

УДК 547.1—305.3'117.1

© 1990 г.

СУЛЬФЕНИЛАМИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Петров К. А., Руднев Г. В., Сорокин В. Д.

Систематизированы данные по синтезу сульфениламидов и родственных им соединений реакциями сульфенилхлоридов и хлоридов серы с аминами и амидами карбоновых кислот, хлораминов с меркаптанами, перамидированием сульфениламидов ацилированных по азоту, дисульфидов с аминами. Рассмотрены химические превращения сульфениламидов при действии на них галогеноводородных кислот, кислот и их производных с координационно ненасыщенными атомами, присоединение сульфениламидов по кратным связям к сероуглероду, изоцианатам, изотиоцианатам и к олефинам. Приведены данные по физическому состоянию сульфениламидов и область характеристических колебаний группы S—N.

Библиография — 190 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--------------------------|------|
| I. Введение | 1431 |
| II. Способы получения | 1431 |
| III. Физические свойства | 1437 |
| IV. Химические свойства | 1438 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Важнейшими производными сульфеновых кислот, содержащими в своем составе группу S—N, являются сульфениламиды. Известны алкил- и арилсульфениламиды, сульфениламиды, ацилированные по сере или азоту и сульфениламиды гипотетических сульфоксидовой — S(OH)₂ и тиосульфоксидовой кислот — S₂(OH)₂, а также N-сульфенилхлориды, имеющие в своем составе фрагменты S—N сульфениламидов и S—Cl сульфенилхлоридов. Легкость расщепления связи S—N различными реагентами позволяет использовать их в синтетической химии, в качестве переносчиков серы и азота при получении разнообразных сульфидов [1, 2], дисульфидов [3, 4], трисульфидов [5, 6], эфиров сульфеновых кислот [7] и др. соединений.

Сульфениламиды и их производные широко используются в качестве ускорителей процесса вулканизации каучука [8—20], в сельском хозяйстве как пестициды и фунгициды [21—29], для ослабления последствий лучевых поражений, в качестве радиопротекторов [30], инициаторов полимеризации [31] и даже в ракетной технике как самовоспламеняющееся топливо [32].

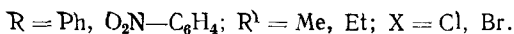
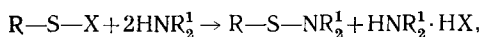
В настоящее время имеется большой материал по этому вопросу только в зарубежной печати [33—37] и нет обобщающих работ, за исключением одной [38], в которой частично использованы известные сведения.

II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

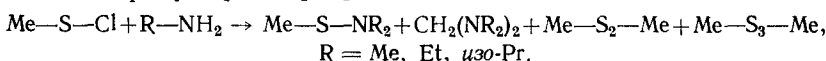
Получаются сульфениламиды и родственные им соединения аминированием сульфенилгалогенидов, эфиров сульфеновых кислот и хлоридов серы алкил-, ариламинами и амидами, также меркаптанов хлораминами, дисульфидов аминами, тиосульфонов и алкилсульфенилтиоцианатов аминами и прочими способами.

1. Аминирование сульфенилгалогенидов

Действием сульфенилхлоридов на избыток вторичных аминов в растворе хлороформа или четыреххлористого углерода при пониженной температуре Цинке впервые получил сульфениламида с хорошими выходами [33, 36, 39].

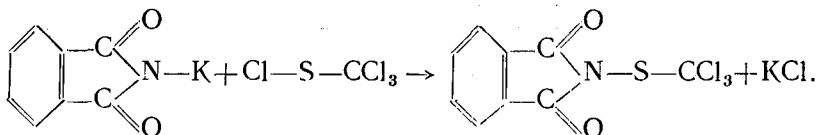


С целью экономии вторичных аминов в качестве акцептора HCl в дальнейшем использовался триэтиламин [40—42]. Эта реакция не всегда протекает гладко с образованием целевых веществ с хорошим выходом. Так, при взаимодействии метилсульфенилхлорида с избытком диалкиламина при 60°С были получены кроме сульфениламида, гемдиамины и метилди- и трисульфиды [43].

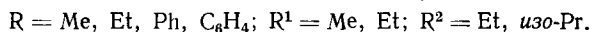
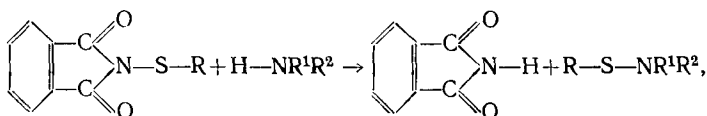


Аналогичным способом, с той лишь разницей, что реакция сульфенилхлорида с N-метиланилином проводилась в водном растворе щелочи, были получены N-метилалкансульфениланилиды. Выделяли целевые продукты экстрагированием и перегонкой, выход достигал 70—80% [44].

Этот способ целесообразно применять в том случае, если используются сульфенилхлориды с низким атомным составом «R» [45—47]. Таким способом при взаимодействии фталимида калия с сульфенилхлоридом получен с хорошим выходом N-ацилированный сульфениламид

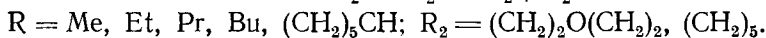
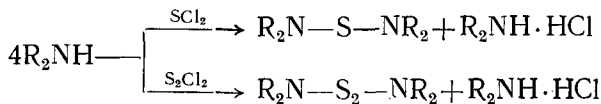


Ацилированные сульфениламида методом переаминирования превращаются в неацилированные сульфениламида [48—50]

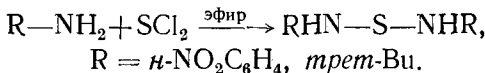


При использовании неполярных растворителей облегчается выделение целевых продуктов благодаря плохой растворимости в них фталимида.

Сульфениламида, обычно называемые тиобисаминами и дитиобисаминами или диаминосульфидами гипотетических сульфокислот и тиосульфокислот, получают взаимодействием дихлористой серы с вторичными алифатическими, ациклическими, алкилароматическими аминами в хлоррастворителях при низкой температуре или в водно-щелочном растворе с выходом около 90% [51—60].

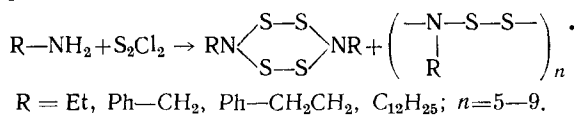


Реакцией первичных алифатических и ароматических аминов, в частности, третбутиламина и *n*-нитроанилина в эфире с дихлористой серой получены соответствующие тиобисамины с группой $HN-S$ [61, 62].

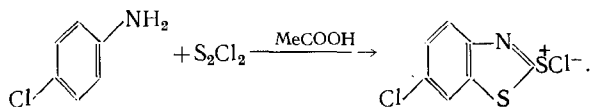


Имеются также данные, свидетельствующие о том, что первичные

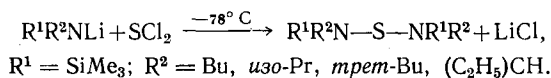
алифатические амины с моноклористой серой образуют тетратиодиаминны или полимерные дисульфиды с выходом 40—60% [63, 64].



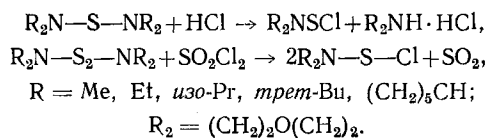
Первичные ароматические амины с моноклористой серой, как правило, образуют смесь продуктов, причем преобладающими являются соединения со связью C—S [65, 66]. Так, при кипячении *n*-хлоранилина и моноклористой серы в уксусной кислоте в течение 3 ч с выходом 93% были выделены желтые кристаллы 6-хлорбензо-1,2-тиазиний хлорида [67].



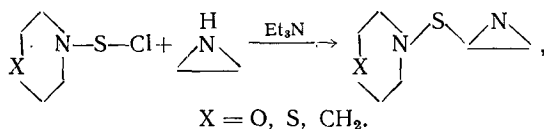
Тиобисамины получают с хорошими выходами и при действии на металлизированные вторичные амины дихлористой серой [68].



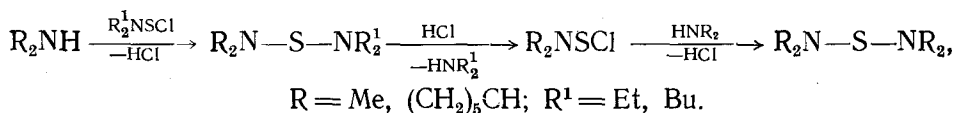
При расщеплении дитиобисаминов хлором или хлористым сульфурном, а тиобисаминов — хлористым водородом, получают чрезвычайно реакционные аминоклорсульфиды с фрагментом сульфениламидов и сульфенилхлоридов [69, 70].



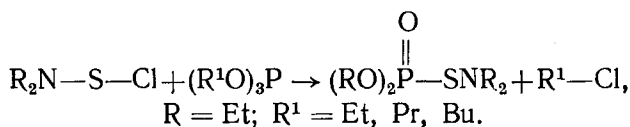
Аминоклорсульфиды применяются для получения тиобисаминов с разноименными аминогруппами. Например, действием аминоксульфенил хлорида на этиленмин в растворе четыреххлористого углерода в присутствии третичного амина при комнатной температуре получены несимметричные тиобисамины [71].



В то же время показано, что при действии на диэтиламинсульфенилхлорид диметиламином и на дибутиламинсульфенилхлорид дициклогексиламином были выделены только симметричные тиобисамины — бис-(диметиламино)сульфид и бис-(дициклогексиламино)сульфид с выходом 80%. Считают, что это происходит вследствие диспропорционирования первоначально образующегося несимметричного тиобисамина под влиянием хлористого водорода [72].

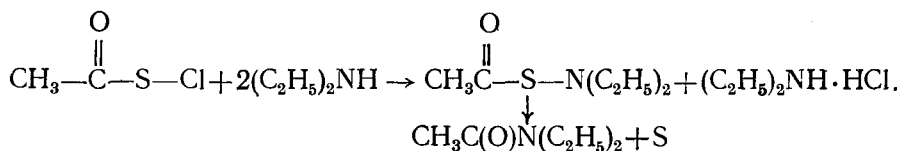


При взаимодействии аминоклорсульфидов с кислотными и средними фосфитами с хорошими выходами получают сульфениламиды, фосфорилированные по атому серы [73].



Выделение S-диалкиламинодиалкилтиофосфатов не представляет трудностей, так как единственным побочным продуктом реакции является легколетучий хлористый алкил.

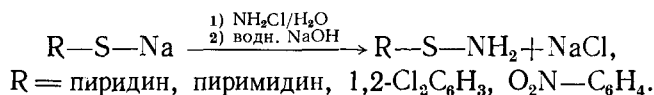
Реакцией ацилсульфенилхлорида и диэтиламина был получен неустойчивый ацилсульфениламид, который разлагается на серу и диэтилацетамид [74].



С пиперидином был получен аналогичный результат. Маслообразный сульфениламид, синтезированный из анилина при температуре 3—5° С, в течение 24 ч разложился на 50%, а в течение 3-х дней — полностью.

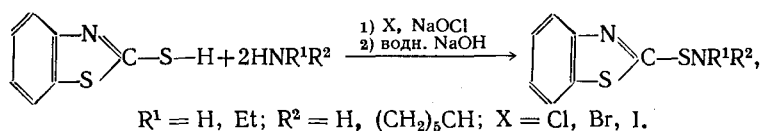
2. Аминирование меркаптанов хлораминами

Сульфениламиды с «голой» аминогруппой (—NH₂) получают реакцией меркаптидов с хлораммиаком, при этом выход сульфениламидов достигает 50% [75].



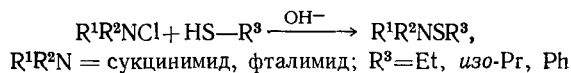
Реакция проводилась в водно-щелочном растворе. Сульфениламиды перекристаллизовывались из смеси петролейный эфир — изопропиловый спирт. Однако если использовать в качестве растворителя эфир, происходит образование дисульфида.

Сульфениламиды можно получать также реакцией ароматических меркаптанов, а именно меркаптобензтиазолов, аммиака, первичных и вторичных аминов с гипохлоридами, галогенами или феррицианидом калия в водном растворе [76—81].



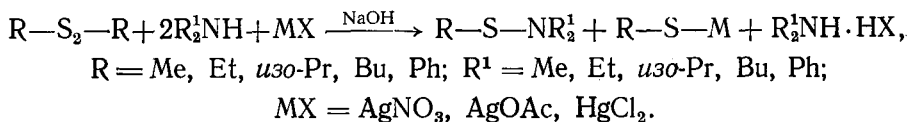
Этот способ аналогичен рассмотренным, так как меркаптан или амины реагируют с хлором или гипохлоритом с образованием сульфенилхлоридов и хлораминов, причем первый будет вступать во взаимодействие с аминами, а второй с меркаптидами.

Сульфениламиды, ацилированные по азоту, получают также реакцией N-хлорсукцинимидов и N-хлорфталимидов с меркаптанами с выходом до 70% [82].



3. Аминирование дисульфидов

Один из методов синтеза сульфениламидов основан на взаимодействии алкил- или арилдисульфидов с первичными или вторичными аминами в присутствии ацетата, нитрата серебра или хлорида ртути. Выход сульфениламидов при этом составляет 60—80% [83].

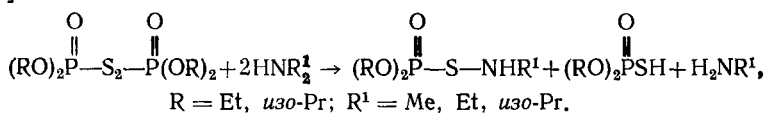


Полагают, что вначале, вследствие электрофильной атаки ионом метал-

ла образуется комплекс с дисульфидом, который в результате нуклеофильной атаки амином расщепляется с образованием сульфениламида. Реакцию проводят следующим образом: эквимольные количества дисульфида и соли металлов в метаноле или этилацетате обрабатывают избытком амина, образовавшийся осадок меркаптида удаляют фильтрацией, а сульфениламид выделяют из фильтрата обычным способом. Лучшие выходы целевых продуктов и легкость протекания этой реакции наблюдаются при использовании ароматических, нежели алифатических дисульфидов. Данный способ также пригоден для получения сульфениламидов с «NH₂» аминогруппой, если атакующий атом серы нуклеофил более электроакцепторный, чем 4-хлорфенил, в противном случае в качестве целевых продуктов выделяются диаренсульфениламиды (ArS)₂NH [83].

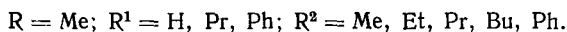
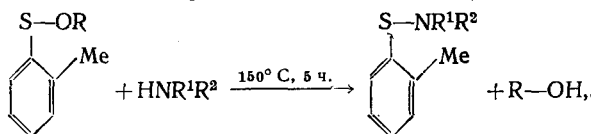
Этот метод обладает целым рядом преимуществ по сравнению с сульфенилгалогенидным. Во-первых, он не нуждается в получении менее устойчивых по сравнению с дисульфидами сульфенилгалогенидов, во-вторых, позволяет синтезировать сульфениламиды, содержащие реакционноспособные функциональные группы, такие, как гидроксил или двойная связь, реагирующие с сульфенилгалогенидами [45, 46].

При действии на дитиофосфаты первичных и вторичных аминов получаются с хорошими выходами сульфениламиды фосфорилированные по сере [84].



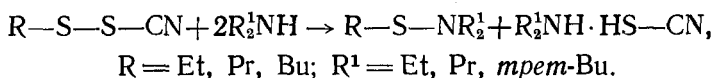
4. Аминирование аренсульфенатов, алкансульфенилтиоцианатов и тиосульфонов

Сульфениламиды получают с хорошими выходами и при аминировании первичными или вторичными аминами аренсульфената [85].

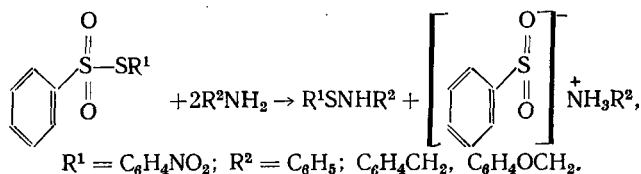


Этот способ имеет преимущества перед рассмотренным ранее, так как эфиры сульфеновых кислот более устойчивы по сравнению с сульфенилхлоридами.

Некоторые диалкилсульфениламиды получены взаимодействием алкансульфенилтиоцианатов с двукратным избытком вторичного амина в эфире [86, 87].



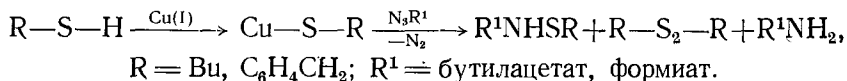
Возможность аминирования тиосульфонов аминами показана на примере аминирования 2-нитрофенилтиосульфената ароматическими аминами. В этом случае выделены соответствующие N-арен-2-нитробензолсульфениламиды с хорошим выходом [88].



В других случаях выделить соответствующие сульфениламиды из смеси тиосульфената и ароматического амина не удалось.

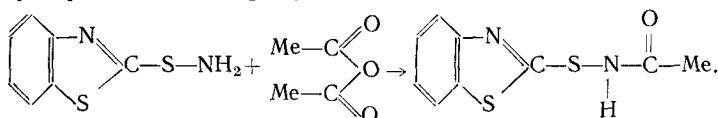
5. Прочие методы синтеза сульфениамидов

Один из них основан на аминировании триазидами меркаптидов. Таким способом при действии на *трет*-бутил- или бензилмеркаптаны бутилазидоацетатом или азидоформиатом в присутствии окислов меди или хлорной меди (I) получены соответствующие сульфениламиды с выходом 50% [89].



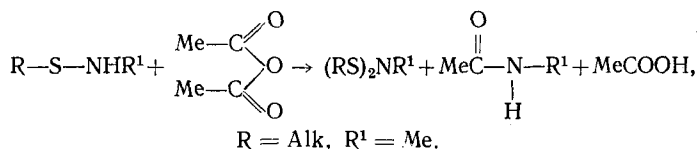
Предполагают [89], что механизм реакции заключается в координации образующегося нитрена по атому меди с последующим внедрением аминогруппы по связи $Cu-S$ и образованием сульфениламида, амина и дисульфида.

Следующий метод, основанный на ацилировании сульфениламидов с «голой» аминогруппой, используется для получения ацилированных бензотиазолосульфениламидов [90].

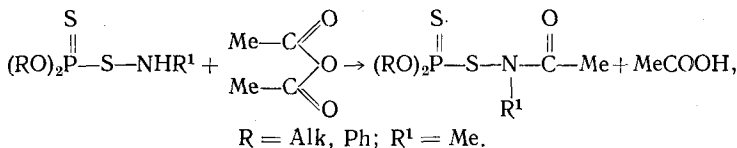


Реакцию проводят в присутствии ацетата натрия. При этом кроме ацилированного продукта образуется дисульфид. Целевой продукт перекристаллизовывали из эфира. Выход составил 30%.

Известно, что при ацилировании сульфениламидов происходит деструкция сульфениламида, что приводит к образованию бисульфениламида и соответствующего амида уксусной кислоты [91, 92].

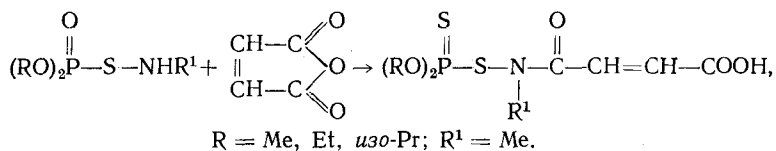


В то же время фосфорилированные сульфениламиды легко реагируют с уксусным ангидридом с образованием N-ацетилпроизводных сульфениламидов с выходом 72–95%.



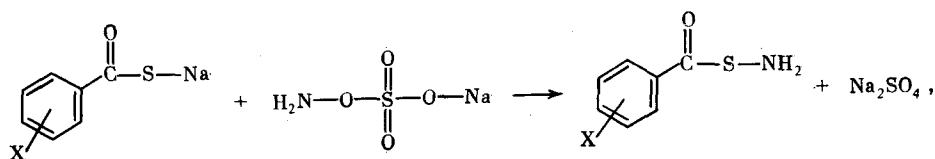
Реакция протекает при комнатной температуре в отсутствие растворителей за 30 мин, либо при осторожном нагревании исходных реагентов до 100°С в течение 2–3 мин.

Кроме того, в подобных условиях сульфениламиды ацилируются maleиновым ангидридом [93].



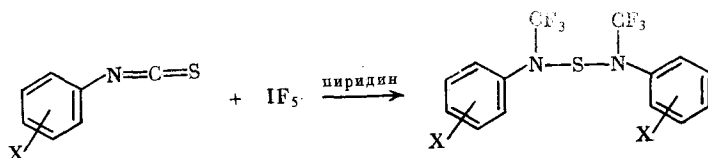
Одним из способов получения ацилированных по сере сульфениламидов является аминирование солей ароматических тиокислот *о*-сульфонатами гидроксиламина. Реакция проводится путем смешивания водного раствора натриевой соли *о*-сульфоната гидроксиламина и натриевой соли ароматической тиокислоты с последующей фильтрацией продукта и пе-

рекристаллизацией из эфира, хлористого метилена, хлороформа или четыреххлористого углерода. Выход составил около 90% [94].



$\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{Me}, \text{H}_2\text{NSCO}$.

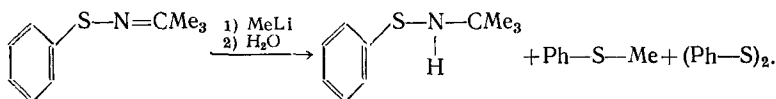
Определенный интерес представляет реакция пятифтористого иода с фенилтиоцианатами в хлористом метилене, приводящая к получению тио-бис-*N*(*n*-хлорфенил)-*N*(трифторметил)амин с выходом 94% [95].



$\text{X} = \text{Me}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Тиобисамин выделялся из реакционной смеси хроматографированием на колонке (элюент: пентан: хлористый метилен = 1:1).

Сульфениламы можно получать также присоединением металлоорганических соединений к *N*-алкиленденаренсульфенимидам, с последующим разложением образующихся продуктов водой. Таким способом был получен *S*-фенилсульфениламид. В качестве исходных соединений использовали *N*-*трет*-бутиламинофенилсульфенимид и метиллитий [96].



Реакция проводилась в эфире при температуре около 0° С, выход сульфениламида составил 78%.

II. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Сульфениламы и их производные представляют собой жидкости или кристаллические вещества с четко выраженной температурой плавления. В подавляющем большинстве они бесцветны, желтая окраска некоторых из них обусловлена примесями. Обладают неприятным запахом и хорошо растворяются в неполярных растворителях (бензол, хлороформ, хлористый метилен или гексан) [33—38, 69, 97—100]. Порядок связи S—N в простых метилированных моно- и дисульфениламидах значительно больше единицы. Например, в метилтиодиметилаmine Me_2NSMe и диметилтиометилаmine $\text{MeN}_2(\text{SMe})$ — 1,2 и 1,5 соответственно [101]. Длина связи S—N для насыщенных алифатических сульфениламидов составляет около 160 пм, для арилсульфениламидов — 155 пм, а для дитио-бис-аминов длина связи S—S приблизительно 195—205 пм. Валентный угол связи C—N—S зависит от природы соседних атомов и групп и составляет около 100° С [102—104].

На основании изучения температурной зависимости спектров ПМР ряда циклических и ациклических сульфениламидов предполагают, что инверсия у атома азота является стадией, определяющей скорость реакции только у производных азиридина [105, 106].

Барьеры вращения вокруг связи S—N в соединениях типа $\text{ArSN}(\text{SO}_2\text{Ph})\text{Pr}$ -*изо* равны 55—58 кДж/моль и обусловлены взаимодействием между свободными парами электронов, увеличенным порядком связи S—N и пространственными влияниями заместителей [107].

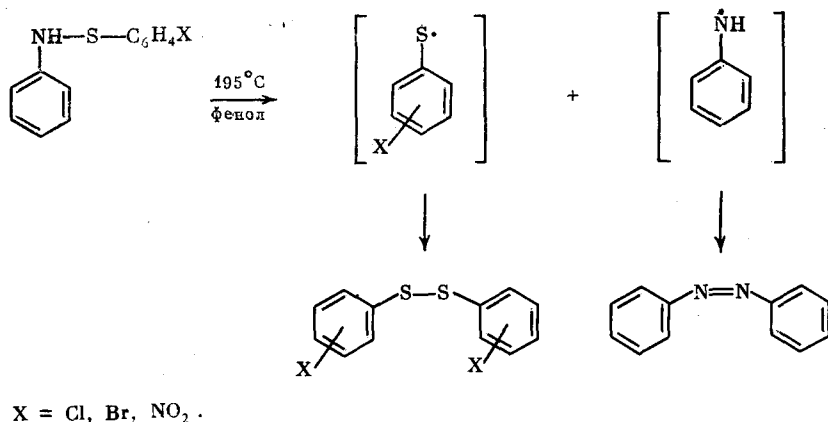
На основании рентгеноструктурного анализа установлено, что связи у атома азота лежат почти в одной плоскости, что обусловлено $p_\pi-d_\pi$ взаимодействием между sp^2 -гибридизированным атомом азота и электронодонорным атомом серы [108—110]. Валентные колебания S—N связи в ИК-спектре относятся к области частот $640\text{--}670\text{ см}^{-1}$ и $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ [55, 111].

III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

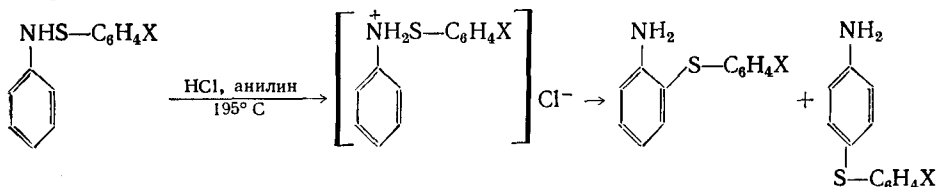
Сульфенилами́ды и родственные им соединения, содержащие связь S—N, являются реакционноспособными веществами. Для них характерны реакции, протекающие по ионному механизму, сопровождающиеся гетеролитическим разрывом связи S—N. Подавляющее число таких реакций по механизму относится к реакциям нуклеофильного замещения и электрофильного присоединения по кратным связям. Реакции, протекающие по радикальному механизму с гомолитическим разрывом связи S—N, не характерны для сульфениламидов. Они имеют место главным образом при вулканизации каучуков, где некоторые сульфениламиды используются в качестве ускорителей. Эти реакции изучены на единичных примерах.

1. Термическое разложение сульфениламидов

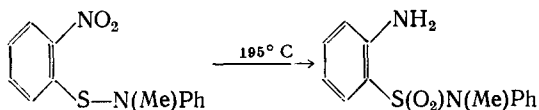
Несмотря на широкое использование сульфениламидов в качестве ускорителей вулканизации каучука, термическое разложение исследовалось главным образом на примере аренсульфениламидов [112—114]. Так, при нагревании сульфениламидов до 195°C происходит гомолиз связи S—N с образованием сульфенил- и аминорадикалов, которые в результате димеризации дают смесь дисульфида и гидразобензола, диспропорционирующего в азобензол [112].



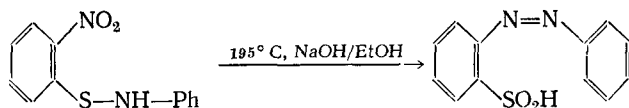
При наличии кислоты образуется смесь 2- и 4-аминофениларилсульфидов, за счет внутримолекулярной перегруппировки протонированной формы сульфениламида.



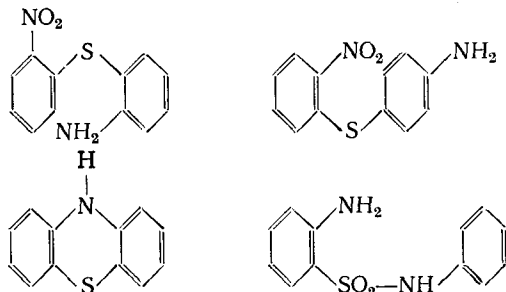
На ход реакции существенное влияние оказывает природа растворителя [113]. Так, при нагревании 2-нитробензолсульфениламида образуется 2-аминобензолсульфон-N-метиламид [115, 116].



В этанольном растворе гидроксида натрия 2-нитробензолсульфениланилид перегруппировывается в азосульфоновую кислоту [117].



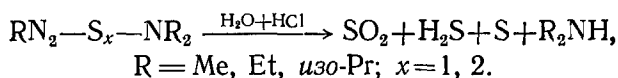
При нагревании 2-нитробензолсульфениланилида до 195° С в течение 15 ч в анилине были получены 2- и 4-аминодифенилсульфиды, фенотиазин и 2-аминобензолсульфениланилид [118].



Алкилсульфениламиды более устойчивые, чем арилсульфениламиды. Термическая стабильность понижается в случае наличия группы, способной оказывать анхимерное влияние на расщепление связи S—N (например, присутствие ацильной группы), а также при увеличении основности сульфениламида [38].

2. Гидролиз

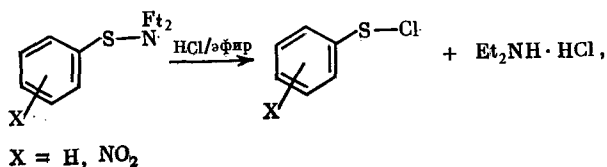
Данных о гидролизе сульфениламидов не имеется. Это объясняется, по-видимому, тем, что он приводит к сульфеновым кислотам, которые в подавляющих случаях неустойчивы [33, 119]. В то же время гидролиз тиобисамина и дитиобисамина разбавленной соляной кислотой изучался. При этом показано, что он приводит к двуокиси серы, сере, сероводороду и амину [120].



Считают, что гидролиз протекает через стадию образования хлоридов серы и, следовательно, он сводится к гидролизу последних. В водных и водно-щелочных растворах при охлаждении сульфениламы и родственные им соединения сравнительно устойчивы, что позволяет их получать из сульфенилхлоридов и аминов или хлораминов и меркаптидов в водно-щелочных растворах, а также выделять сульфениламы из комплексов действием водных щелочей [37, 121].

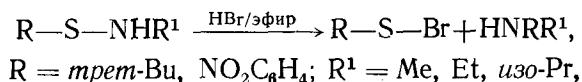
3. Реакции с галогеноводородными кислотами

Сульфениламы легко расщепляются галогеноводородными кислотами с образованием с хорошим выходом сульфенилгалогенидов [122—133]. Лучшие результаты достигаются, если в эфирный раствор сульфениламида пропускают хлористый водород [122, 130].

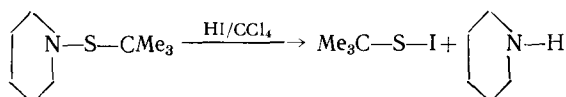


Таким способом был получен сульфенилхлорид при использовании о-нитробензолсульфениламида. Более низкие выходы сульфенилгалогени-

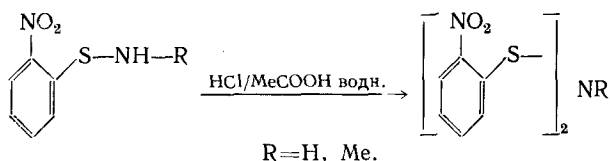
нидов наблюдаются, если сульфениламиды обрабатывают бромистым водородом или иодистым водородом [127, 131]. Например, при действии на сульфениламид бромистого водорода в эфире при температуре около 0° С был получен соответствующий сульфенилбромид [127],



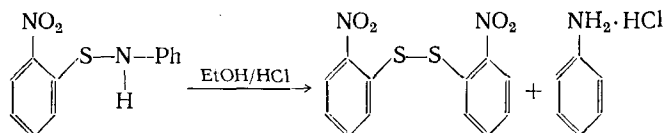
а при обработке раствора N-третбутилтиопиперидина в четыреххлористом углероде водным HI был получен соответствующий *трет*-бутилсульфенилиодид и пиперидин [131].



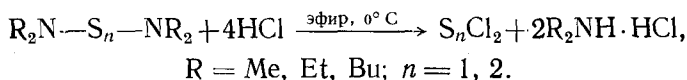
Сульфениламиды с худшими выходами сульфенилхлоридов расщепляются концентрированной соляной кислотой [40, 134–136]. Отмечено также, что, если образующийся сульфенилхлорид не стабилен, получается дисульфид, а при нагревании сульфениламида с разбавленной соляной или уксусной кислотой образуются сульфенилимиды [136].



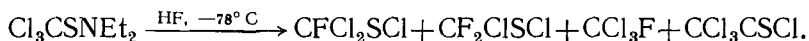
При кипячении сульфениламида в спирте или в разбавленной соляной кислоте образуется только дисульфид и гидрохлорид анилина [134, 137–139].



Тио- и дитиобисамины при действии безводного хлористого водорода подобно сульфениламидам расщепляются по связи S—N с образованием хлоридов серы и соли аминов [70, 120].



Изучались также реакции сульфениламидов с безводным HF, с целью получения нового класса соединений сульфенилфторидов RSF [140]. Однако при действии HF на трихлорметилсульфендиэтиламид, из реакционной смеси были выделены дихлорфторметилсульфенилхлорид CFCl_2SCl , дифторхлорметилсульфенилхлорид CF_2ClSCl и продукты расщепления S—C-связи — трихлорфторметан и трихлорметилсульфенилхлорид.



Образование сульфенилхлоридов в этой реакции, очевидно, связано с тем, что первоначально происходит замещение атома хлора при углероде и выделяющийся при этом хлористый водород расщепляет связь S—N в молекуле сульфениламида, что и приводит к образованию сульфенилхлоридов. Для предотвращения этой реакции использовали трифторметилсульфендиэтиламид. В этом случае расщепление связи S—N наблюдалось только при нагревании до 90° С.

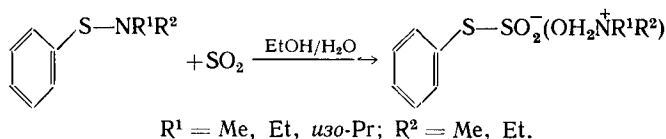
При изучении масс-спектров смеси был обнаружен ион с массовым числом 158, соответствующий CF_3SF_3 . Таким образом, во всех случаях

действие на сульфениламы безводного HF не привело к синтезу сульфенилфторидов.

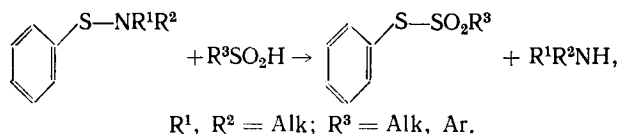
Свойство сульфениламов легко расщепляться по связи S—N при действии галогеноводородных кислот используется для снятия сульфеновой защиты аминогруппы в аминокислотах при синтезе пептидов [128, 129, 141–143] и некоторых сульфенилгалогенидов [122, 126, 127, 130].

4. Реакции с сернистой кислотой, сульфоновыми кислотами, диалкилфосфитами и моноалкилфосфинитами

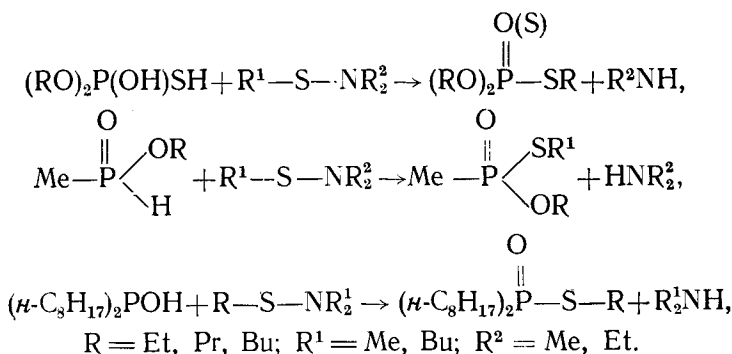
Сульфениламы при обработке их в водно-спиртовом растворе в течение 1 ч при температуре 60°С диоксидом серы легко вступают в реакцию с образованием с хорошим выходом до 70% солей Бунте [144].



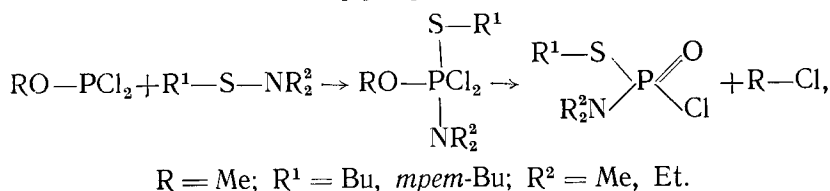
Аналогично, и в тех же условиях, взаимодействуют сульфениламы с сульфоновыми кислотами. В этом случае получаются тиоловые эфиры сульфоновых кислот [29, 145].



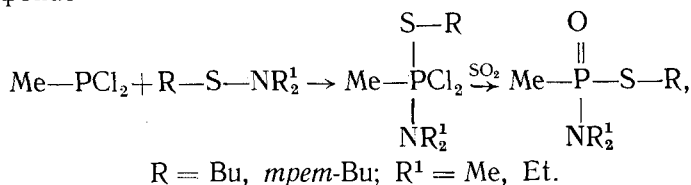
Сульфениламы реагируют с диалкилфосфитами, тиофосфитами, моноэфирами фосфинистых кислот и диалкилфосфиноксидами с образованием тиолфосфатов, тиолфосфонатов и тиолфосфинатов с выходами 75–95% [146].



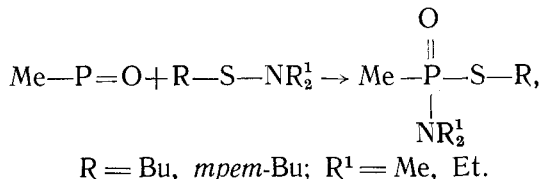
Сульфениламы аналогично реагируют с хлорангидридами фосфонистой, фосфористой кислот и ангидридами фосфонистой кислоты. Например, при взаимодействии алкилдихлорфосфита с сульфениламом получается амидо-S-алкилхлорфосфат



С метилдихлорфосфином сульфениламид образует фосфоран, который действием сернистого газа превращается в S-алкилдиалкиламидо-

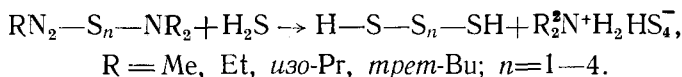


С ангидридами метилфосфонистой кислоты дает также как и с дихлорангидридом S-алкилдиалкиламидометилфосфонат

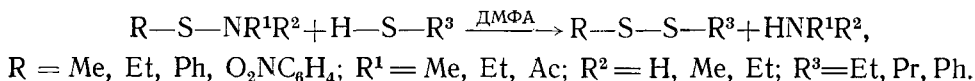


5. Реакции с сероводородом и меркаптанами

Тио- и дитиобисамины сравнительно легко реагируют с сероводородом с образованием в первом случае трисульфидов, а во втором — полисульфидов [122].



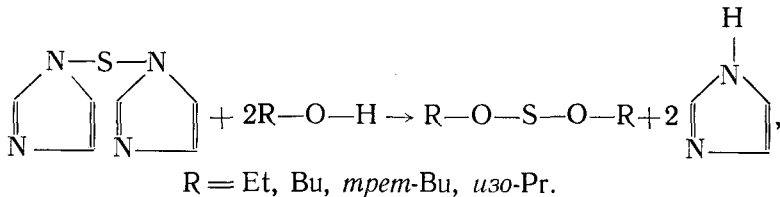
Арил- и алкилсульфенилами́ды, а также сульфенила́миды ацилированные по азоту — первые легче, а вторые труднее — реагируют с меркаптанами с образованием дисульфидов и аминов. Так, арилсульфениламид при комнатной температуре или при охлаждении расщепляется меркаптанами в растворе диметилформамида, гексана или пиридина и при этом с хорошим выходом получаются дисульфиды и амины [129].



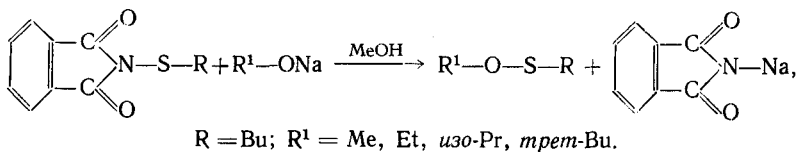
Этот способ также используется при снятии сульфенамидной защиты при синтезе пептидов.

6. Реакции со спиртами

Сульфениламиды, в частности имидозолилсульфид, реагирует со спиртами в пентане при низкой температуре с образованием эфиров сульфоксиловой кислоты [147, 148].

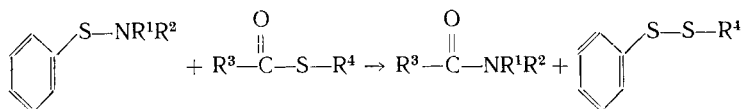


Сульфениламиды, ацилированные по азоту, реагируют с алкоholesами в метаноле при 40–50°С с образованием эфиров сульфеновых кислот с выходом 50–70% [149].



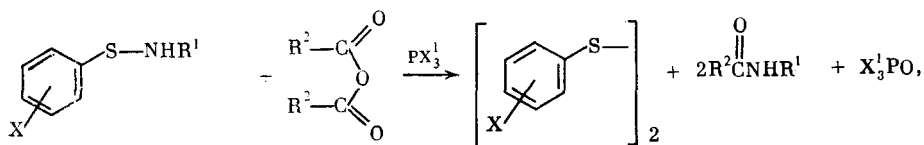
7. Реакции с карбоновыми кислотами и их производными

Сульфенилами́ды являются хорошими амидирующими реагентами тиоловых эфиров карбоновых кислот, ангидридов и хлорангидридов карбоновых кислот. Реакция протекает в мягких условиях в присутствии трехвалентных соединений фосфора, выход амидов иногда достигает 95% [150–153].



$\text{R}^1 = \text{Me, Et, Bu, Pr}$; $\text{R}^2 = \text{Me, Et, Bu, } i\text{-iso-Pr}$; $\text{R}^3 = \text{Me, Et, Bu, Ph}$; $\text{R}^4 = \text{Ph, O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$.

В случае амидирования ангидридов карбоновых кислот используют две ацильные группы, причем соединения трехвалентного фосфора, являясь катализатором, одновременно выполняют роль акцептора кислорода [153].

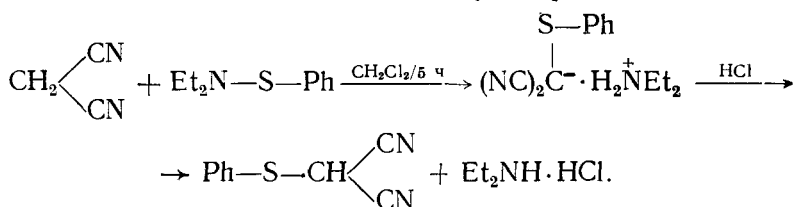


$\text{R}^1 = \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{Me, Et, Ph}$; $\text{X} = \text{H, NO}_2$; $\text{X}^1 = \text{Ph, OEt}$.

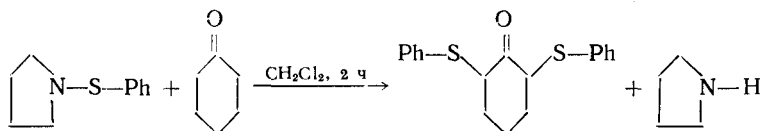
Активирующий эффект катализатора объясняется его атакой по атому серы сульфениламида, которая завершается образованием активной соли фосфония. Таким образом, катализатор способствует поляризации связи S—N, а следовательно, и ее разрыву [152].

8. Реакции с СН-кислотами

Некоторые сульфенилами́ды оказались пригодными для сульфенилирования соединений, содержащих активные метиленовые группы [2, 154–157]. Так, при перемешивании в течение 5 ч при комнатной температуре в хлористом метилene эквимолекулярных количеств N,N-диэтилфенилсульфениламида и нитрила молонвой кислоты была выделена диэтиламмониевая соль фенилтиомолонитрила с выходом 85% [2]. При обработке соли соляной кислотой получен фенилтиомолонитрил.

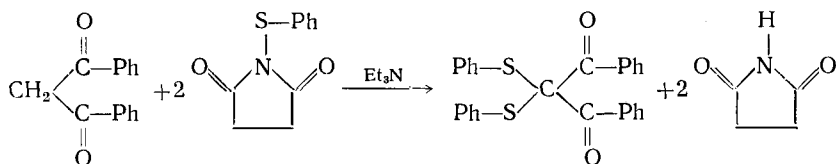


При взаимодействии 2 молей N-фенилтиопирролидина с 1 молем циклогексанона в среде хлористого метилена при комнатной температуре в течение 2 ч получен с хорошим выходом 2,5-бис-(фенилтио)циклогексанон [2].



Следует отметить, что не любой сульфениламид пригоден для сульфенилирования. В данном случае при употреблении N,N-диэтилфенилсульфениламида сульфенилировать циклогексанон не удалось.

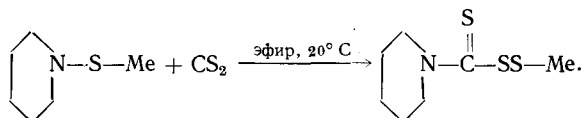
В случае применения в качестве сульфенилирующего реагента сульфениламидов, ацилированных по азоту с целью замещения на сульфенильную группу двух атомов водорода метиленовой группы, рекомендовано реакцию проводить в присутствии щелочных реагентов. Так, бис-(фенилтио)дibenзоилметан был получен с выходом 50% действием 2 молей N-фенилтиосукцинимидов на 1 моль дibenзоилметана в присутствии 2 молей триэтиламина в хлористом метиле при комнатной температуре [154].



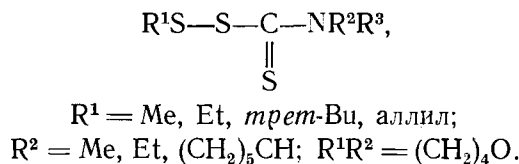
В данном случае происходит связывание сукцинимидов амином и образование триэтиламмониевой соли моносульфенилированного продукта, которая реагирует с сульфениламидом, образуя бис-(фенилтио)дibenзоилметан. Аналогичные реакции проведены с этилацетатом, этилацетатацетоном и этилмалонатом.

9. Присоединение сульфениламидов по кратным связям

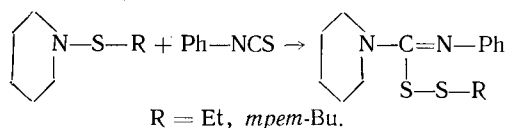
К реакциям, протекающим с разрывом кратной связи и присоединением двух остатков сульфениламида, образовавшимся, как и в других случаях, вследствие расщепления связи S—N, относится реакция сульфениламида с сероуглеродом. Так, при взаимодействии эфирного раствора N-метилтиопиперидина с сероуглеродом при комнатной температуре в течение 5 мин получается N-пиперидинтритиокарбамат с выходом более 80% [158, 159].



Предполагают, что реакция сопровождается координацией сероуглерода по неподеленной паре атома азота с последующим внедрением по связи S—N и образованием молекулы тритиокарбамата. Однако если заместитель у серы сульфениламида является сильно акцепторной группой, реакция с сероуглеродом не идет. Рассмотренным способом получены следующие тритиокарбаматы:

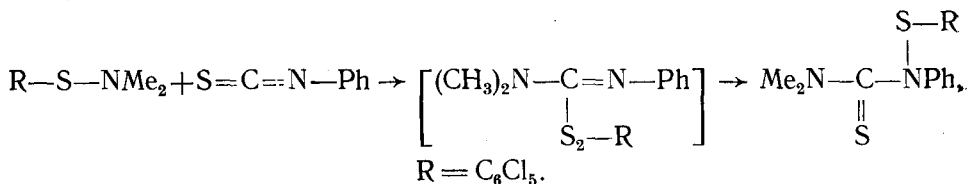


Сульфениламиды аналогично реагируют с изотиоцианатами [40, 160, 161]. Было найдено, что N-(трет-бутил)пиперидин и этилтиопиперидин взаимодействуют с фенилизотиоцианатом и в результате разрыва связи C=S, как и в случае сероуглерода, образуется N-фенилиминопиперидин-амидодисульфидокарбонат.

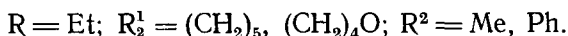
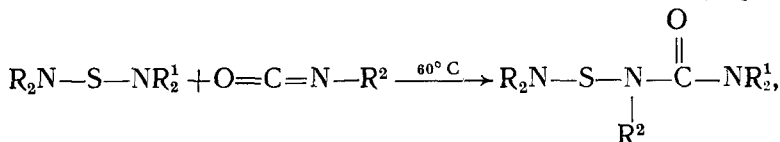


Реакция сульфениламидов с изотиоцианатами иногда приводит к образованию производных тиомочевины, а не имидоамидодисульфидокарбонатов [160]. Создается впечатление, что в отличие от приведенной

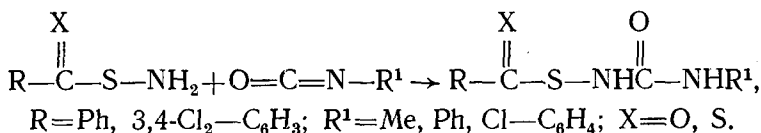
выше реакции, в этом случае в изотиоцианате происходит разрыв связи $C=N$, а не $S=C$. Однако это представление, по-видимому, является ошибочным. На первом этапе в данном случае имеет место присоединение сульфениламида по связи $C=S$ с образованием имидоамидодисульфидокарбоната, который далее изомеризуется в производные тиомочевины.



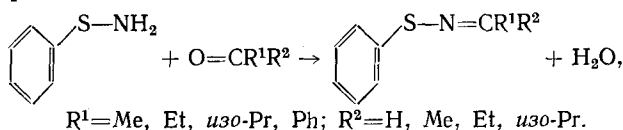
Тиобисамины присоединяются к изотиоцианатам с разрывом связи $C=N$ с образованием N-замещенных мочевины с выходом 80–90% [160].



S-Ацилированные сульфениламиды реагируют с изотиоцианатами по приведенной выше схеме с разрывом связи $N=C$. Например, при выдерживании смеси реагентов в ацетоне в течение 20 ч получены производные мочевины с выходом 70–80% [160].

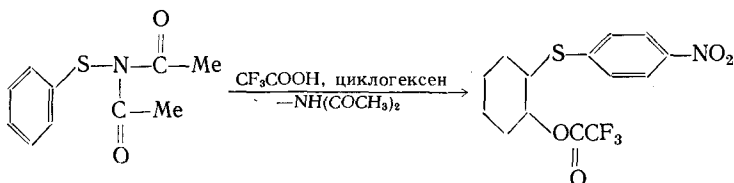


Сульфениламиды с «голой» аминогруппой реагируют с альдегидами и кетонами так же, как и первичные амины, с образованием альдиминов и кетиминов [162, 163].



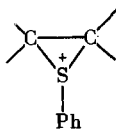
Сульфенамиды с «NR₂» аминогруппой не реагируют с альдегидами и кетонами.

Впервые возможность присоединения сульфениламидов к двойной связи при участии «внешнего» нуклеофила была показана в 1981 г. на примере реакции *n*-нитрофенилсульфенацетида с циклогексеном в присутствии трифторуксусной кислоты [164].

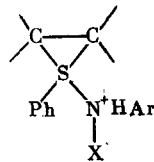


Благодаря сочетанию двух факторов — наличию в молекуле сульфениламида двух акцепторных ацильных групп и присутствию в системе сильной кислоты — образуется сульфениевый ион, дающий с олефином эписульфениевый комплекс, который раскрывается трифторацетат-ионом с образованием *транс*-аддукта, в данном случае *n*-нитрофенил-(2-*транс*-трифторацетатциклогексил)сульфида. Таким образом, сульфениевый катион или аммониевый ион, в котором связь $S-N$ значительно по-

ляризована (на атоме серы возникает частичный положительный заряд), при взаимодействии с олефином образует либо ион эписульфония (I), либо ковалентно связанный сульфуран (II), который в свою очередь раскрывается нуклеофилом.

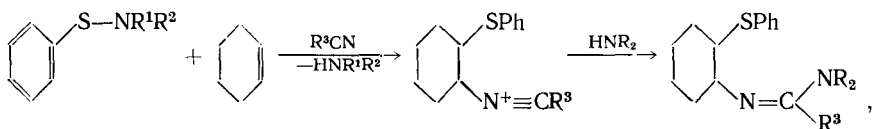


(I)



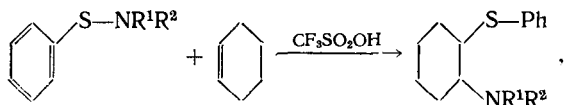
(II)

Образование иона эписульфония считают более вероятным. Присоединение по кратной связи с участием внешнего нуклеофила — нитрила, имеет место и при активации сульфениламидов трифторметилсульфоновой кислотой [165—169]. Таким способом получены амидины с высоким выходом [165].



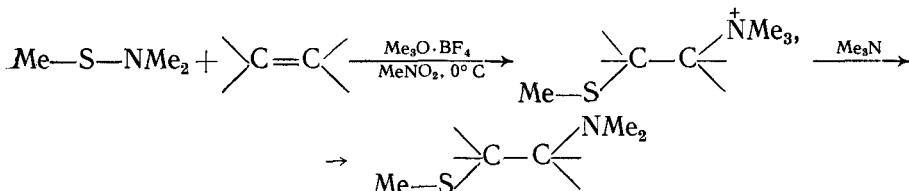
$R = \text{Me, Et; } R^1, R^2 = (\text{CH}_2)_5\text{CH, } (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2; R^1 = \text{H; } R^2 = \text{Bu; } R^3 = \text{Ph.}$

Если реакцию фенилсульфениламида с циклогексеном в хлористом метиле проводить в присутствии «внешнего» нуклеофила, также при активации трифторметилсульфоновой кислотой, в этом случае получены с хорошим выходом аминосульфиды [170—172].

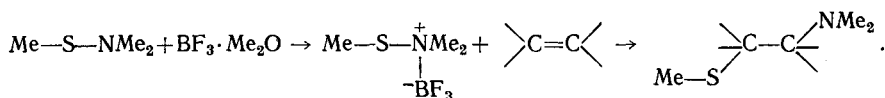


$R^1, R^2 = (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2; R^1 = \text{H; } R^2 = \text{mpem-Bu.}$

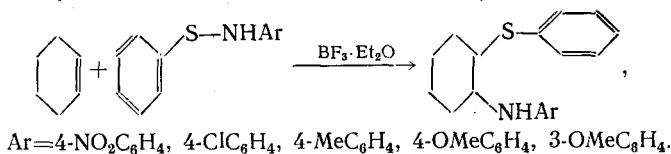
В качестве активаторов можно употреблять борфторидтриметилексония или эфират трехфтористого бора. В первом случае сульфениламид при взаимодействии с олефином в присутствии борфторида триметилексония в нитрометане образует β-метилтиоалкилтриметиламмониевую соль, которая превращается в амин обработкой триметиламином [173].



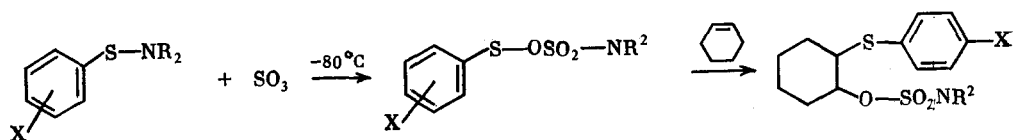
Во втором случае сульфениламид с олефином в присутствии эфира-та трехфтористого бора также образует трифторбораммониевую соль, при действии на которую оснований выделяется свободный аминалксил-сульфид.



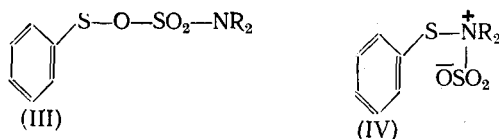
Присоединение фенилсульфениламидов к циклогексену в присутствии полуторного избытка трехфтористого бора в бензоле при комнатной температуре происходит стереоспецифично с выходом от 50 до 90% со-

ответствующего *транс*-аддукта [174].

Показано, что NN-диэтилфенил- или *n*-нитрофенилсульфенилаиды в присутствии серного ангидрида также стереоспецифично присоединяются к циклогексену, давая с хорошим выходом *транс*-1,2-замещенные циклогексаны [175—178].

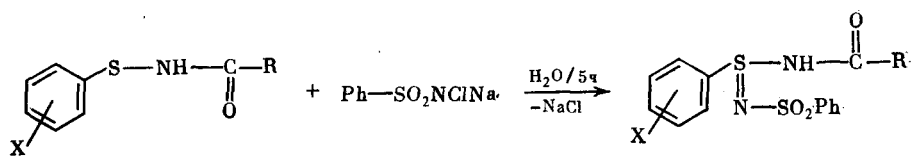

$$R = Et; X = H, NO_2.$$

Считают, что вначале сульфениламид с серным ангидридом образует промежуточные продукты (III) или (IV), которые являются источником электрофильной частицы [175].

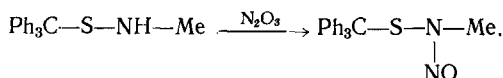


10. Прочие реакции

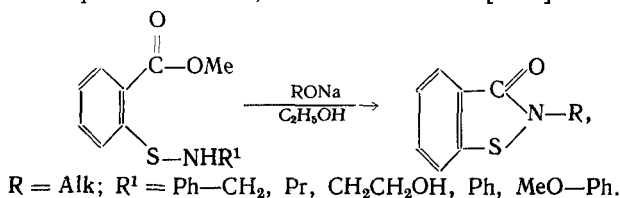
Показано, что N-ациларилсульфенилами́ды арилсульфенилируются с помощью натрий хлорамидофенилсульфоновой кислоты (монохлорамин Б). Так, N-ациларилсульфенилами́ды взаимодействуют с монохлораминном Б, как с сульфидами, в водной среде с образованием N-ацил-N-арилсульфоимидов с выходом 40–80% [179–181].


$$R = \text{Me, Ph}; \quad X = \text{H, NO}_2.$$

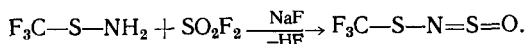
Н-моноалкилсульфениламиды, подобно вторичным аминам, реагируют с окислами азота (N_2O_3) с образованием нитрозосулфениламидов с выходом 50–55% [137].



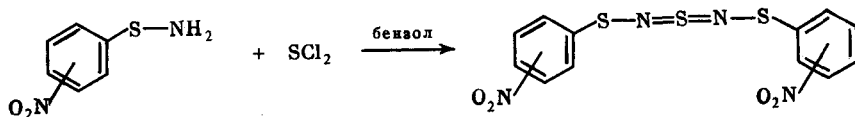
Н-моноалкилфенилсульфениламиды, содержащие в орто-положении карбоксильную группу, циклизуются по методу внутримолекулярного ацилирования с образованием 1,2-бензотиазолов [182].



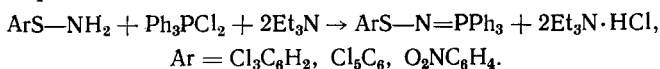
Сульфениламиды с «голой» аминогруппой реагируют с тионилфторидом, дихлористой серой и трифенилдихлорфосфином. В первом случае при взаимодействии трифторметилсульфениламида с тионилфторидом в присутствии фторида натрия при 20° С получен трифторметилсульфенилиминооксид [183].



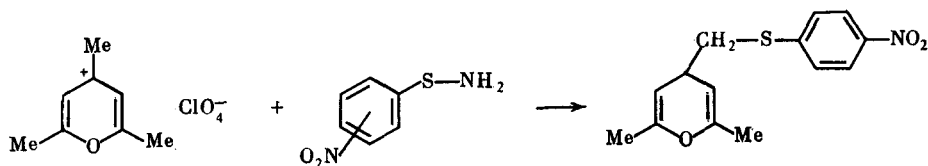
Во втором случае при обработке *n*-нитробензолсульфениламида дихлористой серой в растворе бензола при комнатной температуре образуется *N,N*-бис-(*n*-нитробензолсульфен)сульфодиимид с выходом 70% [184].



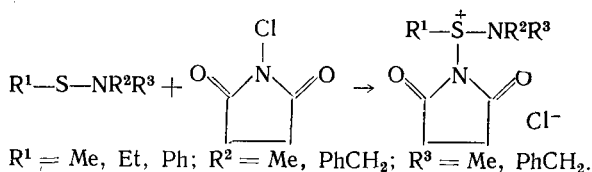
В третьем случае арилсульфениламиды с трифенилдихлорфосфораном в присутствии третичного амина в растворе четыреххлористого углерода при кипячении в течение 30 мин дают фосфазосоединения с выходом 50–90% [185].



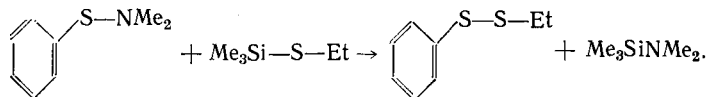
Показано, что *n*-нитросульфениламид при взаимодействии с 2,4,6-триметилпирилиевой солью, имеющей активную метиленовую группу в положении 4, образует сульфид с выходом 80% [185].



При взаимодействии сульфениламидов с хлорсукцинимидом в хлористом метиле при 0° С, получены сукцинимидосульфониевые соли с выходом 80–90% [186].

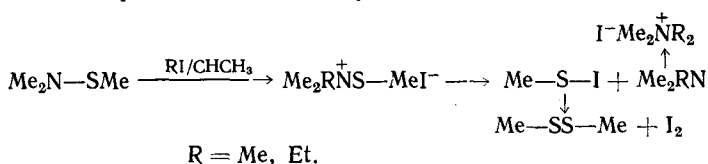


Предложено получать несимметричные дисульфиды реакцией сульфениламидов с алкил- или арилтиосиланами. Так, при взаимодействии *N,N*-диметилфенилсульфениламида и этилтиотриметилсилана в гексане при 0° С с выходом 47% был выделен несимметричный дисульфид [4].

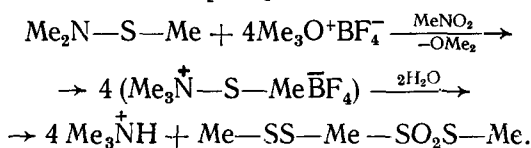


Сульфениламиды алкилируются алкилиодидами с образованием неустойчивых солей [4, 187–190]. Так, при обработке *NN*-диметилметансульфениламида раствором метил- или этилиодида в хлороформе, почти с количественным выходом были выделены метилдисульфид и тетраалкиламмониевая соль иода. Реакция протекает через образование неустойчивой тиаммониевой соли, которая диспропорционирует на ди-

сульфид, иод и тетраалкиламмониевую соль.



Кроме того, метилирование сульфениламида триметилоксониевой солью тетрафторбората в нитрометане также приводит к образованию тиоаммониевой соли, которая является очень чувствительной к влаге и разлагается на соответствующий дисульфид, тиосульфат и фторборатную соль триалкиламмония [190].



Аналогичная реакция протекает при действии на сульфониевые соли дисульфида тетрафторбората третичным амином в нитрометане.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumamoto T., Kobayashi S.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. P. 866—869.
2. Mykaiyma T., Kobayashi S., Kumamoto T.//Tetrahedron Lett. 1970. N 59. P. 5115—5118.
3. Harpp D. V., Back T. G.//J. Org. Chem. 1971. V. 36. N 24. P. 3828—3829.
4. Armitage D. V., Clark M. J., Tso C. C.//J Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1972. N 5. P. 680—683.
5. Harpp D. V., Ash D. K., Back T. G., Gleason J. G.//Tetrahedron Lett. 1970. N 41. P. 3551—3554.
6. Harpp D. V., Ash D. K.//Int. J. Sulfur. Chem. A. 1971. V. 1. P. 211—215.
7. Robin D. A., Derek H. R., Barton M. G.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1974. N 12. P. 1456—1459.
8. Bertrand G.//Rev. Gen. Caoutchouc Plastiques. 1965. V. 42. P. 1007.
9. Bevilacqua E. M.//J. Polymer Sci. 1966. V. 10. P. 1295—1303.
10. Dogadkin B. A., Tarasova Z. M., Lukin A. S.//Kolloid Zh. 1966. V. 28. P. 353—361.
11. Ustugov L. L., Mistrykova G. V., Ageev A. N., Vorob'eva V. V.//Kauch. Rezina. 1968. V. 1. P. 23—24.
12. Morita E. D'Amico J. J., Yong E. J.//Rubber Chem. Technology. 1968. V. 41. J. 721—730.
13. Пат. 1123506 Великобритания//С. А. 1968. V. 69, 87875.
14. Пат. 1500844 Франция//С. А. 1968. V. 69, 97581a.
15. Пат. 3412144 США//С. А. 1969. V. 70, 77583.
16. Sibley R. L.//Rubber Chem. Technology. 1951. V. 24. P. 211.
17. Пат. 2325735 США//С. А. 1944. V. 38, 660.
18. Пат. 2343524 США//С. А. 1944. V. 38, 2970.
19. Пат. 1301482 ФРГ//С. А. 1969. V. 71, 102943.
20. Пат. 2835670 США//С. А. 1959. V. 53, 1808.
21. Пат. 1504727 Франция//С. А. 1969. V. 70, 47454.
22. Пат. 67274 ФРГ//С. А. 1969. V. 71, 124511 с.
23. Пат. 1146566 Великобритания//С. А. 1969. V. 71, 21909j.
24. Пат. 1149937 Великобритания//С. А. 1969. V. 71, 302106.
25. Пат. 1533324 Франция//С. А. 1969. V. 71, 112661p.
26. Klauke D. E., Creve D. F.//Science. 1952. V. 115. P. 84—86.
27. Kuhle E.//Angew. Chem. 1964. V. 70. P. 807.
28. Kuhle E.//The Chemistry of the Sulfur Acid. Stuttgart: Thieme, 1973. P. 4—139.
29. Пат. 3178447 США//С. А. 1965. V. 63, 8371.
30. Tulecki J., Wiszmienski L., Engeninsz E.//Diss. Pharm. Pharmacol. 1968. V. 20. N 6. P. 615—618.
31. Пат. 9661 Япония//С. А. 1968. V. 68, 69548f.
32. Пат. 2932941 США//С. А. 1960. V. 54, 14690d.
33. Kharasch N., Potempa S. I., Wehrmeister H. L.//Chem. Rev. 1946. V. 39. P. 269—332.
34. Riesz E.//Bull. Soc. chim. France. 1966. P. 1449—1492.
35. Brown C., Grayson B. T.//Mech. React. Sulfur Comp. 1970. V. 5. P. 93—101.
36. Davis A. F.//Int. J. Sulfur Chem. 1973. V. 8. N 1. P. 71—81.
37. Tompson Q. E.//Quart. Rep. Sulfur Chem. 1970. V. 5. N 4. P. 245—274.
38. Heimer E. N., Field L.//J. Org. Chem. 1970. V. 35. N 9. P. 3012—3028.
39. Zinbe T., Baumer I.//Ann. Chem. 1918. B. 416. S. 86—88.

40. Hogg D. D., Stewart I. //J. Chem. Soc. Perkin II. 1974. N 1. P. 43—47.
41. Пат. 2807615 США//С. А. 1958. V. 52, 14706.
42. D'Amico I. I., Harman M. V., Cooper R. H. //J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 5270.
43. Armitage D. A., Clark M. J. //J. Chem. Soc. C. 1971. N 16. P. 2840—2842.
44. Ainpour P., Heimer N. E. //J. Org. Chem. 1978. V. 43. N 10. P. 2061—2063.
45. Kuhle E. //Synthesis. 1971. N 11. P. 563—568.
46. Kuhle E. //Ibid. 1971. N 12. P. 617—638.
47. Мельников Н. Н. //Химия пестицидов. М.: Химия, 1968. С. 272.
48. Harpp D. V., Back T. G. //Tetrahedron Lett. 1971. N 52. P. 4953—4956.
49. Boustany K. //Chimia. 1970. V. 24. N 11. P. 396—397.
50. Boustany K. //Tetrahedron Lett. 1970. N 57. P. 4983—4985.
51. Lengfeld F. //Chem. Ber. 1895. B. 28. S. 575—576.
52. Michaelis A., Luxembourg K. //Ibid. 1895. B. 28. S. 165.
53. Feher F. //Chem. Ber. 1963. B. 96. S. 1131—1149.
54. Levi F. G. //Gass. Chim. Ital. 1931. V. 61. P. 294.
55. Воронков М. Г., Федотова А. А., Ринкие Д. О. //Химия гетероцикл. соединений. 1965. С. 722.
56. Догадкин Б. А., Фельштейн М. С. //Каучук и резина. 1958. № 7. С. 5—10.
57. Thodahl M. C., Harman M. W. //Ind. Eng. Chem. 1951. V. 43. N 2. P. 421—429.
58. Пат. 41900 ГДР//РЖХим. 1967. № 19, 19Н276.
59. Тез. докл. XII научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и серных нефтей//Рига. 1979. С. 430.
60. Парамонов В. И. //Синтез и исследование эффективных химикатов для полимерных материалов. М.: Химия, 1974. С. 147.
61. Scherer O. J. //Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. B. 432. S. 173—176.
62. Davis F. A., Skibo E. B. //J. Org. Chem. 1976. V. 41. N 8. P. 1333—1336.
63. Becke-Goehring M., Jenne H. //Chem. Ber. 1959. B. 92. S. 1149—1152.
64. Guillemonat A., Chevalier J. L. //Compt. rend. 1961. V. 252. P. 4007.
65. Hope P., Wiles L. A. //J. Chem. Soc. 1966. P. 1283—1284.
66. Warburton W. K. //Chem. Rev. 1957. V. 57. P. 1011.
67. Huestis L. D., Walsh M. L. //J. Org. Chem. 1965. V. 30. N 8. P. 2763—2766.
68. Neidlein R., Lehr W. //Chem. Ber. 1981. B. 114. S. 80—85.
69. Feher F., Kruse W. //Ibid. 1958. B. 91. S. 2528—2531.
70. Lecher H., Holschneider //Ibid. 1925. B. 58. S. 420.
71. Пат. 948330 ФРГ//С. А. 1959. V. 53, 76267.
72. Bacon R. G., Irvin R. S. //J. Chem. Soc. 1960. N 4. P. 5079—5087.
73. Михальский Я., Плишка Б. //Докл. АН СССР. 1962. Т. 147. Вып. 1. С. 11, 12.
74. Reasch M. S. //J. Org. Chem. 1972. V. 37. N 24. P. 3820—3823.
75. Harley T. J., Robinson M. A. //J. Med. Chem. 1965. V. 8. N 6. P. 888—889.
76. Пат. 1549002 Франция//С. А. 1969. V. 71, 70592.
77. Пат. 3600398 США//С. А. 1971. V. 75, 118307.
78. Пат. 3071585 США//С. А. 1963. V. 58, 12569.
79. Пат. 3075990 США//С. А. 1963. V. 58, 13963.
80. Пат. 2930794 США//С. А. 1960. V. 54, 18554.
81. Пат. 2404695 США//С. А. 1947. V. 41, 154.
82. Mizuta M., Katada T., Itoh E., Kato S. //Synthesis. 1980. P. 721—722.
83. Devis F. A., Friedman A. I., Kluger E. W. //J. Org. Chem. 1977. V. 42. N 6. P. 967—972.
84. Mel'nikov N. N., Khaskin B. A., Torgacheva N. A. //Zh. Obsch. Khim. 1975. V. 45. N 5. P. 1005—1008.
85. Armitage D. A., Clark M. C., Kinsey A. C. //J. Chem. Soc. C. 1971. N 22. P. 3867—3869.
86. Major R. T., Peterson L. N. //J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. N 23. P. 6181—6182.
87. Lecher H., Goebel A. //Chem. Ber. 1922. B. 55. S. 1483—1495.
88. Dunbar J. E., Rogers I. H. //J. Org. Chem. 1966. V. 31. N 9. P. 2842—2846.
89. Saegusa T., Itoy C. //Ibid. 1970. V. 35. N 9. P. 2979—2981.
90. Carr E. L., Smith G. E. P., Alliger G. //Ibid. 1949. V. 14. N 6. P. 921—934.
91. Беднягина Н. П., Постовский И. Я. //Журн. общ. химии. 1960. Т. 30. С. 1431.
92. Noetting E., Thesmar G. //Chem. Ber. 1902. B. 35. S. 628—650.
93. Хаскин Б. А., Торгашева Р. А., Мельников Н. Н. //Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 6. С. 1250—1252.
94. Reasch M. S. //J. Org. Chem. 1972. V. 37. N 2. P. 3820—3823.
95. Stevens T. E. //Ibid. 1961. V. 26. N 9. P. 2979—2981.
96. Davis F. A., Mancinelli P. A. //Ibid. 1977. V. 42. N 2. P. 398—399.
97. Lengfeld F., Stieglitz J. //Chem. Ber. 1895. B. 28. S. 575.
98. Bayfield R. F., Clarke V., Clove E. R. //J. Chromatogr. 1967. V. 26. P. 132.
99. Bennett J. E., Sieper H., Tavs P. //Tetrahedron. 1967. V. 23. P. 1697.
100. Salmond W. G., Valence S. //Quart. Rev. 1968. V. 22. P. 253—255.
101. Goubear J. //Angew. Chem. Intern. Ed. 1966. V. 5. P. 567—569.
102. Laur P. H. //Sulfur in organic and inorganic Chemistry/Ed. Senning A. N. Y., 1972.
103. Hu V. W., Gilye J. W., Bopp T. //Inorg. Chem. 1973. V. 12. N 4. P. 955—957.
104. Bock H., Schulz W., Stein V. //Chem. Ber. 1981. B. 114. N 7. S. 2632—2639.
105. Lehn J. M., Wagner J. //Chem. Commun. 1968. P. 1298—1300.
106. Anet F. A. L., Trepka R. D., Cram D. J. //J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 357—369.
107. Raban M. //Ibid. 1971. V. 93. P. 2692—2697.

108. Kay J., Click M. D., Raban M.//Ibid. 1971. V. 93. P. 5224—5229.
109. Gowley A. H., Schweiger J. R.//Chem. Commun. 1970. P. 1492.
110. Raban M., Kost D.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 3234.
111. Diaz C., Clavijo E., Gonzales G.//Spectrochimica Acta. 1983. V. 39A. N 6. P. 537—540.
112. Devis F. A., Fretz E. R., Horner C. J.//J. Org. Chem. 1973. V. 38. P. 690—694.
113. Davis F. A., Johnston R. P.//Ibid. 1972. V. 37. P. 859—865.
114. Davis F. A., Norner C. J.//Ibid. 1973. V. 38. P. 695.
115. Barton D. H. R., Nakano T., Sommes P. G.//J. Chem. Soc. C. 1968. P. 322—325.
116. Goudie R. S., Preston P. N.//Ibid. 1971. P. 3081—3083.
117. Brown C.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 5832—5834.
118. Davis F. A., Wetzell R. B., Devon T. S., Stackhouse J. E.//J. Org. Chem. 1971. V. 31. P. 799—802.
119. Fromm E., Palma J.//Chem. Ber. 1906. B. 39. S. 3317—3326.
120. Saville P. W.//J. Chem. Soc. 1958. P. 2880—2885.
121. Jenne H.//Chem. Ber. 1958. B. 91. S. 1950—1955.
122. Lecher H., Holschneider F.//Ibid. 1924. B. 57. S. 755—758.
123. Billman J. H., Carrison J., Anderson R.//J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 63. N 7. P. 1920—1921.
124. Billman J. H., O'Mahony E.//Ibid. 1939. V. 61. N 9. P. 2340—2341.
125. Senning A.//Topics in Sulfur Chemistry. Stuttgart, 1976. V. 1. P. 21—220.
126. Zervas L., Borovas D., Gazis E.//J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. N 22. P. 3660—3666.
127. Rheinboldt H., Mott F.//Chem. Ber. 1939. B. 72. S. 668—672.
128. Zervas L., Hamalidis C.//J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 99—105.
129. Fontana A., Marchiori F., Moroder L., Scoffone E.//Tetrahedron Lett. 1966. N 15. P. 2985—2987.
130. Fontana A., Marchiori F., Rossori R.//Gass. Chim. Ital. 1966. V. 96. N 10. P. 1301—1312.
131. Field L., Vanhorne J. L.//J. Org. Chem. 1970. V. 35. N 10. P. 3267—3273.
132. Field L., White J. E.//Int. J. Sulfur Chem. 1976. V. 8. P. 539—549.
133. Groebel W.//Chem. Ber. 1959. B. 92. S. 2887—2892.
134. Zinke T., Farr F.//Ann. Chem. 1912. B. 391. S. 57—88.
135. Zinke T., Lenhardt S.//Ibid. 1913. B. 400. S. 1—47.
136. Zinke T., Rose H.//Ibid. 1914. B. 406. S. 103—137.
137. Moor M. L., Johnson T. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1935. V. 57. P. 1517—1520.
138. Moor M. L., Johnson T. B.//Ibid. 1935. V. 57. P. 2234—2235.
139. Moor M. L., Johnson T. B.//Ibid. 1936. V. 58. P. 1091—1093.
140. Князянц И. Л., Рожков И. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. Т. 10. С. 2264—2266.
141. Veki M., Maruyama H., Mukaiyama T.//Bul. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. P. 1108—1111.
142. Boddiley J., Thoin E.//J. Chem. Soc. 1952. N 3. P. 800—803.
143. Scoffone E., Fontana A., Rosshi R.//Biochem. Biophys. Res. Commun. 1966. V. 25. P. 170—175.
144. Lecher H. Z., Hardy E. M.//J. Org. Chem. 1955. V. 20. P. 475—487.
145. Fontana A., Scoffone E.//Mech. React. Sulfur Comp. 1969. V. 4. P. 15—24.
146. Петров К. А., Близнюк Н. К., Савостенко В. А.//Журн. общ. химии. 1961. Т. 31. С. 1361—1366.
147. Banerji A., Kalena G. P.//Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. N 31. P. 3003—3004.
148. Birkofer L., Niedring H.//Chem. Ber. 1966. B. 99. N 6. S. 2070—2071.
149. Barton H. R., Page G., Widdowson D. A.//Chem. Commun. 1970. N 19. P. 1466.
150. Бартон Д. Ж.//Защитные группы в органической химии. М.: Мир, 1976. С. 51.
151. Harpp D. N., Orving B. A.//Tetrahedron Lett. 1970. P. 2691.
152. Парфенов Э. А., Фомин В. А.//Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. Вып. 5. С. 1129—1137.
153. Парфенов Э. А., Фомин В. А.//Там же. 1981. Т. 51. Вып. 5. С. 1144—1153.
154. Abramovitch R. A., Kuba E. P.//Org. Prep. Proced. Int. 1971. V. 3. P. 127.
155. Delisle A., Schwalm A.//Chem. Ber. 1892. B. 25. S. 2982.
156. Lefevure A., Mentzer C.//Bull. Soc. chim. France. 1964. N 3. P. 623—627.
157. Kumamoto T., Kobayashi S.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1955. V. 20. P. 475—487.
158. Blake S. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1943. V. 65. N 7. P. 1267.
159. Dunbar J. E., Rogers J. H.//J. Org. Chem. 1970. V. 35. N 1. P. 279—281.
160. Oertel G., Malz H., Holtschmidt M.//Chem. Ber. 1964. B. 97. S. 891—903.
161. Saviller R. W.//J. Chem. Soc. 1958. S. 2880—2882.
162. Kaminsky D., Shavel J., Melter R. I.//Tetrahedron Lett. 1967. N 10. P. 859—861.
163. Хромов-Борисов Н. В., Колесова М. Б.//Журн. общ. химии. 1955. Т. 25. Вып. 2. С. 380—387.
164. Abramovitch A., Pilski A. R.//Chem. Commun. 1981. P. 704—705.
165. Burg A. B., Woodrow H. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. N 1. P. 219—220.
166. Schmid G. H., Garratt D. G.//The Chemistry of double-bonded functional Groups. N. Y. 1977. ch. 9.
167. Smith N. A., Zefirov N. S., Bodrikov I. V., Krimer M. Z.//Acc. Chem. Res. 1979. V. 12. N 7. P. 282—288.
168. Owsley D., Helmkamp G. H., Retting M. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. N 19. P. 5239—5242.

169. Grizmadia W. M., Schmid G. M., Merey P. G.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1977. N 8. P. 1019—1024.
170. Brownbridge P.//Tetrahedron Lett. 1984. N 25. P. 3759—3760.
171. Krogh J. A.//Synthesis. 1979. N 3. P. 228—230.
172. Barluenda J., Jimenez C., Najera M. Y.//Ibid. 1981. N 3. P. 201—204.
173. Casserio M. C., Kim J. K.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. N 11. P. 3231—3233.
174. Benoti L., Montevercchi P. C., Spagnolo P.//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. N 34. P. 3759—3762.
175. Зефиров Н. С., Зык Н. В., Кутателадзе А. Г., Лапин Ю. А.//Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. Вып. 2. С. 392—403.
176. Zefirov N. S., Zyk N. V., Kolbasenko S. I.//Sulfur Lett. 1984. V. 2. N 3. P. 95—96.
177. Zefirov N. S., Zyk N. V., Kolbasenko S. I.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. N 23. P. 4539—4543.
178. Зефиров Н. С., Козьмин А. С., Сорокин В. Д.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. С. 1139—1143.
179. Коваль И. В., Олейник Т. Г., Кремлев М. М.//Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. № 3. С. 633—636.
180. Кремлев М. М., Коваль И. В.//Там же. 1970. Т. 6. С. 2559—2563.
181. Goerdeler J., Redies B.//Chem. Ber. 1959. B. 1. S. 1—9.
182. Grivas I. C.//J. Org. Chem. 1975. V. 40. N 14. P. 2029.
183. Hass A., Schott P.//Chem. Ber. 1968. B. 101. S. 3407.
184. Buchholt H. C., Senning A.//Acta Chem. Scand. 1969. V. 24. P. 1279—1287.
185. Zhmurova I. N., Martyxynk A. P., Kirsanov A. N.//Zh. Obschch. Khim. 1967. V. 37. P. 1879—1882.
186. Haake M., Benack H.//Synthesis. 1976. N 5. P. 308—309.
187. Lowry T. H., Richardson H. S.//Mechanism and Theory in organic Chemistry. N. Y., 1987. P. 369.
188. Kim J. K., Kline M. L., Casserio M. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. N 19. P. 6243—6245.
189. Wevers J. H., Kloosterziel H. J.//Chem. Commun. 1975. N 11. P. 413—414.
190. Kim I. K., Souma Y., Bentow N., Casserio M. C.//J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 1714—1720.