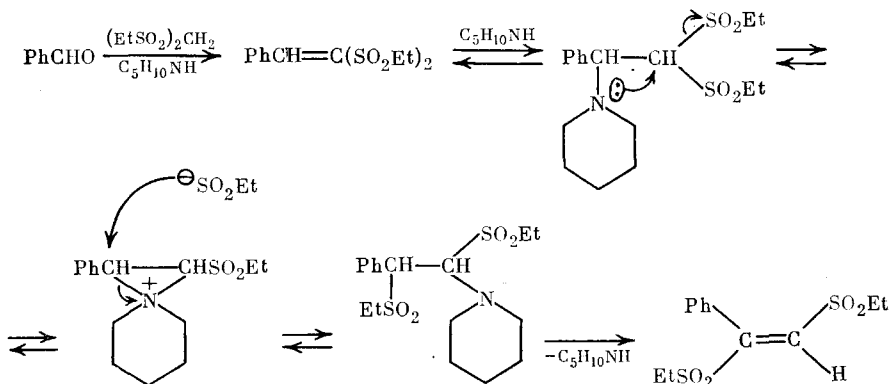
Позднее реакция ароматических ДС с арилизоотиоцианатами была осуществлена в абсолютном спирте в присутствии этилата натрия [148, 174]. Оригинальный способ введения арил-, гетарил- и аралкилтиокарбамоильных групп в молекулу ароматического ДС был разработан на основе реакции активных метиленовых групп с метиловыми эфирами замещенных дитиокарбаминовых кислот [175—178].



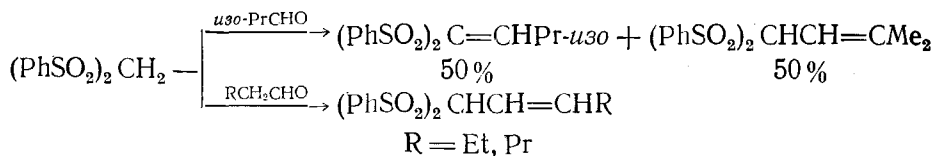
Этот способ, а также окислительная циклизация ариламидов *бис*(арилсульфонил)тиоуксусной кислоты железосинеродистым калием в водно-щелочной среде [179] или бромом в уксусной кислоте [179], позволили получить замещенные гетероциклические соединения ряда пиридина и бензтиазола, содержащие в боковой цепи ГСГ.

#### ж) Взаимодействие с альдегидами

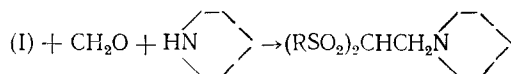
Катализируемая пиперидином конденсация *бис*(этилсульфонил)метана с бензальдегидом сопровождается стереоспецифической внутримолекулярной перегруппировкой с образованием *E*- $\alpha,\beta$ -*бис*(этилсульфонил)стирола [62] вместо ожидаемого  $\beta,\beta$ -*бис*(этилсульфонил)стирола, о получении которого в этой реакции было ошибочно сообщено ранее [180, 181].



Как отмечалось выше (гл. II), ароматические ДС с альдегидами образуют 1,1,2-замещенные этены; при этом взаимодействие с алифатическими альдегидами часто сопровождается изомеризацией конечных продуктов за счет прототронной аллильной перегруппировки [60]. При конденсации *бис*(фенилсульфонил)метана с изомасляным альдегидом выходы обычного и изомеризованного продуктов реакции одинаковы [182]. Конденсация с другими алифатическими альдегидами дает только продукты изомеризации [182].



Реакция ДС с фурфуролом дает ожидаемые продукты — фурффуриден-*бис*(сульфонил)метаны, но в тех же условиях *бис*(фенилсульфонил)метан и масляный альдегид образуют только продукт изомеризации — 1,1-*бис*(фенилсульфонил)пентен-2 [183]. Метандисульфотриид (VII) с *n*-диметиламинобензальдегидом в уксусном ангидриде образует β,β-ди(фторсульфонил)-*n*-диметиламиностирол [33]. Конденсация ДС с формальдегидом в присутствии оснований приводит к симметрично замещенным пропаном с ГСГ у терминальных атомов углерода [55, 57—59]. Лишь применение большого избытка пиперидина и пирролидина позволяет провести реакцию Манниха в ряду ДС и выделить соответствующие основания [60, 61].

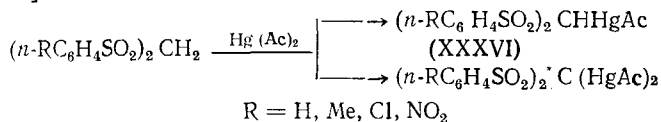


### з) Реакции с солями ртути

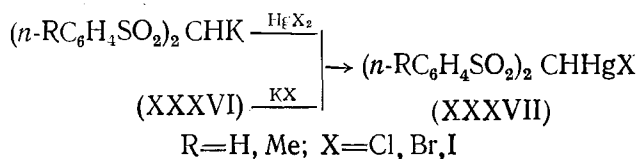
Ртутьорганические соединения и соли ртути как электрофильные реагенты взаимодействуют с ДС. *бис*(Фенилсульфонил)метан и 1,1-*бис*(фенилсульфонил)этан реагируют с гидроксидом *n*-диметиламинофенилртути, образуя устойчивые к самопроизвольному диспропорционированию ртутные производные ДС [184].



Взаимодействие *бис*(арилсульфонил)метанов с уксусноокислой ртутью приводит в зависимости от условий, к моно- и димеркурированным продуктам [185].



*бис*(Арилсульфонил)метилмеркургалогениды образуются при взаимодействии калиевых солей *бис*(арилсульфонил)метанов или ртурацетатов (XXXVI) с галогенидами ртути или калия соответственно.

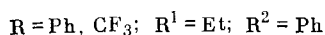
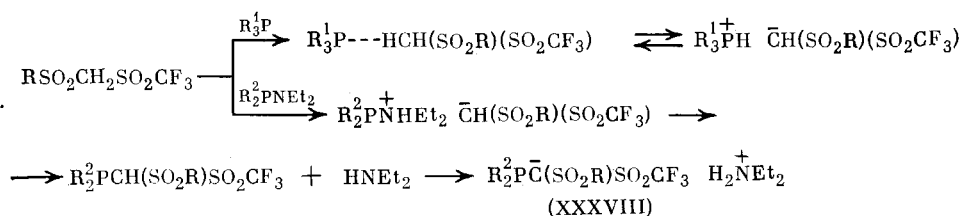


Связь С—Н в ряду ДС легко разрывается под действием нуклеофильных реагентов ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) и сравнительно устойчива к действию электрофилов: лишь длительное взаимодействие с бромом или хлористым водородом приводит к ее разрыву [185].

Изучение химических свойств и ИК-спектров меркурированных производных [185] позволило установить, что связь С—Hg — ковалентная, значительно поляризованная, близкая по характеру к связи С—Br в ряду моно- и дибромидов ДС.

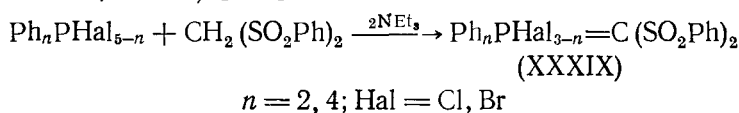
#### и) Реакции с образованием илидов

Дисульфоны способны к кислотно-основным взаимодействиям с фосфинами. Третичные фосфины реагируют с фторированными ДС, образуя третичные соли фосфония. Аминофосфины за счет протонирования по атому азота образуют соли, которые затем превращаются в диалкил-аммониевые соли  $\alpha$ -фосфинозамещенных ДС (XXXVIII) [186].

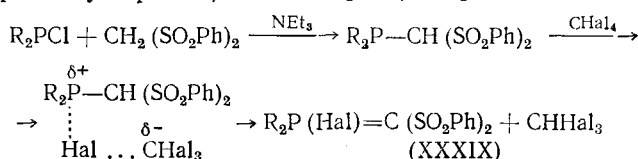


Соли (XXXVIII) алкилируются (с переносом реакционного центра) по атому фосфора с образованием фосфор илидов [186].

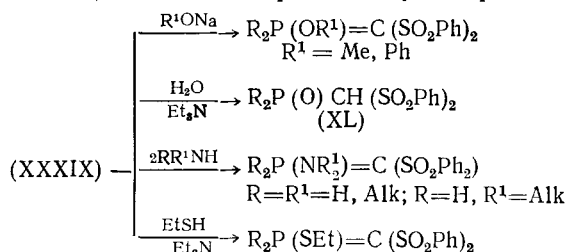
Галогенофосфораны с ароматическими ДС в присутствии триэтиламина образуют фосфониевые илиды с атомом галогена у фосфора — Р-галогенилиды (XXXIX) [187].



Р-Галогенилиды (XXXIX) были получены также действием тетрагалогенидов углерода на продукты реакции галогенидов трехвалентного фосфора с бис(фенилсульфонил)метаном [188, 189].

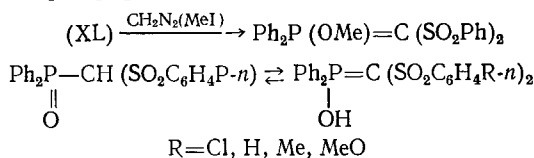


Другой способ синтеза илидов (XXXIX) — взаимодействие бис(фенилсульфонил)хлор(или бром)метанов с дифенилхлорфосфином в присутствии триэтиламина [190]. Р-Галогенилиды с ГСГ практически лишены основности. Они не взаимодействуют с хлористым водородом, не вступают в реакцию Виттига с карбонильными соединениями. Атом галогена в илидах (XXXIX) легко подвергается нуклеофильному замещению.

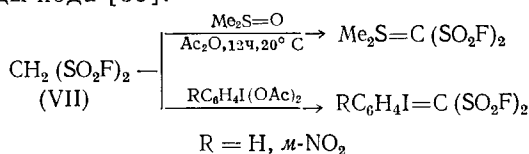


Сильный электроакцепторный эффект двух фенилсульфонильных групп в фосфиноксиде (XL) определяет высокую кислотность соединения ( $pK_a$  3,27 в 95%-ном спирте) благодаря чему становятся характерными реак-

ции с участием кислорода фосфорильной группы [191]. Этот же эффект обуславливает появление фосфиноксид-оксилидной таутомерии в ряду этих соединений и возможность существования фосфоний-илидов с OH-группой при атоме фосфора [192].

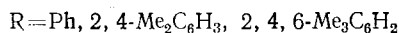
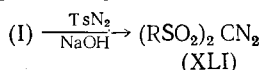


Из метандисульфотрида (VII) и диметилсульфоксида в присутствии уксусного ангидрида получен устойчивый диметилсульфоний-ди(фторсульфонил)метирид [33]. При действии на соединение (VII) ди(ацетокси)иодбензола или соответствующего *m*-нитропроизводного образуются илиды иода [33].



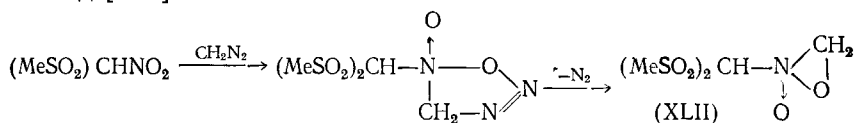
#### к) Другие реакции

$\alpha$ -Диазо- $\beta$ -дисульфоны (XLI) получены взаимодействием тозилатида с ДС в водно-спиртовой среде в присутствии основания [193].

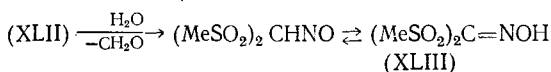


Реакции сочетания соединений (XLI) с карбанионами СН-кислот протекают с элиминированием одной арилсульфонильной группы [193]. Термическое разложение соединений (XLI) и его механизм исследованы в работах [193, 194].

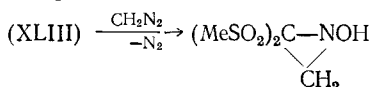
*бис*(Метилсульфонил)нитрометан с диазометаном образует N-оксид (XLII), причем реакция идет через промежуточный продукт — оксатриазол-оксид [119].



Конечный продукт (XLII) легко превращается в *бис*(метилсульфонил)изонитрозометан (XLIII).



Изонитрозосоединения (XLIII) образует соли с пиперидином и гидразином, легко алкилируется диметилсульфатом и ацилируется уксусным ангидридом с образованием *бис*(метилсульфонил)метокси- или *бис*(метилсульфонил)ацетоксииминометана [119]. Соединение (XLIII) неустойчиво, причем предполагают, что разложение его проходит по радикальному механизму [195]. При взаимодействии изонитрозометана (XLIII) с диазометаном в безводных условиях выделен 1-гидрокси-2,2-*бис*(метилсульфонил)азиридин [196].



Синтез и окисление N,N-*бис*(арилсульфонил)гидроксиламинов описан в работе [197].



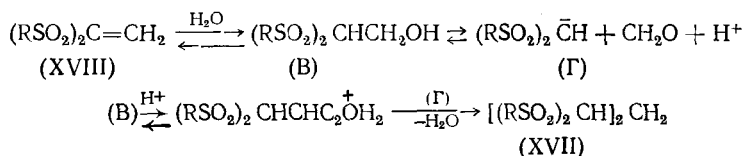
Опубликовано сообщение о возможности применения тиосульфатов  $(\text{RSO}_2)_2\text{CHSSO}_2\text{R}$  для сульфенилирования алифатических кетонов и других соединений с активной метиленовой группой в щелочной среде [198].

## 2. Химические свойства непредельных ГС

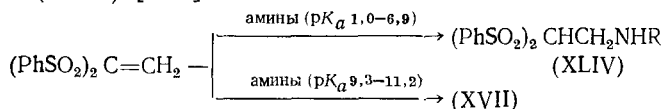
### а) 1,1-бис(Арилсульфонил)этенy

Сильная поляризация двойной связи в 1,1-бис(арилсульфонил)этенах, обусловленная суммарным электроноакцепторным эффектом двух сульфонильных групп приводит к значительному снижению плотности  $\pi$ -электронов на  $\beta$ -углеродном атоме, что облегчает атаку нуклеофила и делает реакции нуклеофильного присоединения характерными для данного ряда соединений. При этом, нуклеофилы с высокой основностью (особенно в протонных средах) способствуют протеканию конкурирующей реакции разрыва двойной связи. Эти факторы обуславливают разнообразные химические свойства 1,1-бис(арилсульфонил)этенy.

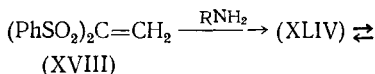
Присоединение воды к 1,1-бис(арилсульфонил)этенам катализируется кислотами и основаниями [57] и приводит к 1,1,3,3-тетракис(арилсульфонил)пропанам (XVII) [57—60, 199]. Схема этого превращения предложена в работе [57].

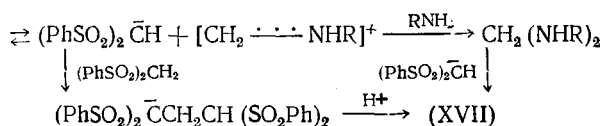


Связь С—С в соединениях (В) под влиянием двух арилсульфонильных групп значительно поляризована и способна к гидролитическому расщеплению под действием оснований или кислот. Образование карбанионов (Г) является, по-видимому, лимитирующей стадией всего превращения. Конечные продукты могут образовываться, как по пути, представленному на схеме, так и взаимодействием исходных этенов с анионами (Г). В безводном  $\text{CCl}_4$  этены (XVIII) присоединяют ароматические и гетероциклические тиолы, а в присутствии  $\text{HAc}$  — сульфиды [57]. Они являются активными акцепторами в реакциях Михаэля и в присутствии  $\text{F}^-$  легко присоединяют ДС, ТС, нитрометан, арилсульфонил-ацетонитрил [57]. Показано, что реакция этенов (XVIII) с ТС катализируется также кислотой Льюиса ( $\text{BF}_3$ -эфиратом) [56], а взаимодействие с  $\beta$ -дикетонами (ацетилацетон, дибензоилметан) протекает в диоксане в присутствии тритона Б (200).  $\beta$ , $\beta$ -бис(Фенилсульфонил)стирол (XIX) присоединяет малоновый эфир [64]. Недавно описано использование 1,1-бис(фенилсульфонил)этена (XVIII) как диенофила в реакциях циклоприсоединения с цикlopентадиеном, 1,3-циклогексадиеном, циклогептатриеном и другими диенами [61]. При исследовании реакций 1,1-бис(фенилсульфонил)этена с различными аминами обнаружено, что в зависимости от основности амина реакция проходит по двум направлениям: с образованием продуктов присоединения (XLIV) или замещенных пропанов (XVII) [199].

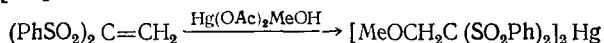


В работе [199] предложена схема реакции 1,1-бис(фенилсульфонил)этена с высокоосновными аминами:

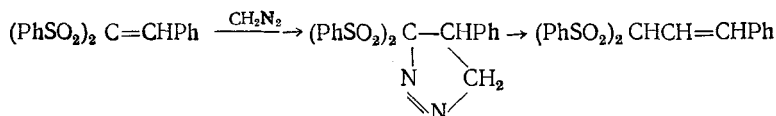




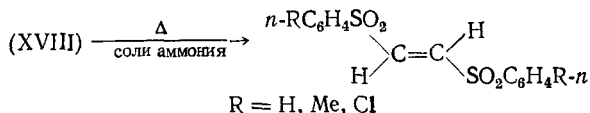
Скорость гетеролиза связи С—С в амине (XLIV) превышает скорость его образования, в силу чего карбанион ДС может реагировать, как с исходным этеном, так и со вторым продуктом гетеролиза — аминалем (азотистым производным формальдегида) с образованием пропанов (XVII). С электрофильными агентами этены (XVIII) взаимодействуют с трудом. Они присоединяют бром в уксусной кислоте при нагревании, ацетат ртути в метаноле реагирует по Гофману — Занду с двумя молекулами этена, причем присоединение протекает против правила Марковникова [57].



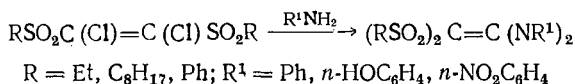
$\beta,\beta$ -бис(Фенилсульфонил)стирол с диазометаном дает замещенный пиразолин, который превращается в 1,1-бис(фенилсульфонил)-3-фенилпропен-3 при нагревании [64].



В ряду этенов (XVIII) обнаружена термическая стереоспецифическая перегруппировка, катализируемая солями аммония. При нагревании (138—139° С) в *n*- или *m*-ксилоле в присутствии каталитических количеств солей аммония *гем*-замещенные этены (XVIII) перегруппировываются в *E*-1,2-бис(арилсульфонил)этены [201].

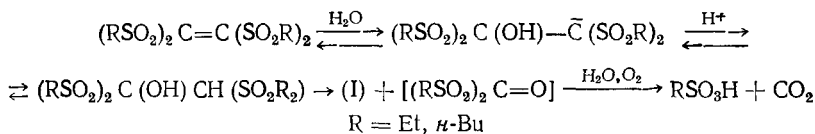


Перегруппировка в обратном направлении обнаружена в реакции нуклеофильного винильного замещения при действии аминов на 1,2-бис[алкил(или арил)сульфонил]-1,2-дихлорэтены [202].



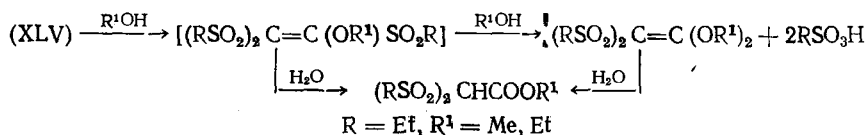
### б) Полисульфонилэтены

Наличие четырех электроноакцепторных групп в молекуле тетрасульфонилэтен (ТСЭ) (XLV) приводит к высокой реакционной способности этих соединений. В водных растворах ТСЭ подвергаются гидролизу с разрывом связи С=С [203] и образованием дисульфонилметанов. Этот процесс легко протекает в нейтральных, кислых и основных средах. Схема гидролиза ТСЭ [203] опирается на детальные исследования кинетики реакций гидролиза несимметричных этенов, активированных несколькими электроноакцепторными группами [204, 205].

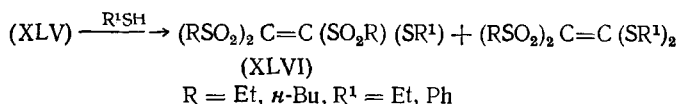


Крайне легкая фрагментация ТСЭ является причиной того, что их синтез стал возможен только в безводных условиях [74]. Спирты, легко

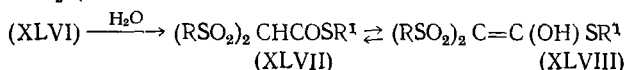
реагируя с ТСЭ, продуктов фрагментации не образуют. В присутствии мочевины реакция ТСЭ со спиртами приводит к эфирам *бис*(алкилсульфонил)уксусных кислот [203].



Представления о ходе взаимодействия ТСЭ со спиртами были подтверждены изучением реакции ТСЭ с тиолами, где промежуточные тиацетали и их диоксиды оказались стабильными [203].



S,S-Диоксиды тиацеталей легко подвергаются гидролизу с отщеплением группы  $SO_2R$ .



По данным ИК-спектров продукты гидролиза находятся как в форме эфиров (XLVII),  $R = n-Bu, R^1 = Et$ , так и в енольной форме (XLVIII),  $R = Et, R^1 = Ph$ .

Реакция ТСЭ со вторичными или объемистыми первичными аминами протекает с образованием *бис*(сульфонил)ацетамидов — продуктов гидролиза крайне нестабильных 1,1,2-*трис*(сульфонил)-2-(R-амино)этанов [206]. Схема реакции с аминами предложена на основании механизма нуклеофильного замещения  $Ad_N-E$  для других электрофильных олефинов [207, 208].

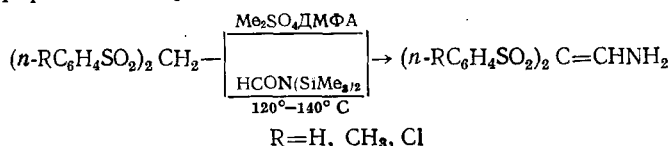
Первичные амины в данной реакции наряду с образованием дисульфонилацетамидов дают 1,1-*бис*[(алкил(или арил)сульфонил)-2,2-*бис*[(алкил(или арил)амино)этен]ы — продукты замещения двух сульфонильных групп [206]. Фрагментация наблюдалась только в случае применения высокоосновных аминов, при этом *бис*(сульфонил)метаны, по-видимому, образуются за счет конкурентного расщепления ТСЭ аминами.

#### в) 2,2-*бис*(Алкилсульфонил)- и 2,2-*бис*(арилсульфонил)винилэтиловые эфиры

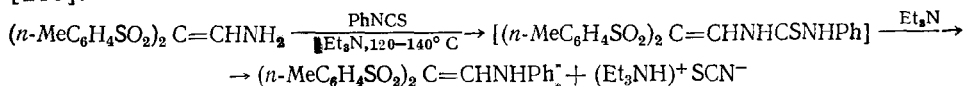
Различная электронная природа заместителей у C(1) и C(2) в ряду этих соединений обуславливает их своеобразное химическое поведение. В отличие от незамещенных винилэтиловых эфиров, 2,2-*бис*(сульфонил)виниловые эфиры (ВЭ) не реагируют со спиртом и не образуют ацилалей с уксусной кислотой. Реакции присоединения для них нехарактерны. 2,2-*бис*(Фенилсульфонил)винилэтиловый эфир при нагревании в  $CCl_4$  с бромом образует сложную смесь продуктов, из которой выделен *бис*(фенилсульфонил)бромметан (10%) [65]. Подобно ТСЭ, в кислых и щелочных средах ВЭ подвергаются гидролизу с разрывом двойной связи и образованием *бис*(арилсульфонил)метанов [65]. С аммиаком ВЭ реагируют с образованием 2,2-*бис*[(алкил(или арил)сульфонил)виниламинов [62, 64, 65]. Последние ацилируются хлористым бензоилом, образуют замещенные мочевины с метил- и фенилизоцианатами, реагируют с тозилхлоридом (в присутствии  $BuLi$ ) [62, 65], восстанавливаются тетрагидроборатом натрия до 1,1-*бис*(алкилсульфонил)- или 1,1-*бис*(арилсульфонил)этанов [58].

2,2-*бис*(Арилсульфонил)виниламины синтезированы также из натриевых солей *бис*(арилсульфонил)метанов, ДМФА и диметилсульфата [58], либо взаимодействием *бис*(арилсульфонил)метанов с *бис*(триме-

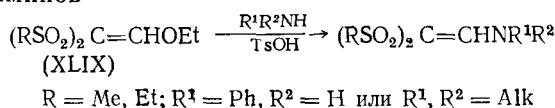
тилсиллил) формамидом [209]:



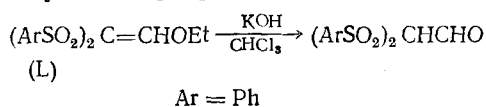
2,2-бис(*n*-Толилсульфонил)виниламин реагирует с фенилизотиоцианатом в присутствии триэтиламина, образуя *N*-[2,2-бис(*n*-толилсульфонил)винил]анилин, а не замещенную тиомочевину, как ожидалось [210].



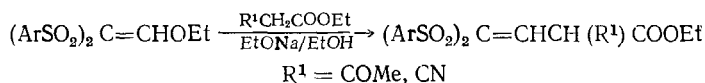
Винилэтиловые эфиры с алкилсульфонильными группами (XLIX) реагируют с ароматическими [130] и алифатическими (первичными и вторичными) аминами [62] в присутствии TsOH с образованием замещенных виниламинов



Эта же реакция в ряду ВЭ, содержащих арилсульфонильные группы сопровождается конкурирующим процессом — разрывом двойной связи, что сильно снижает выход целевых продуктов [65]. Винилэтиловые эфиры (L) реагируют с дигидрорезорцином [64], 2,4-динитрофенилгидразином [65] и гидроксиламином [62] с образованием продуктов замещения. Щелочной гидролиз ВЭ (L) на границе раздела двух фаз приводит к ацетальдегиду с ГСГ [64].

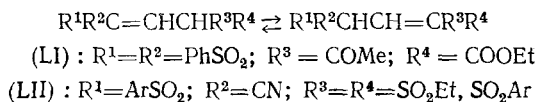


Нуклеофильное замещение группы OEt в ВЭ (L) карбанионами СН-кислот ведет к получению 1,1,3,3-тетразамещенных пропенов [64, 75].

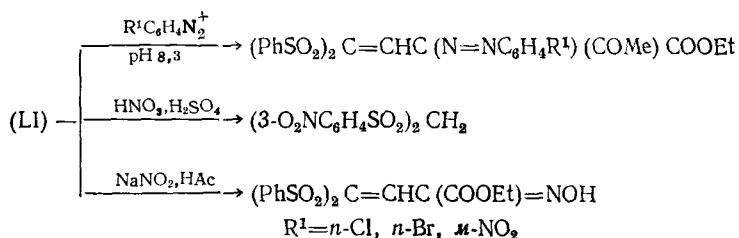


### г) Полисульфонилпропены

Описаны пропены с ГСГ у С(1) или С(3), которые одновременно содержат у терминальных углеродных атомов (соответственно С(3) или С(1)) два других электроноакцепторных заместителя [64, 75, 76]. В растворах эти соединения находятся в таутомерном равновесии [75, 76].



Химические превращения пропенов с ГСГ обусловлены в основном СН-кислотными свойствами этих соединений (см. табл. 4). Пропены (LII) образуют соли со щелочными металлами, реагируют с солями диазония и бромом, образуя продукты замещения атома водорода у С(1) [76]. Пропены (LII),  $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{SO}_2\text{Ar}$ , нитруются с разрывом двойной связи с образованием бис(4-*R*-3-нитрофенилсульфонил)метанов [27]. Пропен (LI) с солями диазония образует продукт замещения у С(3) [211], нитрование (LI) сопровождается разрывом двойной связи и приводит к бис(3-нитрофенилсульфонил)метану, а нитрозирование дает этиловый эфир α-оксимино-γ,γ-бис(фенилсульфонил)винилуксусной кислоты [27].



Близкий по строению, но значительно более кислый 1,1-бис(фенилсульфонил)-2-циано-2-карбэтоксипропен-1 ( $pE_a$  1,04 в ацетоне) реагирует с солями диазония в таутомерной форме пропена-3 с замещением атома водорода у С(1), отщеплением группы  $\text{EtOCOC}(\text{CN})=\text{CH}$  и образованием бетаинов 5-окси-1,3-диарилтетразолия типа (XXXIII) [211].

\* \* \*

Таким образом, ГС обладают многообразной реакционной способностью. Дальнейшее изучение химии этого класса соединений позволит найти новые пути их практического применения в качестве физиологически активных препаратов [212], пестицидов [213], в производстве полимерных материалов [214—222].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Oae C. В кн.: Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975, с. 329.
2. Magnus P. D. Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 2019.
3. Baumann E., Walter G. Ber., 1893, B. 26, S. 1124.
4. Aufenrieth W., Wolff K. Ibid., 1899, B. 32, S. 1381.
5. Fromm E., Foster A., Scherschwitzki B. V. Ann. Chem., 1912, B. 394, S. 348.
6. Cronyn M. W., Zavarin E. J. Org. Chem., 1954, v. 19, p. 139.
7. Meadow J. R., Reid E. E. J. Amer. Chem. Soc., 1934, v. 56, p. 2177.
8. Jeminet G., Kergomard A. Compt. rend., 1964, v. 259, p. 2248, C. A., 1965, v. 62, p. 2729.
9. Bordwell F. G., Bonton P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 717.
10. Peak D. A., Watkins T. J. J. Chem. Soc., 1950, p. 445.
11. Edwards D., Stenlake J. B. Ibid., 1954, p. 3272.
12. Дубенко Р. Г., Неплюев В. М., Пелькис П. С. Журн. орган. химии, 1967, т. 3, с. 33.
13. Overberger C. G., Cummins R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 4250.
14. Barnard D. J. Chem. Soc., 1956, p. 489.
15. Bordwell F. G., Pitt B. M. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 572.
16. Kenney W. J., Walsh J. A., Davenport D. A. Ibid., 1961, v. 83, p. 4019.
17. Bordwell F. G., Bruce J. B. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 1182.
18. Robson P., Speakman P. R., Stewart D. G. J. Chem. Soc., C, 1968, p. 2180.
19. McLean K. A., Wightman R. H., Campbell M. M., Jigajinni V. B. Tetrahedron Letters, 1980, p. 3305.
20. Лапкин И. И., Зеленина Н. С. Журн. орган. химии, 1967, т. 3, с. 2009.
21. Behringer H., Grunwald G. Ann. Chem., 1956, B. 600, S. 23.
22. Gibson D. T. J. Chem. Soc., 1931, p. 2637.
23. Gibson D. T. Ibid., 1932, p. 1819.
24. Dijkstra R., Backer H. J. Rec. trav. chim., 1954, v. 73, p. 569.
25. Неплюев В. М., Кухарь В. П., Синенко Т. А., Пелькис П. С. Журн. орган. химии, 1976, т. 12, с. 1746.
26. Böhm H., Jung M. Ann. Chem., 1972, B. 758, S. 132.
27. Неплюев В. М. Укр. хим. журн., 1983, т. 49, с. 193.
28. Неплюев В. М., Дубенко Р. Г., Пелькис П. С. Журн. орган. химии, 1969, т. 5, с. 1663.
29. Backer H. J. Rec. trav. chim., 1949, v. 68, p. 844.
30. Ягупольский Л. М., Кондратенко Н. В. Журн. общ. химии, 1963, т. 33, с. 920.
31. Gramstad T., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., 1957, p. 4069.
32. Koshar R. J., Mitsch R. O. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 3358.
33. Малетина И. И., Миронова А. А., Савина Т. И., Ягупольский Ю. Л. Журн. орган. химии, 1979, т. 15, с. 2416.
34. Ягупольский Ю. Л., Савина Т. И. Там же, 1983, т. 19, с. 79.
35. Kötze A. Ber., 1900, B. 33, S. 1120.
36. Мазовер Я. Г. Журн. общ. химии, 1949, т. 19, с. 843.
37. Мазовер Я. Г. Там же, 1949, т. 19, с. 849.
38. Абдуллаева А. И., Дадашева М. М., Али-Заде И. Г. Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим., 1967, № 3, с. 56.

39. *Baliah V., Prema S., Jawaharsingh C. B., Chockalingam K. N., Jeyaraman R.* Synthesis, 1981, p. 995.
40. *Douglass J., Hydro W. J.* Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3507.
41. *Танчук Ю. В.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1965.
42. *Vanino L.* Ber., 1902, B. 35, S. 3251.
43. *Vanino L., Schinner A.* Ibid., 1914, B. 47, S. 2562.
44. *Дубенко Р. Г., Танчук Ю. В., Пелькис П. С.* Авт. свид. СССР 166685 (1964); Бюл. изобр., 1964, № 23, с. 21.
45. *Mirto S. J. J.* Indian Chem. Soc., 1938, v. 15, p. 129.
46. *Backer H. J.* Rec. trav. chim., 1946, v. 65, p. 53.
47. *Houben J.* Ber., 1912, B. 45, S. 2942.
48. *Grob H., Rieche A.* Chem. Ber., 1961, B. 94, S. 543.
49. *Backer H. J.* Rec. trav. chim., 1948, v. 67, p. 894.
50. *Balasubramanian M., Baliah V. J.* Chem. Soc., 1954, p. 1844.
51. *Böhme H., Marx R.* Ber., 1941, B. 74, S. 1667.
52. *Shriner R. L., Struck H. C., Jorison W. J. J.* Amer. Chem. Soc., 1930, v. 52, p. 2060.
53. *Nilsson N. H., Jacobsen C., Senning A.* Chem. Commun., 1970, p. 658.
54. *Truce W. E., Wellisch E. J.* Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 2881.
55. *Базавова И. М., Неплюев В. М.* Укр. хим. журн., 1983, т. 49, с. 758.
56. *Неплюев В. М.* Журн. орган. химии, 1981, т. 17, с. 2232.
57. *Базавова И. М., Неплюев В. М., Лозинский М. О.* Там же, 1982, т. 18, с. 865.
58. *Carpino L. A. J.* Org. Chem., 1973, v. 38, p. 2600.
59. *Nobles W. L., Thompson B. B. J.* Pharm Sci., 1965, v. 34, p. 576; C. A., 1965, v. 63, 13120.
60. *Stetter H., Steinbesk K.* Ann. Chem., 1974, S. 1315.
61. *De Lucchi O., Lucchini V., Pasquato L., Zamaì M., Modena G.* Gaz. chim. Ital., 1984, v. 114, p. 293.
62. *Friedmann A. R., Graber D. R. J.* Org. Chem., 1972, v. 37, p. 1902.
63. *Самусенко Ю. В., Александров А. М., Ягупольский Л. М.* Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с. 626.
64. *Stetter H., Riberi B.* Monatsh. Chem., 1972, B. 103, S. 1262.
65. *Неплюев В. М., Синенко Т. А., Хойна Е. В.* Укр. хим. журн., 1978, т. 44, с. 183.
66. *Adam W., Liu Ju-Chao. J.* Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 1206.
67. *Truce W. E., Groten B. J. J.* Org. Chem., 1962, v. 27, p. 128.
68. *Truce W. E., Tracy J. E., Gorbacy M. L.* Ibid., 1971, v. 36, p. 237.
69. *Пат. США 3101377* (1963); C. A., 1964, v. 60, 1595.
70. *Seebach D., Geib K. H., Graf B., Daum H.* Chem. Ber., 1972, B. 105, S. 3280.
71. *Truce W. E., Kassinger R. J.* Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 6450.
72. *Петухова Н. П., Донцова Н. Е., Сазонова О. М., Прилежаева Е. Н.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2654.
73. *Петухова Н. П., Донцова Н. Е., Прилежаева Е. Н.* Там же, 1979, с. 467.
74. *Петухова Н. П., Донцова Н. Е., Прилежаева Е. Н.* Там же, 1982, с. 2327.
75. *Неплюев В. М., Кухарь В. П., Синенко Т. А., Хойна Е. В., Пелькис П. С.* Журн. орган. химии, 1978, т. 14, с. 1947.
76. *Неплюев В. М., Синенко Т. А., Кухарь В. П., Пелькис П. С.* Там же, 1979, т. 15, с. 1477.
77. *Abrahams S. C., Speakman J. C. J.* Chem. Soc., 1956, p. 2562.
78. *Silverton J. V., Gibson D. T., Abrahams S. C.* Acta Cryst., 1965, v. 19, p. 651; C. A., 1965, v. 63, 14168.
79. *Berton J., Jeminet G., Laurent A.* Ibid., 1972, v. B28, p. 2480.
80. *Li C., Sammes M. P., Harlow R. L. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1983, p. 1299.
81. *Naake P., Miller W. B., Tyssee D. A. J.* Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 3577.
82. *Колесник Ю. А., Козлов В. В.* Успехи химии, 1968, т. 37, с. 1192.
83. *Robinet G., Dagnag P., Labbarre J. J.* Chem. Phys., 1969, v. 66, p. 63.
84. *Robinet G., Dagnag P., Labbarre J.* Ibid., 1971, v. 68, p. 705.
85. *Дубенко Р. Г., Неплюев В. М., Боровиков Ю. Я., Егоров Ю. П., Пелькис П. С.* Укр. хим. журн., 1976, т. 42, с. 602.
86. *Jeminet G., Pigenet C., Lumbroso H.* Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 3631.
87. *Exner O., Jehlicka V., Firl J.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1972, v. 37, p. 466.
88. *Беллами Л.* В кн.: Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1971, с. 236.
89. *Шостаковский С. М., Бобров А. В.* Журн. орган. химии, 1969, т. 5, с. 908.
90. *Кулик В. Ф., Егоров Ю. П., Маренец М. С., Ягупольский Л. М.* Журн. структур. химии, 1963, т. 4, с. 541.
91. *Кулик В. Ф., Егоров Ю. П., Пантелеймонов А. Г., Фиалков Ю. А., Ягупольский Л. М.* Теор. эксперим. химия, 1965, т. 1, с. 174.
92. *Muller C., Schwig A.* Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 3973.
93. *Charton M. J.* Org. Chem., 1964, v. 29, p. 1222.
94. *Жданов Ю. А., Минкин В. И.* В кн.: Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: Изд-во Рост. ун-та, 1966, с. 192.
95. *Коновалов Е. Н., Дубенко Р. Г., Лавренюк Т. Я., Неплюев В. М., Пелькис П. С.* Журн. орган. химии, 1974, т. 10, с. 427.
96. *Li C., Sammes M. P. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1983, p. 2193.
97. *Li C., Sammes M. P.* Ibid., 1983, p. 1303.
98. *Hardstaff W. R., Langler R. F.* Org. Mass. Spectrom., 1975, v. 10, p. 215.

99. Хмельницкий Р. А., Ефремов Ю. А. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 83.
100. Corey E. J., Konig H., Lowry T. H. Tetrahedron Letters, 1962, p. 515.
101. Breslow R., Mohacsy E. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4100.
102. Walter W., Weidemann H. L. Ann. Chem., 1965, B. 685, S. 29.
103. Doering W. E., Levy L. K. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 509.
104. Koch H. P., Moffitt W. E. Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, p. 7.
105. Крам Д. В кн.: Основы химии карбанионов. М.: Мир, 1967, с. 84.
106. Неплюев В. М., Кухарь В. П., Дубенко Р. Г., Пелькис П. С. Журн. орган. химии, 1972, т. 8, с. 2174.
107. Неплюев В. М., Кухарь В. П., Дубенко Р. Г., Конышева В. Д., Золотарева Л. А., Лекарь М. Г., Горбенко Е. Ф., Пелькис П. С. Там же, 1974, т. 10, с. 765.
108. Remerie K., Engberts J. J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 5449.
109. Погорелый В. К., Вишнякова Т. Б., Неплюев В. М., Грагеров И. П. Теор. эксперим. химия, 1979, т. 15, с. 406.
110. Погорелый В. К., Вишнякова Т. Б., Неплюев В. М., Грагеров И. П. Там же, 1980, т. 16, с. 700.
111. Погорелый В. К., Вишнякова Т. Б., Грагеров И. П. Там же, 1982, т. 18, с. 465.
112. Погорелый В. К., Вишнякова Т. Б., Грагеров И. П., Там же, 1984, т. 20, с. 31.
113. Погорелый В. К., Вишнякова Т. Б., Грагеров И. П. Там же, 1982, т. 18, с. 590.
114. Дубенко Р. Г., Неплюев В. М., Пелькис П. С. Журн. орган. химии, 1968, т. 4, с. 324.
115. Kaiser E. M., Solter L. E., Schwarz R. A., Beard R. D., Hauser C. R. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 4237.
116. Wilson K. W., Roberts G. D., Founy W. G. Ibid., 1950, v. 72, p. 215.
117. Baliah V., Ramakrishnan W. Rec. trav. chim., 1959, v. 78, p. 383.
118. Laves E. Ber., 1892, B. 25, S. 348.
119. Backer H. J. Rec. trav. chim., 1950, v. 69, p. 610.
120. Backer H. J. Ibid., 1949, v. 68, p. 827.
121. Beck W., Johansen O., Fehlhammer W. Z. anorg. allgem. Chem., 1968, B. 361, S. 147; С. А., 1968, v. 69, p. 102639.
122. Неплюев В. М., Синенко Т. А. Журн. орган. химии, 1979, т. 15, с. 2497.
123. Неплюев В. М., Синенко Т. А. Укр. хим. журн., 1981, т. 47, с. 298.
124. Дубенко Р. Г. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1977.
125. Becker G., Gosselck J. Tetrahedron Letters, 1971, p. 4081.
126. Trost B. M., Cossy J. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 1052.
127. Cuvigny T., Penhoat C. H., Julia M., Fabre J. L. Tetrahedron Letters, 1983, p. 4315.
128. Shirota Y., Nagai T., Tokura N. Tetrahedron, 1969, v. 25, p. 3193.
129. Дубенко Р. Г., Неплюев В. М., Пелькис П. С. В сб.: Проблемы получения полупродуктов промышленности органического синтеза. Л.: Наука, 1967, с. 183.
130. Неплюев В. М., Синенко Т. А., Пелькис П. С. Журн. орган. химии, 1977, т. 13, с. 508.
131. Дубенко Р. Г., Неплюев В. М., Пелькис П. С. Там же, 1968, т. 4, с. 658.
132. Дубенко Р. Г., Танчук Ю. В., Пелькис П. С. Авт. свид. СССР 161735 (1964); Бюл. изобр., 1964, № 8, с. 17.
133. Дубенко Р. Г., Танчук Ю. В., Пелькис П. С. Журн. орган. химии, 1965, т. 1, с. 2046.
134. Messinger P., Kusuma K. Synthesis, 1980, p. 565.
135. Неплюев В. М., Синенко Т. А., Пелькис П. С. Укр. хим. журн., 1981, т. 47, с. 874.
136. Backer H. J. Rec. trav. chim., 1952, v. 71, p. 409.
137. Kloosterziel H., Boerema J. S., Backer H. J. Ibid., 1953, v. 72, p. 612.
138. Degani J., Tundo A. Ann. chim. (Rome), 1960, v. 50, p. 140; С. А., 1960, v. 91, 22447.
139. Pallotti M., Tundo A. Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna, 1959, v. 17, p. 71; С. А., 1960, v. 54, 19565.
140. Дронов В. И., Нигматуллина Р. Ф., Заев Е. Е., Никитин Ю. Е. Журн. орган. химии, 1979, т. 15, с. 1706.
141. Дронов В. И. Там же, 1982, т. 18, с. 535.
142. Backer H. J. Rec. trav. chim., 1951, v. 70, p. 260.
143. Backer H. J. Ibid., 1951, v. 70, p. 92.
144. Неплюев В. М., Синенко Т. А., Пелькис П. С. Журн. орган. химии, 1976, т. 12, с. 558.
145. Kohler E. P., Tishler M. J. Amer. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 217.
146. Sammen E. Arkiv Kemi Mineral. Geolog., 1947, v. 24B, № 6, p. 6; С. А., 1948, v. 42, 6313.
147. Lotnitz E. Ber., 1894, B. 27, S. 1167.
148. Неплюев В. М., Хойна Е. В., Пелькис П. С. Укр. хим. журн., 1980, т. 46, с. 185.
149. Дубенко Р. Г., Танчук Ю. В., Пелькис П. С. Там же, 1969, т. 35, с. 436.
150. El-Nejeshi Z., Hempel D. J. pr. Chem. [4], 1963, B. 22, S. 1.
151. Дубенко Р. Г., Танчук Ю. В., Пелькис П. С. Журн. орган. химии, 1966, т. 2, с. 270.
152. Backer H. J. Rec. trav. chim., 1950, v. 69, p. 304.
153. Неплюев В. М., Дубенко Р. Г., Пелькис П. С. Журн. орган. химии, 1970, т. 6, с. 1348.
154. Неплюев В. М., Синенко Т. А. Там же, 1976, т. 12, с. 2583.
155. Backer H. J. Rec. trav. chim., 1952, v. 71, p. 740.
156. Backer H. J. Ibid., 1951, v. 70, p. 733.
157. Backer H. J. Ibid., 1951, v. 70, p. 892.
158. Wiley R. H., Jarboe C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 408.

159. Hünig S., Böes O. *Ann. Chem.*, 1953, В. 579, S. 28.
160. Дубенко Р. Г. и др. *Журн. орган. химии*, 1966, т. 2, с. 504.
161. Неплюев В. М., Дубенко Р. Г., Пелькис П. С. Там же, 1969, т. 5, с. 1832.
162. Неплюев В. М., Пелькис П. С. Там же, 1974, т. 10, с. 1725.
163. Дубенко Р. Г., Танчук Ю. В., Пелькис П. С. *Журн. общ. химии*, 1964, т. 34, с. 682.
164. Дубенко Р. Г., Танчук Ю. В., Пелькис П. С. Там же, 1964, т. 34, с. 1636.
165. Дубенко Р. Г., Кисиленко А. А., Танчук Ю. В., Пелькис П. С. *Журн. орган. химии*, 1965, т. 1, с. 1692.
166. Дубенко Р. Г., Танчук Ю. В., Пелькис П. С. Там же, 1965, т. 1, с. 1695.
167. Дубенко Р. Г., Пелькис П. С. Там же, 1979, т. 15, с. 423.
168. Неплюев В. М., Синенко Т. А., Пелькис П. С. Там же, 1977, т. 13, с. 2391.
169. Неплюев В. М. и др. Там же, 1979, т. 15, с. 1029.
170. Неплюев В. М., Синенко Т. А., Пелькис П. С. Там же, 1975, т. 11, с. 854.
171. Yagupolski Yu. L., Savina T. J., Yufit D. S., Struchkov Yu. T. *Tetrahedron Letters*, 1983, v. 24, p. 87.
172. Дубенко Р. Г., Неплюев В. М., Пелькис П. С. Авт. свид. СССР 183196 (1966). Бюл. изобр., 1966, № 13, с. 18.
173. Дубенко Р. Г., Неплюев В. М., Пелькис П. С. *Журн. орган. химии*, 1968, т. 4, с. 453.
174. Barnikov G., Kruger K., Hilgetag G. J. *pr. Chem.* [4], 1967, В. 35, S. 302.
175. Базавова И. М. и др. *Журн. орган. химии*, 1976, т. 12, с. 69.
176. Базавова И. М., Дубенко Р. Г., Пелькис П. С. Там же, 1976, т. 12, с. 681.
177. Базавова И. М., Дубенко Р. Г., Пелькис П. С. Там же, 1978, т. 14, с. 195.
178. Базавова И. М. и др. *Химия гетероцикл. соединений*, 1971, с. 199.
179. Дубенко Р. Г., Неплюев В. М., Пелькис П. С. *Химия, гетероцикл. соединений*, 1971, с. 199.
180. Leonard E. C. J. *Org. Chem.*, 1965, v. 30, p. 3258.
181. Ofstead M. L., Baker J. W., Dietrich M. W. *Ibid.*, 1965, v. 30, p. 296.
182. Sigigni T., Penhoat C. H., Julia M. *Bull. Soc. chim. France*, 1982, p. 43.
183. Дронов В. И., Нигматуллина Р. Ф., Кривоногов В. П. *Журн. орган. химии*, 1975, т. 11, с. 415.
184. Несмеянов А. Н., Крацов Д. Н. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1962, с. 4317.
185. Неплюев В. М. и др. *Журн. орган. химии*, т. 6, с. 2113.
186. Колодяжный О. И. *Журн. общ. химии*, 1977, т. 47, с. 956.
187. Колодяжный О. И. Там же, 1977, т. 47, с. 2390.
188. Колодяжный О. И. Там же, 1976, т. 46, с. 2386.
189. Колодяжный О. И. Там же, 1979, т. 49, с. 104.
190. Колодяжный О. И., Кухарь В. П. *Журн. орган. химии*, 1977, т. 13, с. 275.
191. Колодяжный О. И. *Журн. общ. химии*, 1977, т. 47, с. 2159.
192. Колодяжный О. И. Там же, 1982, т. 52, с. 1538.
193. Heyes G., Holt G. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1973, p. 182.
194. Flowers W. T., Heyes G., Holt G. *Ibid.*, 1973, p. 2438.
195. Backer H. J. *Rec. trav. chim.*, 1950, v. 69, p. 1127.
196. Backer H. J. *Ibid.*, 1950, v. 69, p. 1223.
197. Birchall J. D., Glidewell C. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, p. 10.
198. Senning A. *Phosph. and Sulfur*, 1979, v. 6, p. 275.
199. Базавова И. М. и др. *Журн. орган. химии*, 1983, т. 19, с. 83.
200. Rao I. K., Nagarajan M. *Indian J. Chem.*, 1983, v. 22B, p. 519.
201. Базавова И. М., Неплюев В. М. *Журн. орган. химии*, 1981, т. 17, с. 2231.
202. Петухова Н. П., Донцова Н. Е., Прилежаева Е. Н., Богданов В. С. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1984, с. 474.
203. Петухова Н. П., Донцова Н. Е., Прилежаева Е. Н. Там же, 1984, с. 611.
204. Bernasconi G. F., Leonarduzzi G. D. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 1361.
205. Bernasconi G. F., Carrie D. J., Kanavaroti A. *Ibid.*, 1981, v. 103, p. 4850.
206. Петухова Н. П., Донцова Н. Е., Прилежаева Е. Н., Богданов В. С. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1984, с. 611.
207. Rappoport Z., Topol A. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1975, p. 863.
208. Rappoport Z., Rohen N. *Ibid.*, 1972, p. 955.
209. Лазукина Л. А., Мушкало И. Л., Неплюев В. М., Кухарь В. П. *Журн. орган. химии*, 1983, т. 19, с. 2417.
210. Неплюев В. М., Хойна Е. В., Пелькис П. С. Там же, 1977, т. 13, с. 2622.
211. Неплюев В. М. Там же, 1979, т. 15, с. 563.
212. Baupmann E. *Ber.*, 1885, В. 18, S. 887.
213. Prey V., Beran F., Bohur H. *Mitt. chem. Forsch.— Inst. Wirtschaft Österr.*, 1952, В. 6, S. 28; С. А., 1952, v. 46, 8802.
214. Пат. США 2716644 (1956); С. А., 1956, v. 50, 1369.
215. Пат. Франция 982926 (1956); С. А., 1956, v. 49, 4333.
216. Пат. Великобритании 616904 (1949); С. А., 1949, v. 43, 5427.
217. Пат. США 2543237 (1951); С. А., 1951, v. 45, с. 4485.
218. Пат. США 2468015 (1949); С. А., 1949, v. 43, 6674.
219. Пат. США 3337636 (1968); С. А., 1968, v. 68, 21527.
220. Пат. США 3330071 (1967); С. А., 1967, v. 67, 90393.
221. Scanley C. S., J. *Colloid Interface Sci.*, 1968, v. 26, p. 224; С. А., 1968, v. 69, 3932.
222. Пат. США 3337631 (1968); С. А., 1968, v. 69, 86367.