

УДК 539.194 + 546.07

© 1990 г.

УСПЕХИ ХИМИИ СУЛЬФИЛИМИНОВ

Коваль И. В.

Обобщены данные последних лет по строению, методам синтеза и свойствам сульфилиминов.

Библиография — 155 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1409
II. Природа связи $S^{IV}=N$ и строение сульфилиминов	1409
III. Методы синтеза сульфилиминов	1411
IV. Реакции сульфилиминов	1419

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия сульфилиминов или сульфимидов [1] берет свое начало с 1917 г., после открытия [2] реакции окислительного иминирования сульфидов, в результате чего была решена проблема дегазации иприта. Начиная с этого периода химия сульфилиминов развивалась довольно интенсивно и в настоящее время представляет собой относительно развитую область элементоорганической химии.

Разработаны удобные препаративные методы получения сульфилиминов, всесторонне изучены их свойства, найдены области их практического применения.

Интерес, проявляемый к химии сульфилиминов со стороны многих исследователей, обусловлен прежде всего синтетическим значением этих соединений. Лабильность связи $S^{IV}=N$, ее способность расщепляться под действием как нуклеофильных, так и электрофильных реагентов, а также два активных реакционных центра (сера и азот), наделяют сульфилимины свойствами ценных реагентов для органического синтеза.

С другой стороны, некоторые представители этого класса соединений обладают свойствами антиоксидантов полиолефинов [3], гербицидных бактерицидных и фармакологических препаратов [1] и могут найти широкое практическое применение, что также вызывает определенный интерес. Химию сульфилиминов по 1976 г. охватывают несколько обзорных работ [1, 4, 5], одна [1] из которых является исчерпывающей. Однако со времени опубликования этих работ накопилось много новых данных, требующих обобщения, что и явилось содержанием настоящего обзора.

II. ПРИРОДА СВЯЗИ $S^{IV}=N$ И СТРОЕНИЕ СУЛЬФИЛИМИНОВ

Единого мнения относительно характера связи $S^{IV}=N$ в сульфилиминах и в других иминосоединениях серы не существует, хотя этому вопросу уделено много внимания в работах [6—22]. Это обусловлено тем, что

связь $S^{IV}=N$ отличается от обычной двойной связи, так как для элементов третьего и последующих периодов периодической системы химических элементов и перекрывание p -АО энергетически маловыгодно. В то же время структурные характеристики определенно указывают на кратный характер этой связи, но с невысоким π -порядком, длиной, большей соответствующей суммы ковалентных радиусов, на высокую полярность и низкий потенциальный барьер внутреннего вращения, который не допускает появления диастереомерных соединений за счет затрудненного вращения вокруг связи $S^{IV}=N$. Лабильность связи $S^{IV}=N$ меняется в широком интервале в зависимости от характера заместителей у атомов серы и азота. Анализ этих факторов, а также анализ данных относительно природы связи $\bar{S}=N$ других элементоорганических соединений дали основания полагать об участии d -орбиталей атома серы в образовании связи $S^{IV}=N$ в сульфилиминах. Это положение включает в себя три основных взгляда на природу связи $S^{IV}=N$ в сульфилиминах, сложившихся в последние годы.

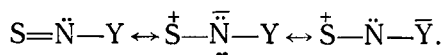
1. Связь $S^{IV}=N$ представляет собой обычную двойную связь, в которой вторая связь образуется в результате перекрывания p -орбиталей атома азота и соответствующих им по симметрии d -орбиталей атома серы.

2. Связь $S^{IV}=N$ представляет собой семиполярную, в которой σ -связь образована АО p -типа атомов серы и азота, а другая связь является ионной, стабилизированной за счет образования комплекса с переносом заряда с насыщенного электронами атома азота (группировки $=NR$) на атом серы с положительно заряженным остовом R_2S .

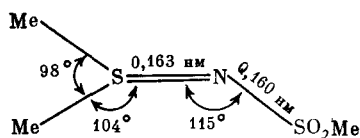
3. Связь $S^{IV}=N$ представляет собой двойную связь, в которой π -связь стабилизирована за счет взаимодействия p_π - (или n -) орбиталей атома азота с d_π -орбиталями атома серы или эффектом сверхсопряжения, возникающего в результате взаимодействия неподеленной электронной пары азота с электронами антисвязывающей σ -орбитали соседней $S-C$ -связи ($n_N-\sigma_s^*$ -взаимодействие).

Детальный анализ этих трех взглядов на природу связи $S^{IV}=N$ с привлечением квантовомеханических расчетов, структурных и спектральных данных не привел авторов [21] к однозначному выводу о природе связи $S^{IV}=N$ в сульфилиминах. Эти авторы констатируют, что молекулы сульфилиминов $R_2S=NY$ и изоэлектронные им соединения характеризуются подвижной π -электронной системой, включающей в качестве важного фактора и $3d$ -орбитали, заселенность которых увеличивается с ростом эффективной электроотрицательности заместителей при атоме S и уменьшается в присутствии π -электроноакцепторных групп у атома азота. Энергия стабилизации связи $S^{IV}=N$ за счет $d_\pi-p_\pi$ -сопряжения, как правило, невелика и меняется в той же последовательности свойств заместителей R и Y . В большей мере стабилизация осуществляется за счет электростатического взаимодействия разноименно заряженных центров — групп R_2S^+ и $\bar{N}Y$.

Исходя из этого авторы [21] предлагают описывать электронное строение связи $S=N$ в виде трех основных резонансных структур



Кристаллические и молекулярные структуры S,S -диметил- N -метансульфонилсульфилимина и некоторых N -аренсульфонилсульфилиминов, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа, приведены в литературе [6, 7, 13, 15, 21]. Характерной особенностью этих структур является то, что тетравалентный атом серы вместе с окружающими его валентными связями образует тригональную пирамиду, которая довольно устойчива к пирамидальной инверсии, что подтверждается также и тем, что сульфилимины с соответствующими заместителями могут существовать в энантиомерных формах, обусловленных хиральностью атома серы. Характерные длины связей и углы между связями приведены ниже для типичного представителя сульфилиминов S,S -диметил- N -метансульфонилсульфилимина



Две связи $C-S^{IV}$ в молекуле этого сульфимилина в кристаллическом состоянии отличаются разной длиной (0,180 нм и 0,178 нм), в то время как в растворах или в жидком состоянии эти связи почти одинаковы, что объясняется относительно невысоким ротационным барьером связи $S^{IV}=N$, о величине которого можно судить по данным расчетов гипотетической молекулы $H_2S=NH$ (9,60 ккал·моль⁻¹) [23]. Средняя длина связи $S^{IV}-C$ меньше, чем сумма соответствующих ковалентных радиусов (0,183 нм), что объясняется возможным взаимодействием групп Me с атомом серы по типу сверхсопряжения. Очень близки к указанным длины связей и валентные углы в молекулах других сульфимилинов (табл. 1). Сравнение физических параметров связи $\equiv N$ ($\equiv S, Se, Te$) сульфимилинов, селениминов [23] и теллуриминов [24] показало увеличение длины этой связи при переходе от серы к теллуру, что согласуется с увеличением ковалентных радиусов соответствующих элементов.

Таблица 1

Длины и валентные углы связи $S^{IV}=N$ сульфимилинов $RR'S=NR^2$

R	R'	R ²	Длины связи S=N, нм	Валентные углы (град)		Ссылки
				C-S ^{IV} -N	C-S ^{IV} -C	
Me	Me	2-NO ₂ C ₆ H ₄	0,1622	106,5 (100,9)*	99,5	[15]
(-CH ₂ -) ₃	—	4-NO ₂ C ₆ H ₄	0,1649	—	—	[20]
Me	Me	4-NO ₂ C ₆ H ₄	0,1651	—	—	[20]
Me	Me	MeSO ₂	0,1627	104,1	98,2	[13]
Me	Me	4-MeC ₆ H ₄ SO ₂	0,1636	102,2	98,4	[13]
Ph	Ph	4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂	0,1628	103,8	101	[21]
Me	Me	PhCO	0,1659	104,2 (99,5)	101	[6]
Me	Me	CCl ₃ CO	0,1667	104,7 (98,5)	99,9	[22]
Et	Et	CHCl ₂ CO	0,1633	103,8 (99,2)	99,3	[21]

* В скобках дана величина второго угла C-S^{IV}-N.

Частоты валентных колебаний связи $S^{IV}=N$ (симметричные и антисимметричные) по литературным данным [4, 17—19, 21] занимают широкую спектральную область от 750 до 1400 см⁻¹, что дает основания полагать о высокой поляризуемости π -системы связи $S^{IV}=N$. Естественно, что высокая поляризуемость связи обуславливает большую зависимость положения полос поглощения от характера группировок у атомов серы и азота, который оказывает также большое влияние и на полярность связи $S^{IV}=N$, которая в зависимости от этого характера меняется в широком интервале от 1,56 до 10,1 Д [25].

III. МЕТОДЫ СИНТЕЗА СУЛЬФИМИЛИНОВ

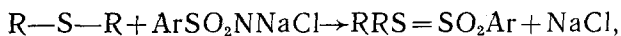
Все известные в настоящее время методы синтеза сульфимилинов базируются на применении в качестве исходных реагентов сульфидов и сульфоксидов, а также других соединений тетравалентной серы.

1. Синтез сульфимилинов из сульфидов

а) Окислительное иминирование сульфидов N-галогенсоединениями

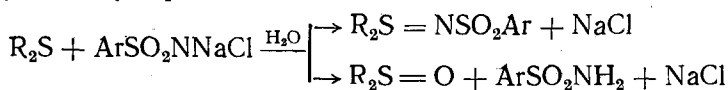
Превращения, сопровождающиеся окислением элемента и образованием иминогруппы, принято называть окислительным иминированием [26]. Реакция окислительного иминирования сульфидов впервые откры-

та Рейпером [2], который показал, что иприт (β, β' -дихлордиэтилсульфид), реагируя с натрийхлорамидом *n*-толуолсульфокислоты, образует физиологически недействительное вещество. В 1921 г. в работе [27] сообщалось, что продуктом реакции диэтилдисульфида с натрийхлорамидом *n*-толуолсульфокислоты является бесцветное кристаллическое вещество, строение которого установить этим авторам не удалось, и только в 1922 г. Манн и соавт. [28] показали, что взаимодействие дисульфидов с натрийхлорамидами сульфокислот приводит к образованию сульфилиминов.

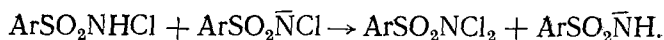
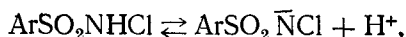
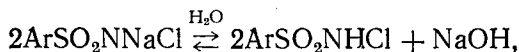


Однако не все сульфиды способны реагировать с натрийхлорамидами сульфокислот с образованием сульфилиминов. Еще в работах [28, 29] отмечалось, что увеличение количества атомов хлора в алкильных радикалах сульфидов снижает способность последних иминироваться натрийхлорамидами сульфокислот. Авторы [30] на примере реакции натрийхлорамида *n*-толуолсульфокислоты с *бис*-сульфидами $RS-X-SR$ ($X = Ph, -CH=CH-, -CH_2-, -CH_2-CH_2-$ и др.) показали, что электроноакцепторные группы как концевые, так и средние затрудняют процесс иминирования, а введенная в результате иминирования первого атома серы *n*-толуолсульфонилиминогруппа затрудняет иминирование второго атома серы. Поэтому *бис*-сульфилимины были получены только в случае *бис*-сульфидов, в которых атомы серы разделены тремя и более метиленовыми группами.

Более детально влияние характера группировок у атома серы на способность сульфидов иминироваться натрийхлорамидами сульфокислот изучено в работах [31—34]. Авторы этих работ установили, что в случае взаимодействия сульфидов с натрийхлорамидами сульфокислот в водных средах наряду с *N*-аренсульфонилсульфилиминами образуются соответствующие сульфоксиды.

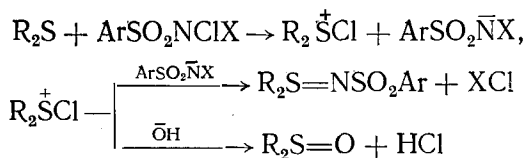


При этом соотношение сульфилиминов и сульфоксидов зависит от характера групп у атома серы в исходном сульфиде, pH реакционной среды, вида применяемого растворителя. По мнению авторов [31, 32] способность сульфидов иминироваться натрийхлорамидами сульфокислот обусловлена степенью электронной плотности на атоме серы, которая должна быть достаточной, чтобы атом серы мог вытеснить хлор-анион у атома азота *N*-хлорамида, т. е. эти авторы считают, что реакция иминирования сульфидов протекает по типу нуклеофильного замещения, а образование сульфоксидов обусловлено гидролизом сульфимидов. Позже пришли к выводу, что реакция иминирования сульфидов натрийхлорамидами сульфокислот является более сложной [35, 36]. По их мнению натрийхлорамид сульфокислоты в водно-спиртовой среде преобразуется в результате равновесной реакции в *N*-хлорсульфамид (быстро) и в *N,N*-дихлорсульфамид (медленно), которые являются довольно реакционноспособными электрофильными агентами

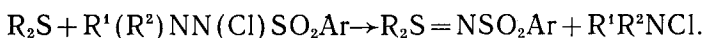


Образование *N*-хлорсульфамидов и *N,N*-дихлорсульфамидов из натрийхлорамидов сульфокислот отмечалось также и в других работах [37—39], а участие *N,N*-дихлорсульфамидов в этом процессе подтверждено их применением в качестве иминирующих агентов в реакции с сульфидами [40—43], что однако, часто сопровождается другими побочными процессами.

Реагируя с N-хлорсульфамидом или N,N-дихлорсульфамидом, сульфиды образуют хлорсульфониевый катион R_2S^+Cl , который, взаимодействуя с сульфонамид-анионом $ArSO_2\bar{N}X$ ($X=H, Cl$), образует сульфилимин, в то время как гидролиз хлорсульфониевого катиона приводит к образованию сульфоксида [35, 44, 45]



Такая трактовка механизма окислительного иминирования сульфидов натрийхлорамидами сульфокислот хорошо согласуется с влиянием на этот процесс различных факторов, а именно: pH среды, вида применяемого растворителя, характера групп у атома серы в исходном сульфиде. Низкий pH среды способствует превращению натрийхлорамида сульфокислоты в более активные N-хлор- и N,N-дихлорсульфамиды, однако снижает вероятность существования сульфонамиданиона. По данным авторов [45] в случае иминирования диалкил- и алкиларилсульфидов натрийхлорамидом *n*-толуолсульфокислоты pH 6 является наиболее оптимальным. Исходя из того факта, что растворы натрийхлорамидов сульфокислот имеют щелочной характер, добавление небольшого количества уксусной кислоты в реакционную среду повышает выход сульфилиминов [46—48]. В связи с плохой растворимостью натрийхлорамидов сульфокислот в органических растворителях в качестве реакционной среды для реакции иминирования сульфидов применяют водные растворы метанола, ацетона, диоксана, а также двухфазные среды, например вода — хлористый метилен, что естественно снижает выход сульфилиминов и способствует образованию сульфоксидов. Показано [49], что применение в качестве реакционной среды безводных органических растворителей, например хлористого метилена, а вместо натрийхлорамидов сульфокислот N-хлор-N (диалкиламино)арилсульфамидов, хорошо растворимых в этих растворителях, приводит к образованию только сульфилиминов с количественным выходом

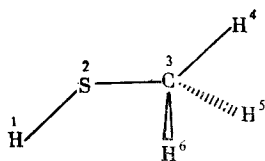


Увеличению выхода сульфилиминов в случае применения двухфазных реакционных сред, способствуют также катализаторы межфазового переноса [50, 51].

Восприимчивость атома серы в сульфиде к электрофильной атаке хлор-катиона находится в прямой зависимости от величины ее электронной плотности, которая обусловлена характером групп у атома серы. Электроноакцепторные группы у атома серы в сульфиде затрудняют процесс иминирования или делают его невозможным. В силу этого важным в теоретическом и синтетическом отношениях является поиск и разработка способов повышения электронной плотности на атоме серы в сульфидах. Анализ эффективных зарядов на атомах серы в молекуле метантиола и его карбанионе, полученных в результате квантовохимических расчетов методом CNDO/2 (табл. 2, 3), показывает [52], что одним из таких способов является создание α -С-анионного центра в молекуле сульфида.

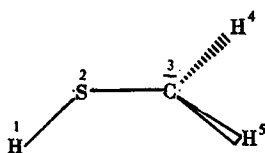
Снижение электронной плотности на атоме серы под влиянием электроноакцепторных групп в молекуле исходного сульфида должно компенсироваться в С-анионе за счет смещения электронного заряда с карбанионного центра.

В работе [53] показана принципиальная возможность арилсульфонилиминирования (диацилметил)арилсульфидов, содержащих наряду с электроноакцепторными группами подвижный α -Н-атом, однако образующиеся в этом случае сульфилимины претерпевают дальнейшие превращения в результате иминоидной таутомерии. Применение вместо

Порядок σ связи (P) и эффективные заряды на атомах (q) в молекуле метантиола [52]

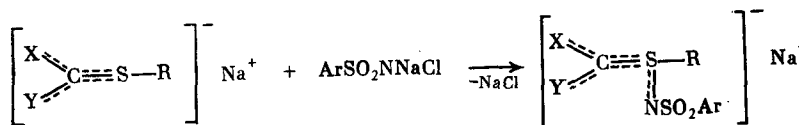
Номер атома	q	Связь	P
1	-0,011	1—2	0,685
2	-0,043	2—3	0,773
3	-0,059	3—4	0,664
4	0,043	3—5	0,665
5	0,035	3—6	0,665
6	0,035	—	—

Таблица 3

Порядок σ связи (P) и эффективные заряды на атомах (q) в карбанионе метантиола [52]

Номер атома	q	Связь	P
1	-0,140	1—2	0,675
2	-0,346	2—3	0,827
3	-0,357	3—4	0,661
4	-0,079	3—5	0,661
5	-0,079	—	—

таких сульфидов их натриевых солей способствует арилсульфонилиминированию этих соединений в анионной форме, а также стабилизации аниона, образующихся N-арилсульфонилсульфилиминов [52, 54—56].

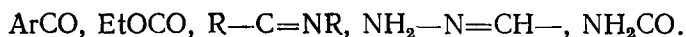


$\text{R} = 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{X} = \text{Y} = \text{PhCO}$,
 $\text{X} = \text{Y} = \text{MeCO}$, $\text{X} = \text{Y} = \text{CN}$, $\text{X} = \text{Y} = \text{EtOCO}$; $\text{X} = \text{MeCO}$, $\text{Y} = \text{EtOCO}$.

Другие N-хлорсоединения, такие, как хлорамины [57], N-хлорамиды карбоновых кислот [58], N-хлоруретан [59], N-хлорамидины [60], N-хлоргуанидины [61], N-хлормочевина и ее производные [62, 63] образуют с диалкил- и алкиларилсульфидами аминсульфониевые соли, превращающиеся под действием оснований в соответствующие сульфилимины.

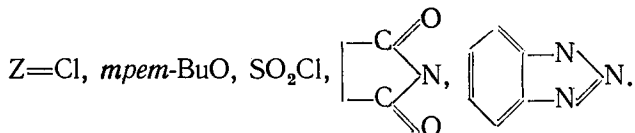
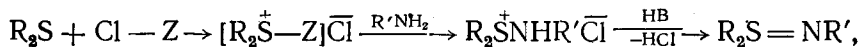


HB — основание; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Z} = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Hetar}, \text{AlkCO}$,



|

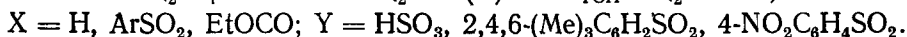
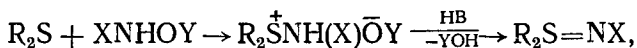
В качестве источников хлор-катиона применяют также хлор [64], трет-бутилгипохлорит [65—69], хлористый сульфурил [70], N-хлорсукцинимид [64, 71, 72] и другие гетероциклические N-хлорсоединения [64], которые при взаимодействии с сульфидами при низких температурах образуют хлорсульфониевые интермедиаты, превращаемые действием N-нуклеофилов в сульфилимины.



В качестве N-нуклеофилов используют алифатические, ароматические и гетероциклические амины, N-аминофталымид, цианамид, натрийамиды сульфоновых и карбоновых кислот

б) Окислительное иминирование сульфидов производными гидроксиламина

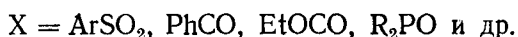
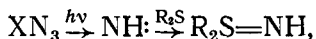
Окислительное иминирование сульфидов гидроксиламиносерной кислотой, впервые описанное в работах [73, 74], является частным случаем общей реакции иминирования сульфидов производными гидроксиламина и, в частности, N-арилсульфонил-O-*n*-нитрофенилсульфонилгидроксиламином [75], N-этоксикарбонил-O-*n*-нитрофенилсульфонилгидроксиламином [75], O-мезитилсульфонилгидроксиламином [76, 77].



Механизм этой реакции не исследовался, однако исходя из литературных данных [26] по окислительному иминированию третичных фосфинов гидроксиламиносерной кислотой, можно предложить два варианта механизма, один, включающий генерирование иона $\ddot{\text{N}}\text{H}^+$, и второй, более вероятный, включающий нуклеофильную атаку сульфида на электронодефицитный атом азота.

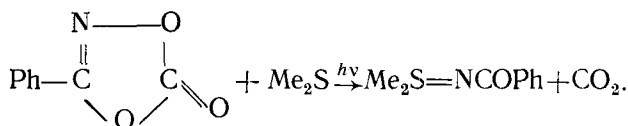
в) Взаимодействие сульфидов с нитренами

Сульфилимины образуются с хорошими или умеренными выходами в реакции сульфидов с нитренами, генерированными фотохимическим, термическим и химическим методами. Наиболее широкое распространение получил способ, включающий фотолиз различных органических азидов в присутствии избытка дисульфида.



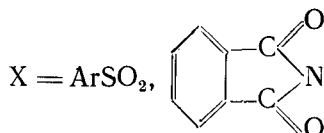
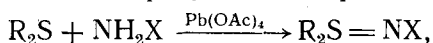
Реакция изучена в ряду аренсульфонил- [78] ацил- [79] алкоксикарбонил- [79] дифенилфосфонил- и диалкилфосфонилазидов [80]. Предполагается [81], что сульфиды реагируют скорее с синглетными, чем триплетными нитренами, так как присутствие в реакционной смеси веществ, вызывающих образование триплетных нитренов, ингибирует образование сульфилиминов. Низкие выходы сульфилиминов могут быть обусловлены их фотохимической нестабильностью. При этом в условиях фотолиза сульфилимины сами являются источниками нитренов, что отмечалось [79] в случае фотолиза S,S-диметил-N-этоксикарбонилсульфилимина. Источниками нитренов являются также некоторые нестабильные гетеро-

циклические соединения, фотолиз которых в присутствии сульфидов приводит к образованию сульфилиминов [82]

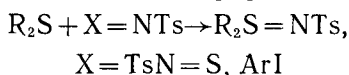


Основным недостатком метода синтеза сульфилиминов взаимодействием сульфидов с термически генерированными нитренами является термическая нестабильность образующихся сульфилиминов, что отмечалось в случае термолиза в присутствии сульфидов ацилазидов [83], алкоксикарбонилазидов [83, 84], арилсульфонилазидов [83, 85]. Показано [86], что в присутствии меди термолиз азидов, а следовательно, и взаимодействие нитренов с сульфидами протекает при более низкой температуре, что способствует повышению выхода сульфилиминов.

Химическое генерирование нитренов с целью получения сульфилиминов применяется реже. В литературе описан синтез лишь некоторых сульфилиминов, взаимодействием сульфидов с аренсульфамидами [87, 88] и N-аминофталимидом [1] в присутствии тетраацетата свинца

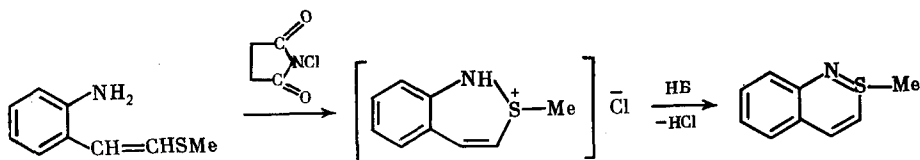


Не исключено, что образование сульфилиминов в реакции сульфидов с соединениями со связью $\text{E}=\text{N}$ ($\text{E}=\text{S}, \text{I}$), описанное в литературе [89, 90], также протекает через стадию генерирования нитренов



г) Окислительная циклизация аминосульфидов

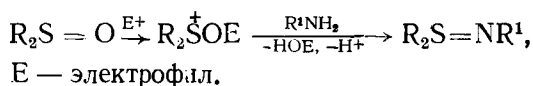
Ароматические амины, содержащие в орто-положении алкилтиогруппу при обработке N-хлорсукцинимидом образуют циклические аминосульфониевые соли, превращающиеся в присутствии оснований в циклические сульфилимины [91, 92]



2. Синтез сульфилиминов из сульфоксидов

а) Конденсация сульфоксидов с амидами и аминами в присутствии активирующих электрофильных реагентов

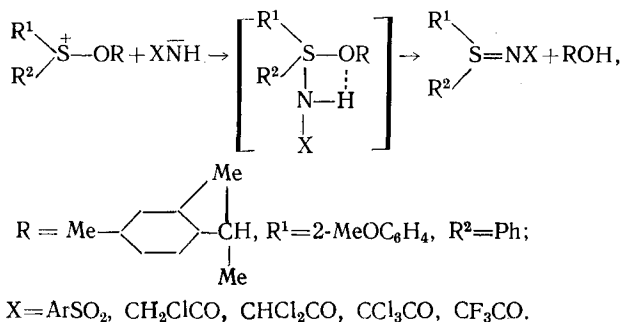
Этот метод заключается в генерировании активных сульфониевых солей в результате атаки электрофилом кислорода сульфоксида, который превращается в легко уходящую группу



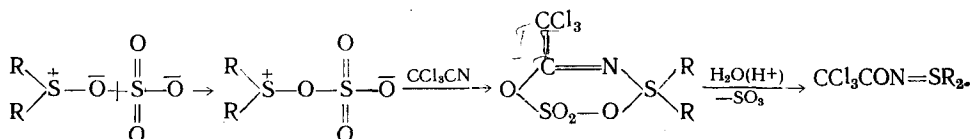
В качестве активирующих электрофилов применяют пятиокись фосфора [93], ангидрид трифторуксусной кислоты [93, 94], триоксид серы,

серную кислоту и трифторид бора [95]. В качестве N-нуклеофилов используют амиды сульфо- и карбоновых кислот, некоторые амины. Получен ряд сульфилиминов взаимодействием натрийамидов сульфо- и карбоновых кислот с алкоксисульфониевыми солями [68, 96].

Реакция является стереоспецифичной и протекает с сохранением конфигурации у атома серы, что по мнению авторов обусловлено образованием промежуточного четырехчленного циклического соединения, стабилизированного внутримолекулярной водородной связью.

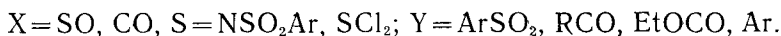
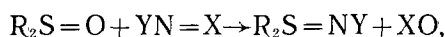


Сульфониевые соли, образующиеся в реакции сульфоксидов с триоксидом серы, реагируют с нитрилами с образованием сульфинилиминов [97]. Предполагаемый механизм этой реакции включает атаку электронодефицитного атома углерода нитрильной группы на один из атомов кислорода сульфониевой соли, что имеет место только в случае нитрилов, содержащих сильные электроноакцепторные группы

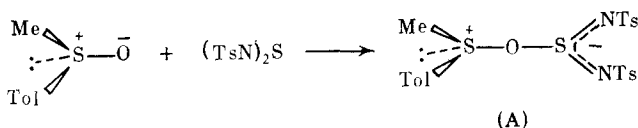


б) Конденсация сульфоксидов с N-замещенными амидами

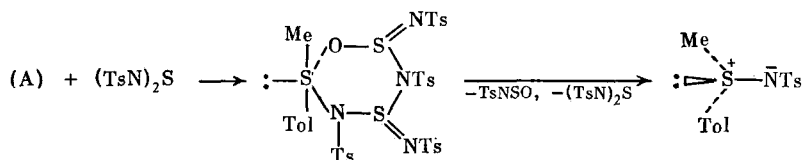
С некоторыми N-замещенными амидами, содержащими в качестве заместителей группы с полярными двойными связями, конденсация сульфоксидов протекает в отсутствие активирующих электрофильных реагентов [98—101].



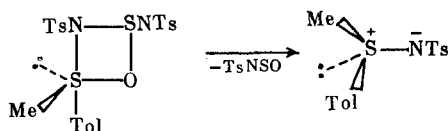
Механизм конденсации детально изучен на примере взаимодействия метил-(*n*-толил)сульфоксида с N,N'-бис-(*n*-толуолсульфонил)диимидом серы [102]. Он заключается в атаке электронодефицитным атомом полярной группы на кислород сульфоксида с образованием сульфониевой соли (A), дальнейшее превращение которой обусловлено природой растворителя.



В пиридине взаимодействие сульфониевой соли со второй молекулой диимиды серы приводит к образованию шестичленного переходного состояния, превращение которого в сульфилимин сопровождается инверсией конфигурации у хирального атома серы.

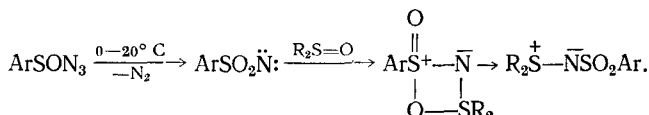


В бензоле реакция протекает через четырехчленное переходное состояние с сохранением конфигурации у атома серы.



в) Взаимодействие сульфоксидов с арилсульфинилазидами

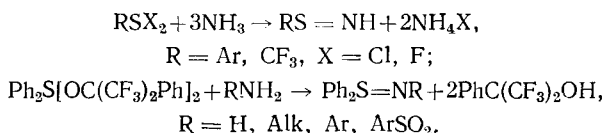
В отличие от арилсульфонилазидов, образующих с сульфоксидами N-арилсульфонилсульфоксимида [103], арилсульфинилазиды реагируют с сульфоксидами с образованием N-арилсульфонилсульфилиминов [104]. Предполагается, что промежуточно образующиеся арилсульфинилнитрены образуют с сульфоксидами нестабильные четырехчленные циклические соединения, превращающиеся в сульфилимин



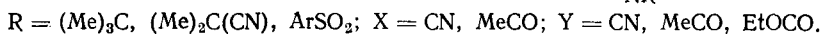
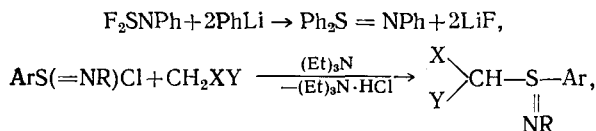
3. Использование других соединений тетравалентной серы в синтезе сульфилиминов

а) Нуклеофильное замещение у тетравалентного атома серы

Нуклеофильное замещение различных атомов и групп у тетравалентного атома серы с целью получения сульфилиминов используется в двух вариантах. Первый из них включает нуклеофильное замещение атомов галогена [105, 106] или алкоксигрупп [105, 107] с целью создания связи $\text{S}^{\text{IV}}=\text{N}$



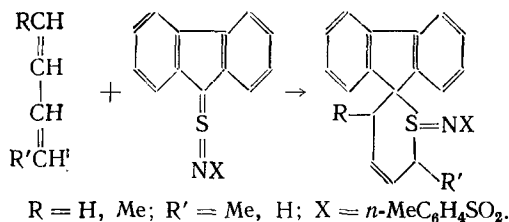
Второй вариант включает нуклеофильное замещение атомов галогена у тетравалентного атома серы с целью создания связи $\text{S}^{\text{IV}}-\text{C}$ [108, 109].



б) Взаимодействие тион-S-иминов с диеновыми углеводородами

Показано [110], что N-замещенные тион-S-имины, содержащие в качестве заместителей арилсульфонильные группы, могут выступать в роли активных диенофилов в реакции [4+2]-циклоприсоединения с сопряжен-

ными диеновыми углеводородами, с образованием сульфилиминов, содержащих атом серы в цикле.



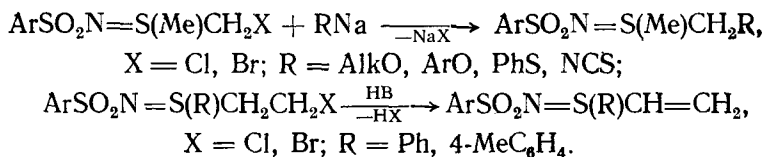
IV. РЕАКЦИИ СУЛЬФИЛИМИНОВ

По характеру изменения связи $\text{S}^{\text{IV}}=\text{N}$ все реакции с участием сульфилиминов можно разделить на три группы: а) реакции, протекающие без изменения связи $\text{S}^{\text{IV}}=\text{N}$; б) реакции, протекающие с превращением связи $\text{S}^{\text{IV}}=\text{N}$ в $\text{S}^{\text{II}}-\text{N}$ - или $\text{S}^{\text{IV}}-\text{N}$ -связи; в) реакции, протекающие с расщеплением связи $\text{S}^{\text{IV}}=\text{N}$.

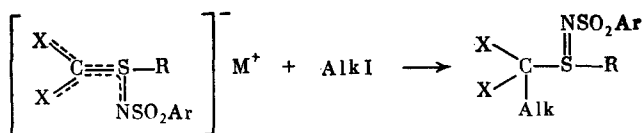
1. Реакции сульфилиминов, протекающие без изменения связи $\text{S}^{\text{IV}}=\text{N}$

а) Реакции модификации заместителей у атомов серы и азота

Направленная химическая модификация различных групп у атомов серы и азота в сульфилиминах широко используется в синтезе новых типов этих соединений. Особенно удобными в этом плане являются S-галогеналкилсульфилимины, которые в результате нуклеофильного замещения атомов галогена [111] или дегидрогалогенирования [112] легко можно превращать в новые типы сульфилиминов.

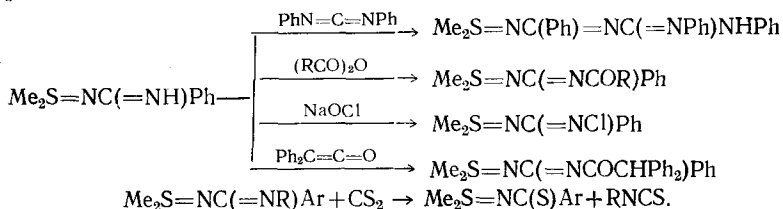


Замена металла в металлических солях N-арилсульфонилсульфилиминов на алкильные группы также приводит к новым типам сульфилиминов [52, 55, 56]



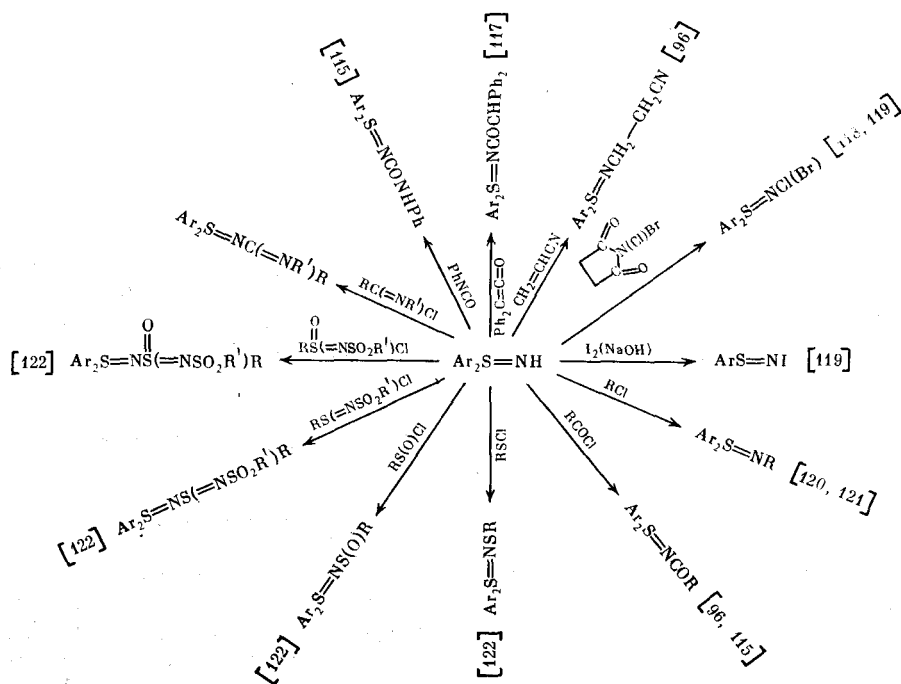
$\text{X} = \text{CN}, \text{MeCO}, \text{EtOCO}; \text{M} = \text{Na}, \text{Ag}; \text{R} = 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4.$

Примерами модификации групп у атома азота N-замещенных сульфилиминов являются реакции этих групп с различными реагентами, описанные в работах [60, 113, 114]



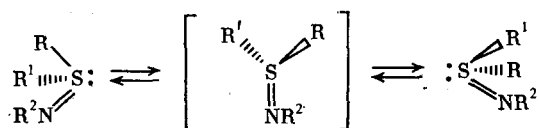
Для синтеза новых типов N-замещенных сульфилиминов очень часто используют незамещенные по атому азота сульфилимины, образующиеся в

результате кислотного расщепления связи $S^{IV}-N$ в N-арилсульфонил-сульфилиминах при их взаимодействии с 90%-ной серной кислотой [115—119].



б) Термическая рацемизация сульфилиминов

Сульфилимины с разными заместителями у атома серы могут существовать в энантиомерных формах, что обусловлено хиральностью атома серы. Взаимное превращение энантиомеров происходит при повышении температуры по механизму пирамидальной инверсии через плоское переходное состояние.



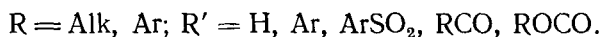
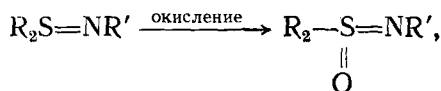
Кинетические исследования термической рацемизации оптически активных сульфилиминов $2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{S}(=\text{NR})\text{Ph}$ ($\text{R}=\text{PhSO}_2$, $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$, $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$, MeCO , PhCO , CF_3CO и др.), протекающей при 75°C в хлороформе, показали [123], что наряду с известными факторами, влияющими на скорость термической рацемизации (вид растворителя, стерический и др.), важную роль играет характер групп у атома азота. Сильные электроноакцепторные группы у атома азота понижают скорость термической рацемизации.

Так, например, скорость термической рацемизации N-тозилсульфилиминов в 15 раз ниже скорости термической рацемизации N-трифторметаноилсульфилиминов. По мнению авторов [123] это обусловлено тем, что сильные электроноакцепторные группы затрудняют $2p\text{-}3d$ -переходы при образовании $S^{IV}=\text{N}$ -связи в переходном состоянии, а также отталкивание свободных электронных пар, так как существенно уменьшают электронную плотность на атоме азота при пирамидальной геометрии сульфилиминов. Поэтому N-замещенные сульфилимины, содержащие в качестве заместителей слабые электроноакцепторные группы, принимают конфигурацию, близкую к плоской. Скорость пирамидальной инвер-

сии уменьшается с уменьшением частоты, поглощения валентных колебаний связи $S^{IV}=N$ в ИК-спектрах, что указывает на то, что увеличение биполярного характера связи $S^{IV}=N$ повышает барьер пирамидальной инверсии.

в) Окисление сульфилиминов

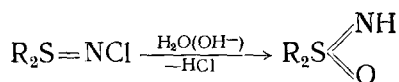
Сульфилимины, как правило, устойчивы к окислению и окисляются только в присутствии сильных окислителей с образованием сульфоксимидов.



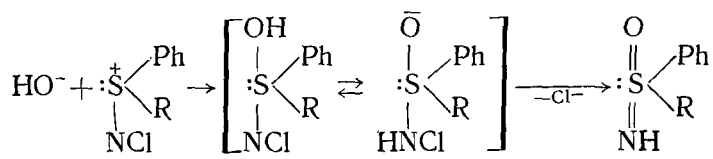
В качестве окислителей наиболее часто используют перманганат калия [96], гидроперекиси ароматических карбоновых кислот [115, 122], тетраокись рутения [124], перекись водорода в щелочной среде [125], гипохлорит натрия [126, 127]. При окислении в двухфазных средах применяют катализаторы межфазового переноса: Bu_4NX ($X = Cl, Br, ClO_4, HSO_4$), $PhCH_2N(Et)_3Cl$, $C_{12}H_{15}N(Me)_3Cl$ и др. [126, 127].

г) Щелочной гидролиз сульфилиминов

Гидролитическое расщепление сульфилиминов в присутствии минеральных кислот известно давно и хорошо изучено. Оно, как правило, приводит к соответствующим сульфоксидам и исходным N-нуклеофилам независимо от строения исходного сульфилимина. Гидролиз сульфилиминов в присутствии оснований изучен пока еще недостаточно. Состав и строение продуктов такого гидролиза часто обусловлен различными факторами и в первую очередь строением исходного сульфилимина. Сообщается [128], например, что щелочной гидролиз 1-(N-*n*-толуолсульфонил)тетрагидротиофенсульфилимина в спиртовой среде приводит к образованию 2-алкокситетрагидротиофена и *n*-толуолсульфамида. Щелочной гидролиз N-хлорсульфилиминов в водной среде приводит к образованию не замещенных по атому азота сульфоксимидов [118].



Реакция стереоспецифична и в случае оптически активных N-хлорсульфилиминов протекает с 98%-ным сохранением конфигурации у атома серы. Механизм гидролиза включает нуклеофильную атаку OH^- -группы на атом серы с образованием переходного состояния, стабилизирующегося за счет отщепления хлор-аниона.

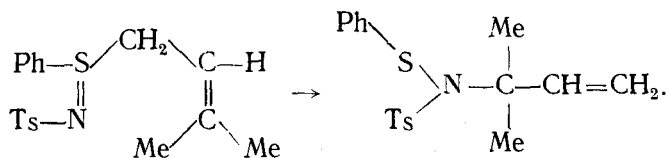


2. Реакции, протекающие с превращением связи $S^{IV}=N$ в $S^{II}-N$ - или $S^{IV}-N$ -связи

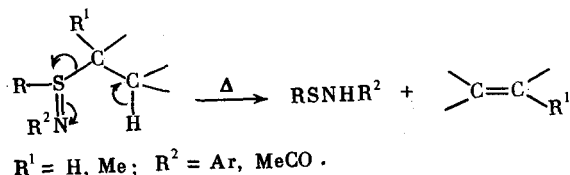
а) Перегруппировка сульфилиминов в сульфенамиды

N-Замещенные сульфилимины, содержащие у атома серы аллильную группу, легко подвергаются различным сигматропным перегруппировкам, поэтому во многих случаях их невозможно выделить. Одной из таких перегруппировок является [2, 3]-сигматропная перегруппировка, за-

ключающаяся в миграции аллильной группы от атома серы к атому азота с образованием N-замещенных сульфенамидов [129].

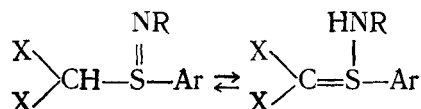


S-Алкилсульфилимины, содержащие β -H-атом при нагревании претерпевают перегруппировку типа Пуммерера, с образованием сульфенамидов и алкенов [69].



б) Образование S-аминосульфониевых илидов

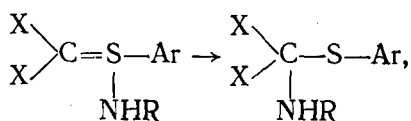
N-Замещенные сульфилимины, содержащие подвижный α -H-атом, могут претерпевать [1, 3]-сигматропную перегруппировку с образованием S-аминосульфониевых илидов



По существу перегруппировка представляет собой прототропный сдвиг в триаде C—S—N, т. е. имино-илидную таутомерию, и возможность существования той или иной формы обусловлена характером групп X и R.

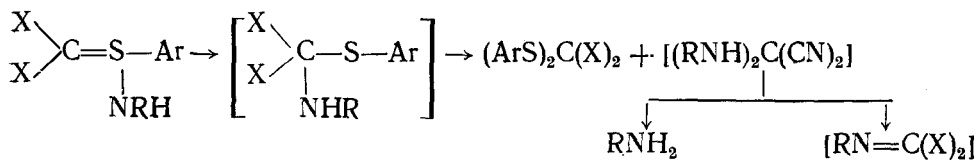
В соответствии с основными принципами кислотно-основного прототропного равновесия [130] таутомерное равновесие наблюдается в тех случаях, когда константы диссоциации обеих форм различаются не более, чем на 1—3 порядка. Если же различие между константами диссоциации велико, то равновесие практически полностью смещается в сторону той формы, константа диссоциации которой меньше. Если с этим критерием обратиться к триадной C—S—N имино-илидной таутомерии, имеющей место в ряду N-замещенных сульфилиминов с подвижным α -H-атомом, то станет ясно, что превращение иминной формы в илидную происходит только тогда, когда кислотность CH-формы (иминной) станет сравнимой либо превысит кислотность NH-формы (илидной). Для того, чтобы кислотность CH-формы могла стать равной или большей, чем кислотность NH-формы необходимо сильное электроакцепторное влияние групп X. Поэтому образование S-аминосульфониевых илидов наблюдалось [52, 53, 55, 56, 109], когда в качестве X вводились такие сильные электроакцепторные группы как PhCO, MeCO, CN, EtOCO и др. В случае если X представляет собой слабые электроакцепторные группы, например Ph [131], прототропное таутомерное равновесие смещается нацело в сторону слабोकислой иминной формы, т. е. [1,3]-сигматропной перегруппировки не наблюдается.

Стабильность S-аминосульфониевых илидов, образующихся в результате [1,3]-сигматропной перегруппировки сульфилиминов, обусловлена в большей степени характером групп R у атома азота. Отмечалась [109] относительно высокая стабильность S-арил-S-(третбутиламино)- и S-арил-S-(α -цианоизопропиламино)сульфонийметиличилов, в то время как S-арил-S-(арилсульфониламино)сульфонийметиличиловы [52, 53, 109] нестабильны и претерпевают дальнейшие превращения в результате миграции арилсульфамидогруппы к атому углерода.



$\text{X} = \text{PhCO}, \text{MeCO}; \text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4;$

$\text{R} = \text{PhSO}_2, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2;$

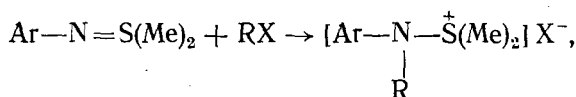


$\text{X} = \text{CN}, \text{EtOCO}; \text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4;$

$\text{R} = \text{PhSO}_2, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2.$

в) Образование аминосульфониевых солей

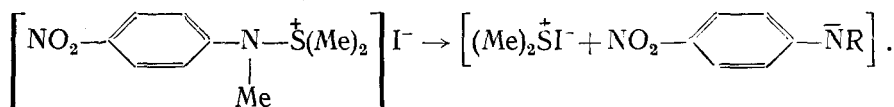
N-Арилсульфилимины образуют неустойчивые аминосульфониевые соли при взаимодействии с алкилирующими или ацилирующими агентами [132].



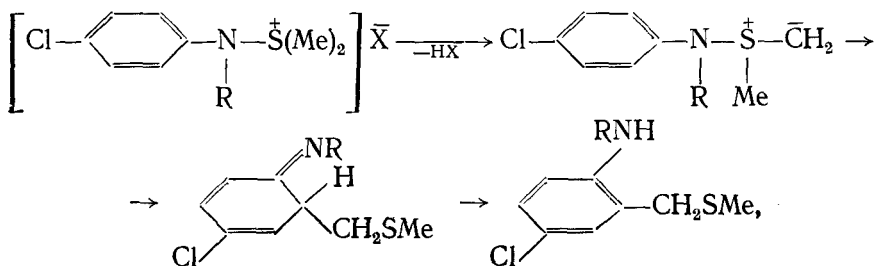
$\text{R} = \text{Me}, \text{X} = \text{I}; \text{R} = \text{EtOCO}, \text{X} = \text{Cl}; \text{R} = \text{MeCO}, \text{X} = \text{MeCOO}^-;$

$\text{Ar} = n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, n\text{-ClC}_6\text{H}_4.$

Дальнейшее превращение таких солей обусловлено характером заместителей бензольного ядра арильной группы и основностью X. В случае сильных электроноакцепторных заместителей (например, NO₂) и высокоосновных X⁻, имеет место атака X⁻ на положительнозаряженный атом серы с последующим разрывом связи S—N



В случае слабых электроноакцепторных или электронодонорных заместителей анион X⁻ отрывает протон от MeS-группы с образованием промежуточного илida с его последующей внутримолекулярной сигматропной перегруппировкой, приводящей к нестабильным производным циклогексана, превращающихся в более стабильные производные бензола

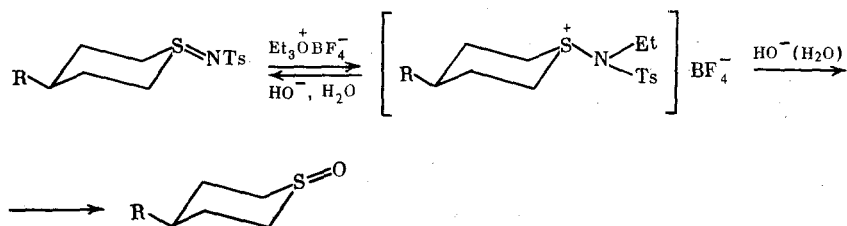


$\text{R} = \text{Me}, \text{X} = \text{I}; \text{R} = \text{MeCO}, \text{X} = \text{MeCOO}^-; \text{R} = \text{EtOCO}, \text{X} = \text{Cl}.$

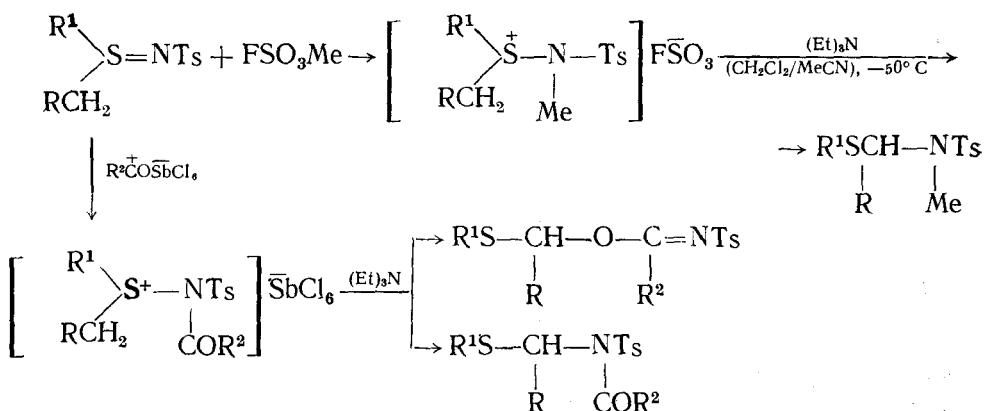
При замене одной из метильных групп у атома серы на этильную или пропильную группы, отрыв протона происходит только от MeS-группы, а при замене на бензильную группу, отрыв протона происходит только от бензильной группы, что коррелируется со снижением кислотности в ряду $\text{PhCH}_2\text{S} > \text{MeS} > \text{AlkCH}_2\text{S}$.

N-Арилсульфонилсульфилимины образуют аминосульфониевые соли при взаимодействии только с высокоактивными ацилирующими и алки-

лирующими агентами, такими, как оксониевые соли (например, $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ [129]), метиловый эфир фторсульфоновой кислоты [133], комплексы хлорангидридов карбоновых кислот с SbCl_5 [133]. Образующиеся в этом случае аминсульфониевые соли являются относительно устойчивыми и подвергаются дальнейшим превращениям лишь под действием минеральных или органических оснований



$\text{R} = \text{мет-Бу}$

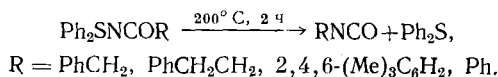


$\text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Et}; \text{R} = \text{Ph}, \text{R}^1 = \text{Et}, \text{R}^2 = \text{Me};$
 $\text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Ph}; \text{R} = \text{H}; \text{R}^1 = \text{Et}, \text{R}^2 = \text{Me}.$

3. Реакции, протекающие с полным расщеплением связи $\text{S}^{\text{IV}}=\text{N}$

а) Термолиз и фотолиз сульфилиминов

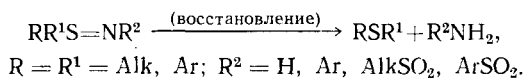
Состав и характер продуктов термического разложения сульфилиминов обусловлен, как правило, их строением и условиями термолиза. При этом процессы термодеструкции часто сопровождаются различными перегруппировками, что также способствует разнообразию продуктов термолиза. Так, например, термолиз N-ацил-S,S-дифенилсульфилиминов [134] сопровождается перегруппировкой типа Курциуса с образованием сульфидов и изоцианатов



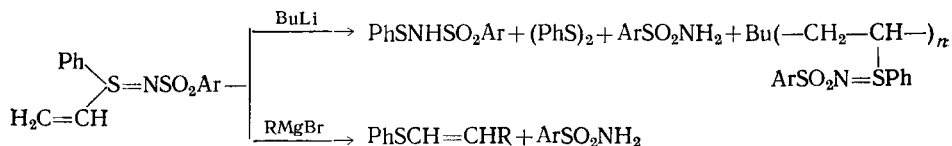
Термолиз N-n-толуолсульфонил-S,S-диметил- и дифенилсульфилиминов [135] при 300°C в токе азота сопровождается реакциями восстановления с образованием смеси продуктов, из которых выделены Me_2S , $(\text{MeS}-)_2$, $(\text{MeS}-)_2\text{CH}_2$, $4-\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$, PhMe , $(4-\text{MeC}_6\text{H}_4\text{S}-)_2$, $4-\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SSMe}$. Термолиз гетероциклических сульфилиминов часто сопровождается расширением цикла [136]. Первичными продуктами фотолиза сульфилиминов [137, 138], как правило, являются исходные сульфиды и нитрены, которые в зависимости от их строения и вида реакционной среды образуют различные вторичные продукты.

б) Восстановление сульфилиминов

Сульфилимины легко восстанавливаются различными восстановителями с образованием исходных сульфидов



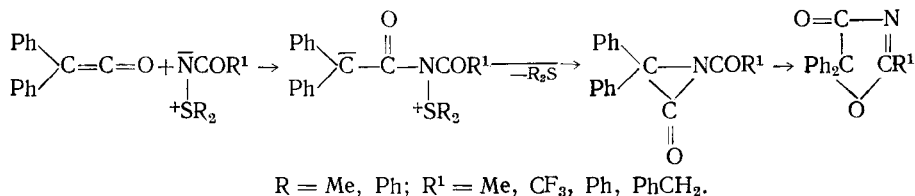
В качестве восстановителей используют пентасульфид фосфора [117], четыреххлористый титан с металлическим цинком [121], цистеин [139], иодистый натрий [140], алюмогидрид лития [141] и другие восстановители. Взаимодействие N-арилсульфонил-S-арил-S-винилсульфилиминов с литий- и магниорганическими соединениями сопровождается восстановлением этих сульфилиминов [142]



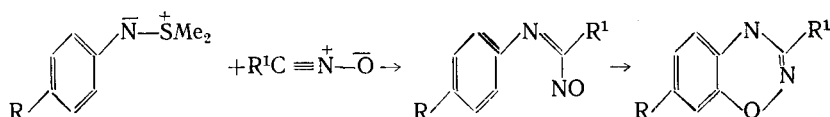
в) Реакции циклоприсоединения

Илидный характер связи $S^{IV}=N$ в сульфилиминах позволяет применять их в реакциях циклоприсоединения с соединениями, содержащими активные двойные или тройные связи, а также системы кумулированных и сопряженных двойных связей. В литературе [143] изучена реакция [4+2]-циклоприсоединения N-замещенных сульфилиминов с соединениями, содержащими активные $C=C$ -связи. Образующиеся в реакции аддукты расщепляются с образованием высокореакционных сульфениламинов $R-N=S$ ($R=PhCO, EtOCO, ArSO_2$). Аддукты реакции [2+2]-циклоприсоединения сульфилиминов с сероуглеродом [114, 132] расщепляются с образованием изотиоцианатов, сульфидов и серы. Некоторые реакции циклоприсоединения протекают с участием только атома азота и связанных с ним групп. Эти реакции применяются в синтезе гетероциклических соединений. Одной из таких реакций является взаимодействие N-ацилсульфилиминов с дифенилкетеном [144].

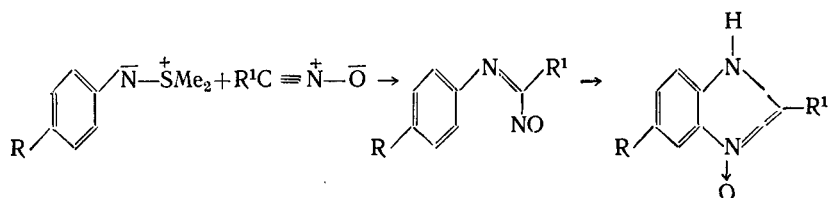
Первичным актом этой реакции является нуклеофильная атака атома азота сульфилимина на электронодефицитный атом углерода группы $C=O$ дифенилкетена с последующей циклизацией промежуточного биполярного соединения с образованием нестабильного производного этиленimina, превращающегося в более стабильное производное 1,3-оксазол-4-она.



Авторы статьи [145] сообщили, что продуктами реакции циклоприсоединения N-арилсульфилиминов с нитрилоксидами являются 1,2,4-бензоксадиазины

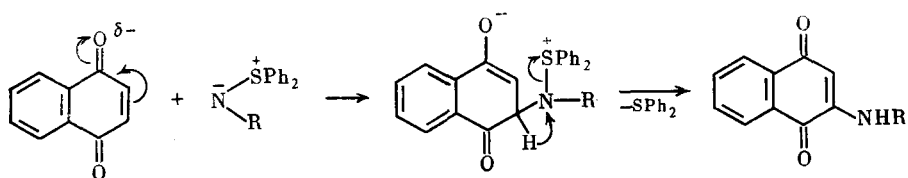


Однако по данным Шинсакю и соавт. [146] циклоприсоединение протекает с участием не кислородного атома, а атома азота оксинитрила с об-

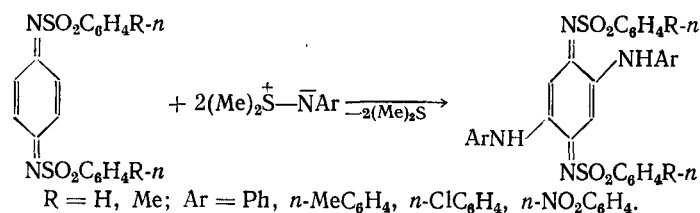


г) Присоединение к хиноидным системам

Высокая нуклеофильность азота в N-арилсульфилиминах позволяет их использовать в реакциях нуклеофильного присоединения к углеродным атомам полярной системы сопряженных связей хинонов [147] и хинониминов [148]. Предполагаемый механизм присоединения включает нуклеофильную атаку азота сульфилимина на крайний углеродный атом сопряженной системы связей с образованием неустойчивого бетаина, превращающегося в результате вытеснения протоном сульфониновой группы, в более стабильные производные хинонов или хинониминов.



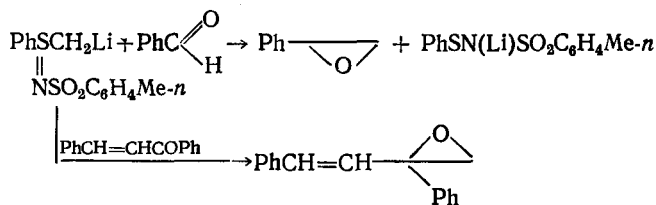
R = PhCH₂



д) Перенос алкилиденовых групп

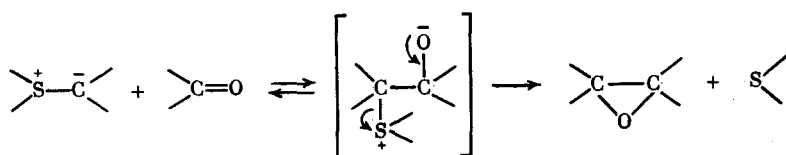
N-арилсульфонилсульфилиминов

Сильное электроноакцепторное влияние арилсульфонилиминогруппы увеличивает кислотность α-Н-атомов S-алкильных групп, что способствует их замещению на атом щелочного металла. Такие металлоорганические соединения используются в качестве нуклеофильных реагентов, переносящих алкилиденовые группы на электрофильную двойную связь (например C=O), с образованием трехчленного цикла [149]. Уходящей группой, отщепление которой приводит к образованию трехчленного цикла, является стабильный анион N-арилсульфонилсульфенамида, что также способствует протеканию этого процесса

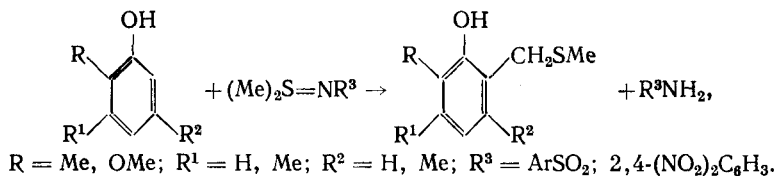


Реакция отличается высокой стереоселективностью и в случае применения других S-алкилсульфилиминов, образующиеся 1,2-дизамещенные оксираны имеют преимущественно *транс*-строение [150].

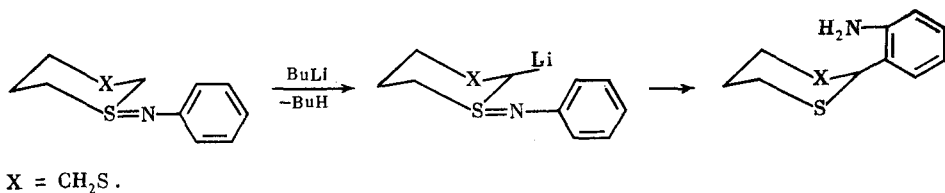
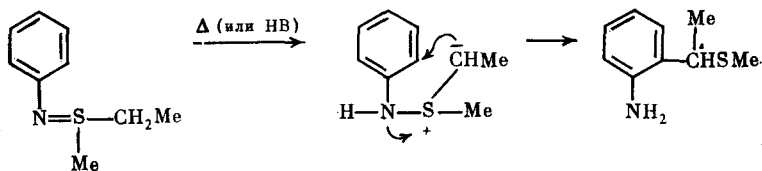
По аналогии с механизмом переноса алкилиденовой группы илидов серы на электрофильную двойную связь [139], механизм этой реакции включает образование промежуточного бетайна с последующей циклизацией путем прямого замещения у атома углерода.



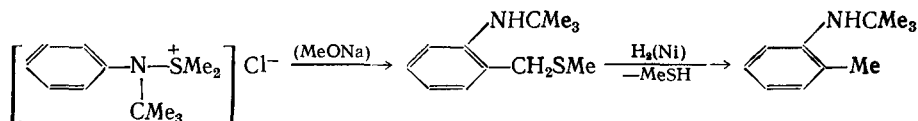
В литературе [151] сообщается об использовании S,S-диметилсульфилиминов для введения метилтиометиленовой группы в ароматическое ядро фенолов.



При нагревании [152], а также при обработке основаниями [153] или литийорганическими соединениями [154] некоторые N-арилсульфилимины претерпевают перегруппировку типа Соммле



Гассман и соавт. [155] использовали аналогичную перегруппировку аминосульфониевых солей для орто-алкилирования ариламинов



ЛИТЕРАТУРА

1. Gilchrist T. L., Moody J. C.//Chem. Rev. 1977. V. 77. № 3. P. 409.
2. Raper H. S. Report to British Chemical war Department. May 1917; C. A. 1922. V. 16. P. 28559.
3. Фойгт И.//Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972. 544 с.
4. Kucsmann A., Kapovits I.//Phosp. and Sulfur. 1977. V. 3. № 1. P. 9.
5. Naomichi F.//J. Jap. Chem. 1978. V. 32. № 5. P. 343.
6. Cameron A. F., Duncanson F. D., Morris D. G.//Acta crystallogr. B. 1976. V. 32. № 7. P. 1998.
7. Cameron A. F., Duncanson F. D., Morris D. G.//Ibid. 1976. V. 32. № 6. P. 1987.
8. Shinji T., Manabu S.//J. Org. Chem. 1979. V. 44. № 16. P. 2850.
9. Natay-Szabo G., Kucsmann A.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. № 5. P. 891.
10. Wallmeier H., Kutzelnigg W.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 11. P. 2804.

11. Егоров Ю. П., Заболотная Т. Г.//Теоретич. и эксперимен. химия. 1979. Т. 15. № 3. С. 265.
12. Claus P. K.//J. Org. Chem. 1979. V. 44. № 16. P. 2863.
13. Kalman A., Perkand L., Kucsmann A.//Acta Crystallogr. B. 1980. V. 36. № 6. P. 1440.
14. Vriese K., Vankoten G.//Rec. trav. Chim. 1980. V. 99. № 5. P. 145.
15. Cameron A. F., Freer A. A., Noltz A.//Acta crystallogr. B. 1981. V. 37. № 8. P. 1608.
16. Заболотная Т. Г., Егоров Ю. П., Левченко Е. С.//Докл. АН УССР. Сер. Б. 1981. № 2. С. 47.
17. Заболотная Т. Г., Егоров Ю. П., Левченко Е. С., Дубинина Т. Н.//Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 1. С. 36.
18. Yamamoto T., Kakimoto M., Maejime T., Okawara M.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1983. V. 56. № 4. P. 1249.
19. Furukawa N., Tanaka F., Kawai T.//Phosp. and Sulfur. 1983. V. 16. № 2. P. 167.
20. Shinji T., Shun-ichi M., Manabu S., Hiroshi M.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. № 19. P. 3556.
21. Егоров Ю. П.//Строение и спектроскопические свойства органических соединений со связью $\text{Э}=\text{N}$. Киев: Наук. думка, 1978. 251 с.
22. Егоров Ю. П., Пеньковский В. В., Болдескул И. Е.//Теорет. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. № 4. С. 465.
23. Mezey P., Kucsmann A., Theodorakopoulos G., Calzmadia G.//Theor. Chem. Acta. 1975. V. 38. P. 115.
24. Фурманов Н. Г., Герр Р. Г., Краснов В. П., Наддака В. И.//Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 5. С. 166.
25. Eliel E. L., Koskimies J., McPhail A. T., Swern D.//J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 2137.
26. Деркач Г. И., Жмурова И. Н., Кирсанов А. В. и др.//Фосфазосоединения. Киев: Наук. думка, 1965. 284 с.
27. Nicolet B. H., Willard I. D.//Science. 1921. V. 53. P. 217.
28. Mann F. G., Pope W. J.//J. Chem. Soc. 1922. V. 121. P. 1052.
29. Mann F. G., Pope W. J.//Ibid. 1922. V. 121 P. 594.
30. Leandri G., Spinelli D.//Ann. Chim. 1960. V. 50. № 2. P. 1616.
31. Kucsmann A., Kapovits J., Balla M.//Tetrahedron. 1962. V. 18. № 1. P. 75.
32. Kucsmann A., Kapovits J., Tanacs B.//Ibid. 1962. V. 18. № 1. P. 75.
33. Kucsmann A., Ruff F., Kapovits J.//Ibid. 1966. V. 25. № 5. P. 1578.
34. Kucsmann A., Ruff F., Solyom S., Szirtes T.//Acta Chim. Acad. Scient. Hung. 1968. V. 57. № 2. P. 505.
35. Ruff F., Kucsmann A.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1975. V. 2. P. 503.
36. Ruff F., Kucsmann A.//Phosph. and Sulfur. 1979. V. 6. № 1—2. P. 261.
37. Soper F. C.//J. Chem. Soc. 1924. P. 1899.
38. Morris J. C., Salasar J. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. N 6. P. 2036.
39. Huguchi T., Ikeda K., Hussain A.//J. Chem. Soc. B. 1967. № 5. P. 546.
40. Левченко Е. С., Кирсанов А. В.//Успехи химии фосфорорганических и сераорганических соединений/Под ред. А. В. Кирсанова. Киев: Наук. думка, 1969. № 1. С. 175.
41. Bobery F., Wentrup G. J., Puttins U.//Phosph. and Sulfur. 1979. V. 6. № 1—2. P. 39.
42. Кондратенко Н. В., Гаврилова Р. Я., Ягупольский Л. М.//Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. Я. 456.
43. Дроздова Т. И., Мирскова А. Н., Левковская Г. Г. и др.//Там же. 1989. Т. 25. С. 1466.
44. Benes J.//Czechoslov. Chem. Commun. 1963. V. 28. № 5. P. 1171.
45. Tsujihara K., Furukawa N., Oae K., Oae S.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1969. V. 42. № 9. P. 2631.
46. Tamura Y., Sumoto K., Ikeda M. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. № 13. P. 507.
47. Tamura Y., Nishikawa Y., Sumoto K. et al.//J. Org. Chem. 1977. V. 42. № 20. P. 3226.
48. Yamamoto T., Kakimoto M., Okawara M.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1979. V. 52. № 3. P. 841.
49. Yamamoto T., Yoshida D., Hojyo J., Terauchi H.//Ibid. 1984. V. 57. № 11. P. 3341.
50. Johnson C. R., Mori K., Nakanishi A.//J. Org. Chem. 1979. V. 44. № 13. P. 2065.
51. Yamamoto T., Yoshida D.//Org. Prep. and Proced. Int. 1988. V. 20. № 3. P. 271.
52. Коваль И. В., Панасенко Т. Г., Миняев Р. М., Панченко И. С.//Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. С. 325.
53. Коваль И. В., Андрущенко В. В., Кремлев М. М.//Там же. 1982. Т. 18. С. 841.
54. Коваль И. В., Тарасенко А. И., Панасенко Т. Г. и др. Тез. докл. VI Междунар. конф. по органическому синтезу. М., 1986. С. 67.
55. Коваль И. В., Панасенко Т. Г., Тарасенко А. И., Молчанова Н. Р.//Журн. орган. химии. 1989. Т. 25. С. 335.
56. Коваль И. В., Панасенко Т. Г.//Там же. 1989. Т. 25. С. 1677.
57. Gilchrist T. L., Harris C., Hawkins D. G., Moody C. J., Rees C. W.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1976. V. 1. P. 2166.
58. Shinji T., Shun-ichi M., Manabu S., Hirochi M.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 3556.
59. Yoshino H., Kawazoe Y., Taguchi T.//Synthesis. 1974. P. 713.
60. Fuchigami T., Keujiro O.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1977. V. 50. № 7. P. 1793.
61. Claus P. K., Rieder W., Vierhapper F. W., Willer R. L.//Tetrahedron Lett. 1976. P. 119.
62. Class R. S., Ducheck J. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 98. P. 965.
63. Fuchigami T., Nonaka T.//J. Org. Chem. 1981. V. 46. № 25. P. 5215.
64. Dawson A. D., Swern D.//Ibid. 1977. V. 42. № 4. P. 592.

65. Claus P. K., Rieder W., Vierhapper F. W.//Monatsch. Chem. 1978. V. 109. № 3. P. 609.
66. Edwards M., Gilchrist T. L., Harris J., Rees C. W.//J. Chem. Res. (H). 1979. P. 1687.
67. Ruff F., Szabo G., Vajda J. et al.//Tetrahedron. 1980. V. 36. № 11. P. 1631.
68. Oae S., Kikuchi K., Moriyama M., Furukawa N.//Chem. Lett. 1982. № 11. P. 1723.
69. Claus P. K., Silbernagel W. F., Franck W., Rieder W.//Monatsh. Chem. 1985. V. 116. № 6—7. P. 841.
70. Claus P. K., Rieder W., Hofbauer P.//Tetrahedron. 1975. V. 31. № 5. P. 505.
71. Hurst D. T.//Austral. J. Chem. 1983. V. 36. № 10. P. 2119.
72. Shimizu H., Matsuo K., Kataoka T., Hori M.//Chem. and Pharm. Bull. 1984. V. 32. № 11. P. 4360.
73. Appel R., Buchner W.//Chem. Ber. 1962. Bd. 95. S. 2220.
74. Appel R., Buchner W.//Liebigs Ann. Chem. 1968. Bd. 95. S. 68.
75. Okahara M., Swern D.//Tetrahedron Lett. 1969. P. 3301.
76. Tamura Y., Nishikawa Y., Mukaichisato S. K., Ikeda M.//J. Org. Chem. 1977. V. 44. № 10. P. 1684.
77. Tamura Y., Mukai O., Nishikawa Y., Ikeda M.//Ibid. 1979. V. 44. № 19. P. 3296.
78. Hayashi Y., Swern D.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 5205.
79. Torimoto N., Shingaki T., Nagai T.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. № 4. P. 1200.
80. Harger M. J. P. O., Westlake S.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1984. № 10. P. 2357.
81. Ando W., Ogino N., Nigita T.//Bull. Soc. Chem. Jap. 1971. V. 44. P. 2278.
82. Sauer J., Mayer K. K.//Tetrahedron Lett. 1968. P. 319.
83. Meth-Cohn O., Vuuren G.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. № 3. P. 190.
84. Meth-Cohn O., Vuuren G.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1986. № 2. P. 233.
85. Moss W. O., Bradbury R. H., Hales N. J., Callagher T.//Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. № 49. P. 6475.
86. Horak S. P.//Synthesis. 1979. № 8. P. 596.
87. Takshisa O., Kazuo M., Mitsuo O., Saluro K.//Ibid. 1971. V. 3. № 2. P. 96.
88. Tanweer C.//Pakistan J. Sci. and Ind. Res. 1975. V. 18. № 1—2. P. 1.
89. Kresze G., Schonberger N.//Liebigs Ann. Chem. 1975. S. 1721.
90. Yorinobu Y., Tamotsu Y., Makoto O.//Chem. Lett. 1975. № 4. P. 361.
91. Shimizu H., Matsuo K., Kataoka T., Hori M.//Chem. and Pharm. Bull. 1984. V. 32. № 11. P. 4360.
92. Haake M., Jost B.//Sci. Pharm. 1986. V. 54. № 3. P. 137.
93. Sharma A. K., Swern D.//Tetrahedron Lett. 1974. № 16. P. 1503.
94. Sharma A. K., Dawson A. D., Swern D.//J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 2758.
95. Varkey T. E., Whitfield G. F., Swern D.//Ibid. 1974. V. 39. P. 3365.
96. Moriyama M., Yoshimura T., Furukawa N. et al.//Tetrahedron. 1976. V. 32. № 24. P. 3003.
97. Бочкарева Н. Н., Труб Е. П.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 3. С. 699.
98. Gorwood D. C., Jones M. R., Cram D. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 93. P. 1925.
99. Yamagishi F. G., Rayner D. R., Zwicher E. T., Cram D. J.//Ibid. 1973. V. 95. P. 1916.
100. Tillet J. C.//Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 747.
101. Марковский Л. Н., Федюк Г. С., Левченко Е. С.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 286.
102. Cram D. J., Day J., Rayner D. R., Schritzt D. M., Duchamp D. J., Garwood D. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 7369.
103. Heintzelman R. W., Bailey R. B., Swern D.//J. Org. Chem. 1976. V. 96. № 25. P. 2207.
104. Maricich T. J., Hoffmann V. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 25. P. 7770.
105. Franz J. A., Martin J. C.//Ibid. 1975. V. 97. P. 583.
106. Morse S. D., Spreeve J. M.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. № 14. P. 560.
107. Martin J. C., Franz J. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 6137.
108. Smith W. C., Tullock C. W., Smith R. D., Engelhardt V. A.//Ibid. 1960. V. 82. P. 551.
109. Марковский Л. Н., Шермолович Ю. П., Васильев В. В. и др.//Журн. орган. химии. 1978. Т. 12. С. 1659.
110. Takao S., Shinichi M.//Chem. Lett. 1978. № 6. P. 591.
111. Марковский Л. Н., Васильев В. В., Шермолович Ю. П.//Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 845.
112. Annunziata R., Cinquini M., Colonna S., Cozzi F.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1981. № 12. P. 3118.
113. Yoshio T., Kanako S., Masanori S.//Heterocycles. 1977. V. 8. P. 109.
114. Hiroshi Y., Tsuyoshi O., Saburo I.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1977. V. 50. № 2. P. 3302.
115. Yoshimura T., Omata T., Furukawa N., Oae S.//J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 10. P. 1728.
116. Furukawa N., Oae S., Yoshimura T.//Synthesis. 1976. P. 30.
117. Still I. W. J., Turnbull K.//Ibid. 1978. P. 540.
118. Akasaka T., Yoshimura T., Furukawa N., Oae S.//Chem. Lett. 1978. № 4. P. 417.
119. Yoshimura T., Furukawa N., Akasaka T., Oae S.//Tetrahedron. 1977. V. 33. P. 1061.
120. Tamura Y., Matsushima H., Ikeda M., Sumoto K.//Ibid. 1976. V. 32. P. 431.
121. Drabowicz J., Lyzwa P., Mikolajczyk M.//Synthesis. 1981. № 11. P. 890.
122. Akutagawa K., Furukawa N., Oae S.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. V. 57. № 2. P. 518.
123. Moriyama M., Furukawa N., Numata T., Oae S.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1977. № 13. P. 1783.
124. Veale H. S., Levin J., Swern D.//Tetrahedron Lett. 1978. № 6. P. 503.
125. Johnson C. R., Kirchhoff R. A.//J. Org. Chem. 1979. V. 44. № 13. P. 2280.
126. Furukawa N., Akutagawa K., Yoshimura T., Oae S.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. № 40. P. 3889.

127. Akutagawa K., Furukawa N., Oae S.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. № 12. P. 2282.
128. Kobayashi H., Furukawa N., Aida T. et al.//Tetrahedron Lett. 1971. № 33. P. 3109.
129. Барто́н Д., Олли́с У. Д.//Общая органическая химия. М.: Химия, 1983. Т. 5. 720 с.
130. Мастрюкова Т. А., Кабачник М. И.//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1761.
131. Коваль И. В., Андрущенко В. В., Кремлев М. М., Тарасенко А. И.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 1286.
132. Claus P. K., Schwarz H. A., Rieder W., Vycudilik W.//Phosp. and Sulfur. 1976. V. 1. № 1. P. 11.
133. Vilamaier E., Huber M., Schütz J.//Liebigs Ann. Chem. 1980. № 7. S. 1055.
134. Furukawa N., Nishio T., Furukawa M., Oae S.//Chem. Lett. 1978. № 2. P. 209.
135. Atkins H. C., Lentz C. M.//J. Org. Chem. 1978. V. 43. № 4. P. 773.
136. Tamura Y., Bayomi S. M., Ikeda M., Kise M.//Chem. and Pharm. Bull. 1980. V. 28. № 5. P. 1597.
137. Furukawa N., Furukawa M., Nishio T., Oae S.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1977. № 2. P. 96.
138. Torimoto N., Shingaki T., Nagai T.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. № 4. P. 1200.
139. Guanti G., Dell'Erba C., Gaiani G.//Phosp. and Sulfur. 1976. V. 1. № 2—3. P. 179.
140. Young P. R., McMahon P.//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 4078.
141. Kim K. S., Jung I. B., Kim Y. H., Oae S.//Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. № 9. P. 1087.
142. Yamamoto T., Kakimoto M., Okawara M.//Ibid. 1977. № 19. P. 1659.
143. Meth-Cohn O., Van Vuuren G.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1986. № 2. P. 245.
144. Abou-Charbia M., Ketcha D. M., Zacharius D. E., Swern D.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 13. P. 2224.
145. Gilchrist T. L., Harris C. J., King F. D. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1976. P. 2161.
146. Shinsaku S., Tagashi S., Shafiro O.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. № 2. P. 563.
147. Tamura Y., Matsushima H., Ikeda M., Sumoto K.//Tetrahedron. 1976. V. 32. P. 431.
148. Безверхий Н. П., Протащук С. И.//Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 461.
149. Tamura Y., Matsushima H., Ikeda M., Sumoto K.//Synthesis. 1976. P. 35.
150. Tamura Y., Bayomi S. M., Sumoto K., Ikeda M.//Ibid. 1977. № 10. P. 693.
151. Yamamoto T., Okawara M.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. № 8. P. 2443.
152. Клаус П. К., Егер Э.//IX Международ. симп. по химии органических соединений серы: Тез. докл. Рига, 1980. С. 39.
153. Claus P., Rieder W.//Monatsh. 1972. V. 103. P. 1163.
154. Клаус П. К., Фройнд С., Фирханнер Ф. В.//IX Междунар. симпоз. по химии органических соединений серы: Тез. докл. Рига, 1980. С. 40.
155. Gassman P. G., Gruetzmacher G. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5487.

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского