

Сульфиды в органическом синтезе. Применение сульфидов

И.В.Коваль

Украинский химико-технологический университет

320005 Днепрпетровск, просп. Гагарина, 8, факс (056–2)47–3316

Систематизированы и обобщены результаты исследований по использованию сульфидов в качестве синтонов в органическом синтезе. Рассмотрены области практического применения сульфидов.

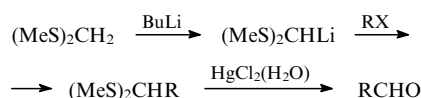
Библиография — 187 ссылок.

Оглавление

I. Введение	154
II. Расщепление связи C—S	155
III. Генерирование α -сульфенилкарбанионов	160
IV. Генерирование α -сульфенилкарбокатионов	163
V. Реакции, протекающие с перегруппировкой сульфидов	164
VI. Синтезы на основе первичных продуктов превращения сульфидов	165
VII. Практическое применение сульфидов	172

I. Введение

Применение сульфидов в качестве синтонов в тонком органическом синтезе базируется на особенностях их реакционной способности, проявляющихся в поляризации и малой прочности связи C—S, из-за чего она относительно легко расщепляется под действием как нуклеофильных, так и электрофильных реагентов. Высокая лабильность этой связи позволяет удалять в нужный момент сульфидную функцию, выполнившую свое предназначение. На этом основано использование сульфидов для защиты различных функциональных групп, а также в качестве синтонов галогеналкилов, хлорангидридов кислот и др. Так, например, метил(метилтиометил)сульфид является синтоном несуществующего формильного нуклеофила,¹ поскольку с его помощью осуществляется превращение RX в RCHO.



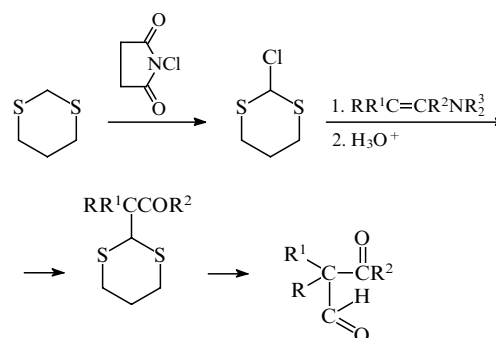
Учитывая конечный результат использования 2-хлор-1,3-дитиана в синтезе (схема 1), можно рассматривать его как синтон формил-катиона.²

Следует отметить, что на прочность связи C—S в сульфидах оказывает сильное влияние наличие в α -положении других гетероатомов (Cl, Br, N, O) и функциональных групп (C=O, C=C, C $\equiv$ C, OH, SR, SO₂R и др.). Поэтому введение гетероатомов и групп в α -положение к атому серы позволяет регулировать степень лабильности связи C—S в сульфидах.

И.В.Коваль. Действительный член Технологической академии Украины, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии высокомолекулярных соединений УХТУ. Область научных интересов: иминирование серосодержащих соединений N-галогенсодержащими соединениями, синтез кремнийорганических мономеров и полимеров на их основе.

Дата поступления 1 октября 1993 г.

Схема 1



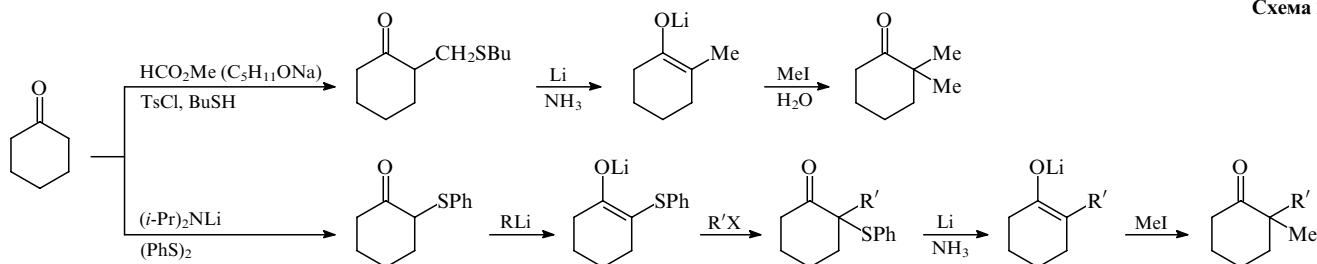
Еще одной особенностью сульфидов, используемых в органическом синтезе, является высокая восприимчивость атома серы к атаке нуклеофильных реагентов с образованием относительно стабильных и в то же время высокореакционноспособных интермедиатов (сульфониевых солей, илидов, карбенов и др.), участвующих в переносе алкилиденовых и других групп, а также в разнообразных перегруппировках с образованием различных продуктов.

Способность атома серы в сульфидах довольно легко переходить из одного валентного состояния в другое, а также стабилизировать α -карбанионный центр, часто используется в органическом синтезе, например, для создания насыщенных и ненасыщенных углерод-углеродных связей.

Широкое применение в органическом синтезе нашли и первичные продукты превращения сульфидов, такие как сульфоксиды, сульфониевые соли, илиды серы, сульфил-имины и др., поэтому целый ряд синтезов на основе сульфидов базируется на реакциях сульфидной группы в эти продукты с дальнейшей трансформацией последних без их выделения из реакционной смеси.

Помимо тонкого органического синтеза сульфиды широко используются в сельском хозяйстве, в производстве полимеров, в фармацевтической промышленности и в других областях жизнедеятельности человека. Это также отражено в настоящем обзоре.

Схема 2



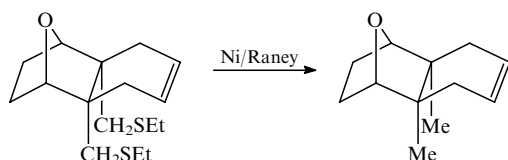
II. Расщепление связи C—S

Применение сульфидов в органическом синтезе, основанное на расщеплении связи C—S, известно относительно давно.¹ Так, например, хлоролитиз связи C—S в сульфидах положен в основу ряда препаративных методов получения сульфенилхлоридов. Восстановительное расщепление связи C—S используется в синтезе некоторых тиолов и, в частности, бензил- и аллилмеркаптанов. Термическое диспропорционирование диалкилсульфидов и эфиров карбоновых кислот является полезным альтернативным методом проведения этерификации. Бензилметилсульфид PhCH_2SMe , благодаря высокой лабильности связи C—S, используется в качестве источника бензильного карбкатиона PhCH_2^+ , который при взаимодействии с активированными аренами в присутствии ZnCl_2 или CuCl_2 образует орто- и пара-замещенные производные. Использование сульфидов для взаимопревращения функциональных групп в сложных многоступенчатых органических синтезах стало применяться лишь в последние 10–15 лет, что можно объяснить отсутствием эффективных методов создания и удаления сульфидной функции. Некоторые из этих превращений могут быть осуществлены и другими путями, однако реакции с использованием сульфидов, как правило, отличаются более высокой селективностью.¹ Для введения сульфидной функции в молекулы органических веществ в последние годы разработан ряд эффективных методов, основанных на использовании тиолов,^{1,3} сульфенилхлоридов,^{4–10} α -хлорсульфидов,^{1,11–13} ненасыщенных сульфидов,^{14,15} α -хлоркарбонилсульфидов,¹⁶ α -хлоримидсульфидов,¹⁷ металлоорганических соединений.¹⁸ В зависимости от характера превращения, для удаления или трансформации сульфидной функции разработан целый ряд химических, электрохимических, термических, фотолитических и других методов.

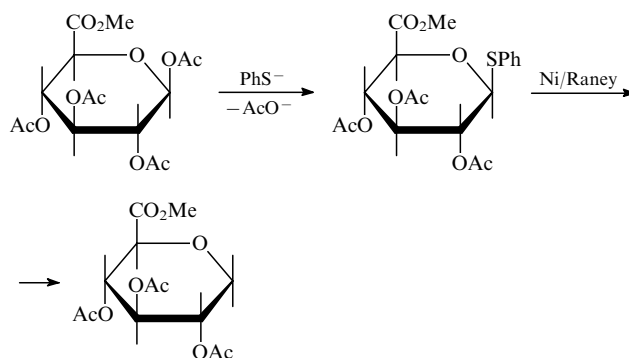
1. Гидрогенолиз связи C—S

Гидрогенолиз и восстановительное расщепление связи C—S происходит в присутствии таких реагентов как литий в этиламин, натрий в жидком аммиаке, алюмогидрид лития, никель Ренея в кипящем этаноле, боргидрид натрия в изопропиловом спирте. В последние годы все чаще стали применять электрохимическое восстановительное расщепление связи C—S (см.¹).

Одним из первых примеров, показавших преимущество создания сульфидной функции с ее последующим удалением методом восстановительного расщепления, явился синтез кантаридина по Сторку,¹ на последних стадиях которого с целью превращения этилтиометильной группы в метильную использовалось восстановительное расщепление связи C—S при помощи никеля Ренея.

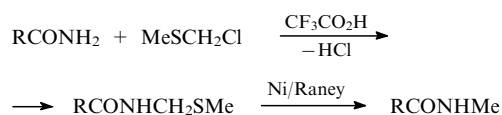


Замена ацетоксильной группы на фенилтиогруппу с последующим восстановительным расщеплением связи C—S используется для селективного элиминирования ацетоксильной группы и превращения производного D-глюкуроновой кислоты в дезоксианалог.¹⁹

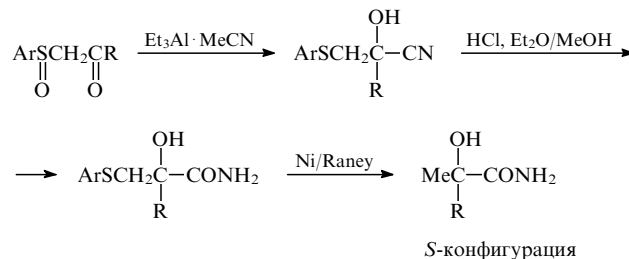


Введение сульфидной функции с последующим гидрогенолизом связи C—S (схема 2) нашло широкое применение для получения алкилзамещенных циклических кетонов.¹

Применение метил(хлорметил)сульфида в синтезе N-метилзамещенных амидов карбоновых кислот описано в работе²⁰. Для удаления метилтиогруппы на последней стадии этого синтеза используется восстановительное расщепление связи C—S.



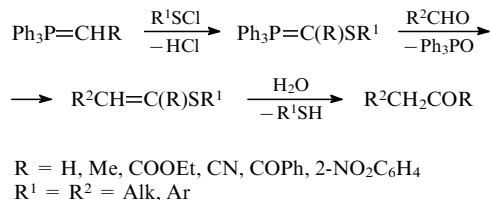
В последние годы гидрогенолиз связи C—S все более широко применяется в стереоспецифических синтезах.^{21–23} Например, асимметрический синтез амидов α -оксикислот на основе хиральных β -оксосульфоксидов²³ включает стадии восстановления сульфоксидной группы до сульфидной и гидрогенолиза связи C—S при помощи никеля Ренея.



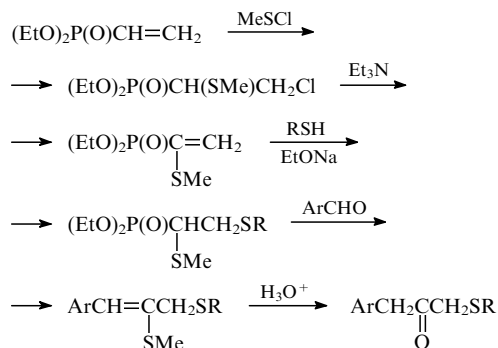
2. Гидролиз связи C—S

Для гидролитического расщепления связи C—S используют водные растворы ацетата ртути и минеральных кислот, хлористый и бромистый водород в уксусной кислоте, соли двухвалентной ртути в кислой среде и др.¹

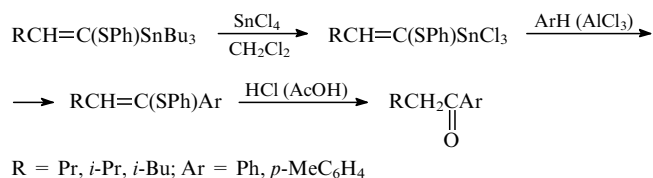
В отличие от насыщенных сульфидов, гидролиз которых протекает в жестких условиях, ненасыщенные сульфиды относительно легко гидролизуются с образованием ненасыщенных спиртов, перегруппировывающихся в карбонильные соединения, что часто используется для синтеза альдегидов и кетонов. Так, например, превращение илидов фосфора в кетоны^{24,25} включает стадии введения сульфидной функции и гидролитического расщепления связи C—S.



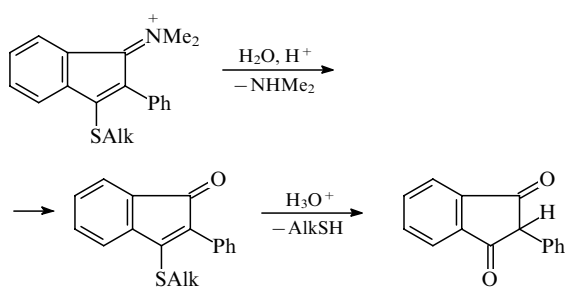
Аналогичный синтетический прием используется в препаративном синтезе α-(алкилтио)кетонов.²⁶



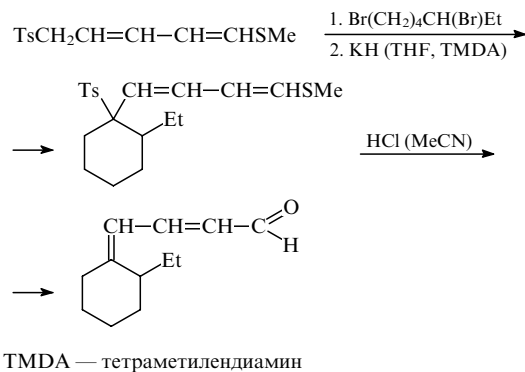
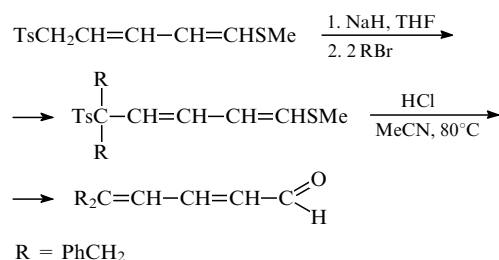
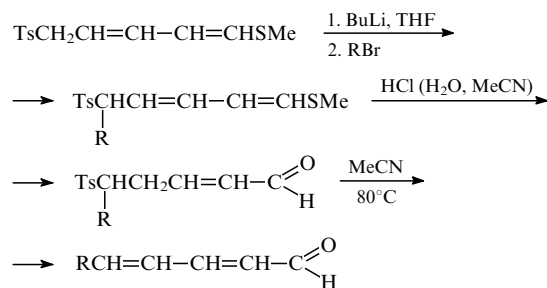
Новый метод синтеза кетонов на основе оловоорганических соединений²⁷ также включает стадию гидролитического расщепления связи C—S.



В синтезе циклических 1,3-дикетонов на основе солей 3-алкилтио-2-фенилиндено-1-*N,N*-диметилиминия²⁸ одна из кетонных групп образуется в результате гидролитического расщепления связи C—S.

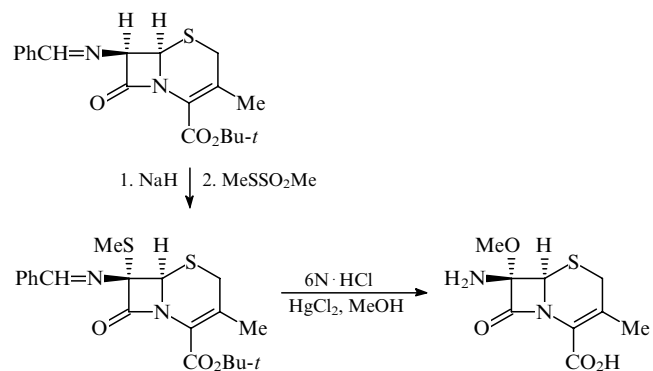


Описан²⁹ новый метод синтеза сопряженных диеналей, который заключается в ступенчатом введении альдегидной группы в результате гидролитического расщепления связи C—S и двойной связи — в результате элиминирования тозилльной группы.

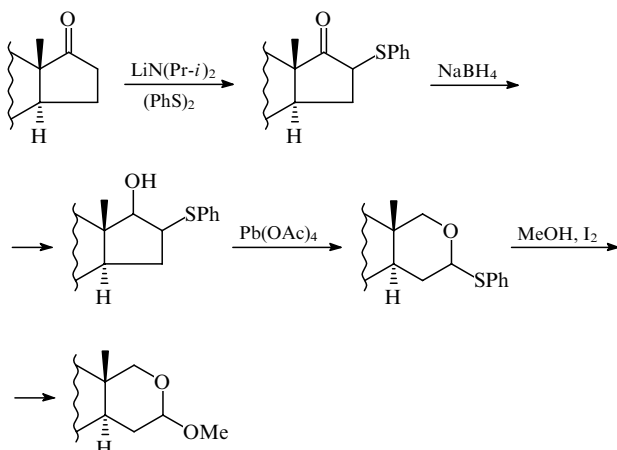


3. Алкоголиз связи C—S

Реакция замещения сульфидной функции на алкоксигруппу применяется в редких случаях, что, очевидно, обусловлено отсутствием эффективных методов проведения этого процесса. Как правило, алкоголиз связи C—S протекает при действии спиртов в присутствии двуххлористой ртути, иода и других неорганических реагентов. Так, например, в синтезе производных цефалоспорина для замены метилтиогруппы на метоксигруппу используют метанол в присутствии двуххлористой ртути.¹

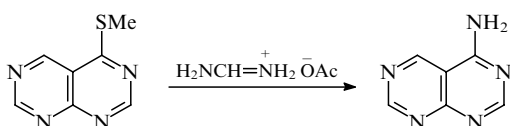


В синтезе ацеталей на основе циклических кетонов³⁰ для замены фенилтиогруппы на метоксигруппу применяют метанол в присутствии иода.

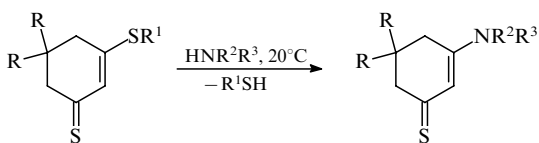


4. Аминолиз связи C—S

Замена алкилтиогруппы у ненасыщенного атома углерода на аминогруппу или замещенную аминогруппу происходит при обработке сульфидов аммиаком, аминами, амидинами и другими азотсодержащими соединениями. Так, например, азаетероциклические сульфиды относительно легко подвергаются аминолизу при действии ацетата формамидина, что используется в дальнейших превращениях этих гетероциклических соединений.¹

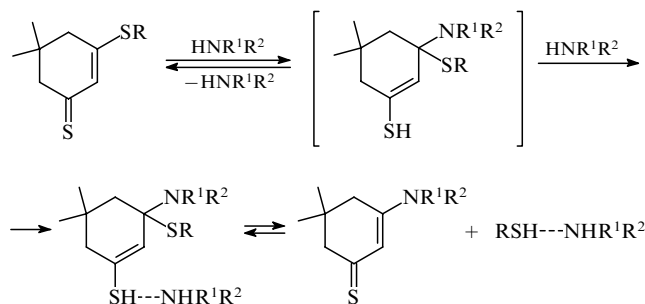


Как синтетический прием аминолиз связи C—S в последние годы используется для модификации таких группировок как $RSC=CR^1-CR^2=S$ и $RSC=CH-CH=NR^1$ в тионах и енаминах. Отмечается, например,³¹ что 3-алкилтиозамещенные циклогекс-2-ен-1-тионы легко реагируют с аммиаком, первичными и вторичными аминами при 20°C в бензоле, хлороформе, спиртах и ДМФА, образуя 3-аминоциклогекс-2-ен-1-тионы.

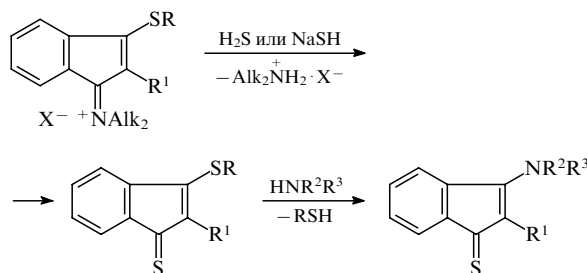


$R = Me; R^1 = Me, Et; R^2 = Me; R^3 = Alk$

Детальное исследование этой реакции показало,³² что аминолиз протекает через стадию образования стабильного интермедиата, находящегося в подвижном равновесии с конечным продуктом, а сам процесс аминолиза описывается как 1,4-присоединение—элиминирование.

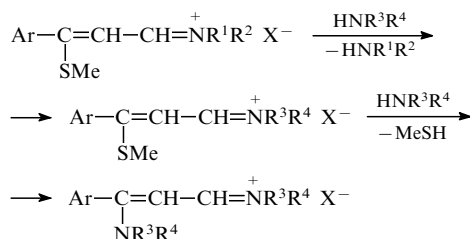


Превращение N,N-дизамещенных солей инденимина в 3-амино-2-арил-1-индентионы проходит через стадию аминолиза промежуточно образующихся 3-алкилтио-2-арил-1-индентионов.³²



$R = Me, Et; R^1 = Ph; R^2 = Ph, Me; R^3 = Me; X = BF_4, I$

Отмечается,³³ что при взаимодействии 3-алкилтиопропенимиевых солей с алкил- и ариламины наряду с переаминированием, происходит аминолиз связи C—S, в результате чего образуются соли енаминоиминов, содержащие одинаковые заместители у атомов азота.

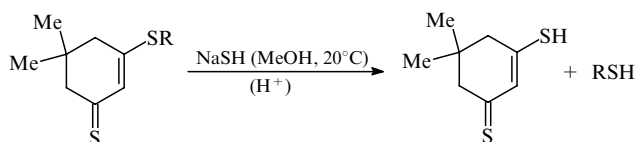


$Ar = Ph, 4-MeOC_6H_4;$
 $R^1 = R^2 = Alk; R^3 = Alk, H; R^4 = Alk, Ar;$
 $X = ClO_4, I$

Обмен алкилтиогруппы на аминную идет в кислой среде. В случае $X = ClO_4$ выход конечных продуктов составляет 80%, в то время как в случае $X = I$ — всего лишь 38%.

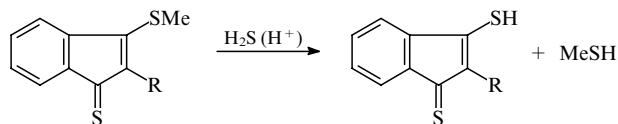
5. Гидротиолиз связи C—S

Замена алкилтиогруппы на меркаптогруппу у ненасыщенного атома углерода происходит при взаимодействии ненасыщенных сульфидов с гидросульфидом натрия в метаноле, что используют в синтезе 3-меркапто-5,5-диалкилциклогекс-2-ен-1-тионов.³⁴



$R = Me, Et$

Аналогичная замена происходит при взаимодействии ненасыщенных сульфидов с сероводородом в кислой среде. Это свойство используют в синтезе 3-меркапто-1-индентионов.^{32, 36}

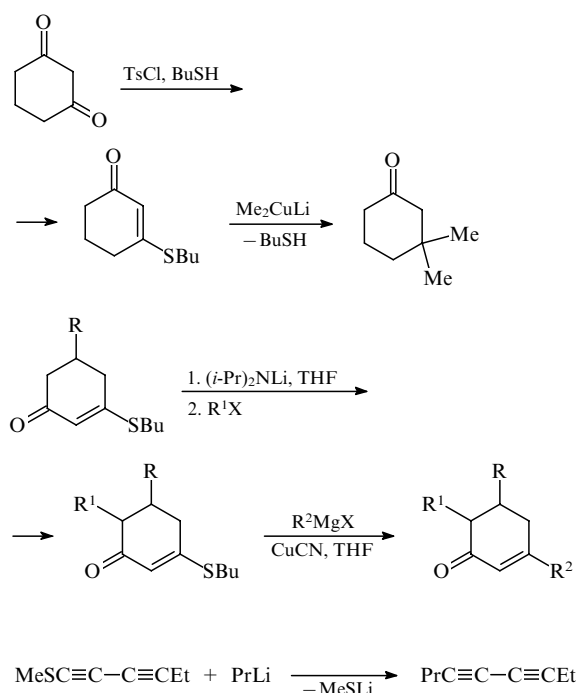


$R = H, Et, Ph, 4-MeOC_6H_4, 4-ClC_6H_4$

6. Расщепление связи C—S под действием металлоорганических соединений

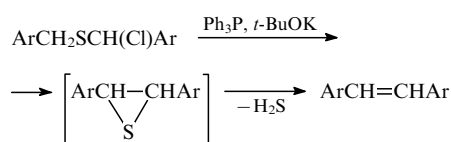
При действии на сульфиды металлоорганических соединений может происходить замена сульфидной группы на алкильную. Наличие в α -положении сульфидов таких групп, как C=O, C=C, C $\equiv$ C и др. способствует этому превращению. Так, например, в реакции α -оксоалкилсульфидов с R_2CuLi с высокими выходами образуются кетоны; при этом не наблюдается образование третичных спиртов за счет конкурирующей атаки по карбонильной группе.^{1,36} Одна из стадий синтеза феромона таракана включает расщепление связи C—S под действием аналогичных реагентов.³⁷

Замена сульфидной группы на алкильные при помощи металлоорганических соединений используется также в синтезе циклических кетонов^{38,39} и ацетиленов.⁴⁰

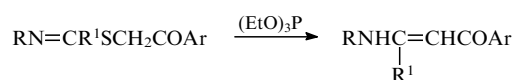


7. Десульфуризация сульфидов

К реакциям вытеснения серы склонны, как правило, сульфиды, содержащие в α -положении другие гетероатомы и функциональные группы. Десульфуризация таких сульфидов протекает в присутствии гидридов щелочных металлов или соединений трехвалентного фосфора. При этом на промежуточной стадии образуются тираны.¹

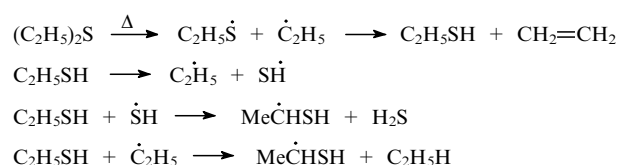


Как синтетический прием десульфуризация сульфидов используется в синтезе пространственно затрудненных алкенов,⁴¹ а также в синтезе корринов с целью создания связи C=C (см.¹).

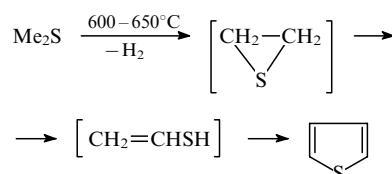


8. Термолиз связи C—S

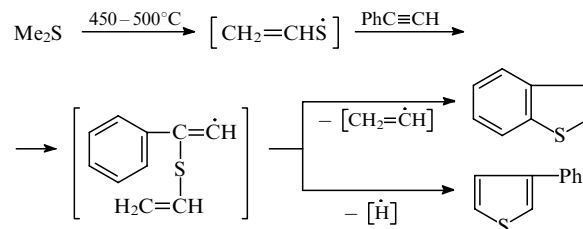
Расщепление связи C—S в сульфидах при высоких температурах приводит к образованию тиольных и алкильных (или арильных) радикалов.^{42–45} Получающиеся радикалы в условиях термолиза претерпевают дальнейшие превращения с образованием конечных продуктов, состав которых обусловлен как строением исходного сульфида, так и условиями термолиза. Например, при термолизе диэтилсульфида в газовой фазе образуется смесь, основными компонентами которой являются сероводород и этилен.^{42,45}



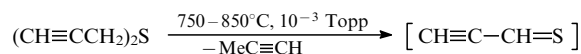
Термолиз диметилсульфида при 600–650°C приводит к образованию тиюфена.^{46,47}



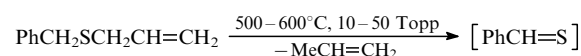
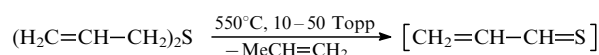
Этот же сульфид при 450–500°C в присутствии фенил-ацетилена образует 3-фенилтиофен и бензо[*b*]тиофен.⁴⁸



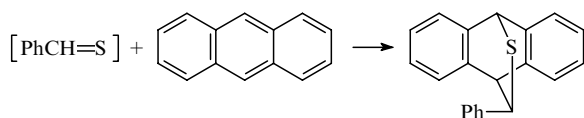
В результате термолиза некоторых дисульфидов образуются весьма редкие и ценные в синтетическом отношении интермедиаты. Так, например, вакуумный термолиз дипропаргилсульфида использован в качестве селективного пути синтеза нестабильного тиопропиналя.⁴⁹



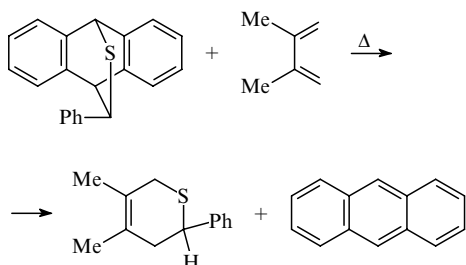
Флеш-термолиз диаллилсульфида и аллилбензилсульфида приводит к образованию тиюакролеина и тиобензальдегида соответственно.^{50–53}



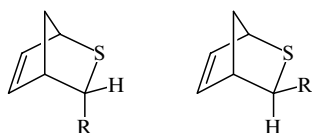
Обычно термолиз этих сульфидов проводят в присутствии диенов или антрацена, которые являются «ловушками» образующихся тиоальдегидов. Так, например, антрацен реагирует с тиобензальдегидом с образованием аддукта, который сам может являться источником тиобензальдегида.^{54,55}



Нагревание этого аддукта с 2,3-диметилбутadiеном в запаянной трубке дает соответствующий 2Н-дигидротиаин и антрацен.

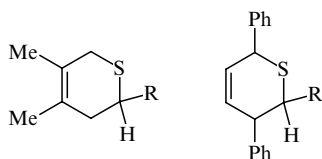


Отличными субстратами для получения алкоксикарбонилтиоформальдегидов являются α -сульфонилдисульфиды $\text{RCH}_2\text{SSCH}(\text{Ts})\text{R}$ ($\text{R} = \text{EtOCO}$),⁵⁶ взаимодействие которых с триэтиламином в присутствии цикlopentadiена дает смесь *эндо*- и *экзо*-аддуктов, являющихся весьма ценными продуктами в препаративном отношении.



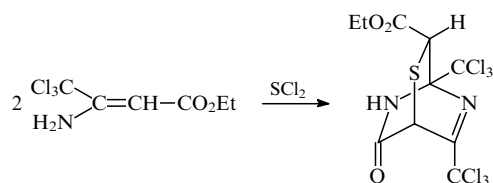
$\text{R} = \text{EtOCO}$

Из этих аддуктов можно генерировать этоксикарбонилтиоформальдегид и ввести его в реакции с другими сопряженными диенами. Так, например, при его нагревании с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном и 1,4-дифенил-1,3-бутадиеном образуются следующие аддукты:

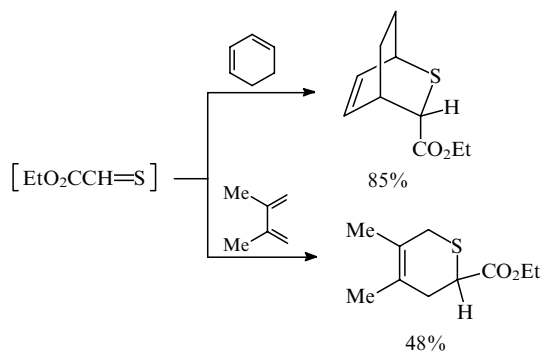


$\text{R} = \text{EtOCO}$

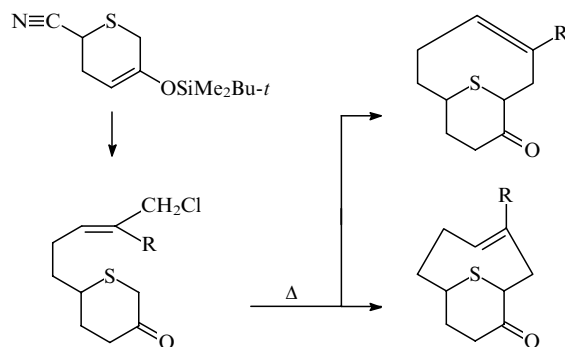
В качестве источника алкоксикарбонилтиоформальдегидов предложено также использовать производное диазтабициклооктена, образующееся с выходом 34% в реакции этил-3-амино-4,4,4-трихлоркротоната с двуххлористой серой.⁵⁷



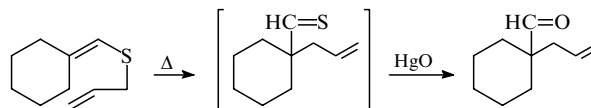
Нагревание раствора этого соединения в хлорбензоле при 80°C вызывает ретро-реакцию Дильса–Альдера и образование, наряду с другими продуктами, этоксикарбонилтиоформальдегида, который вступает в реакцию с 1,3-циклогексадиеном, а также 2,3-диметил-1,3-бутадиеном.⁵⁸



На основе аддукта цианотиоформальдегида с 2-(*т*ерп-бутилдиметилсилокси)-1,3-бутадиеном разработан синтез ряда труднодоступных 11-тиабикло[5.3.1]ундеценон.^{59, 60}

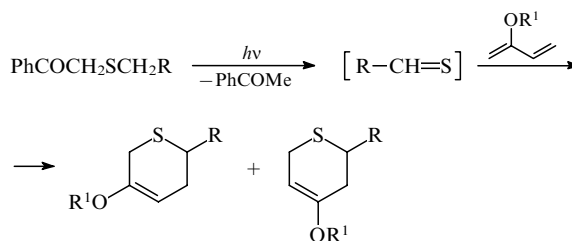


Интересным в препаративном отношении является термолитиз некоторых сульфидов в присутствии окислителей. Так, например, если термолитиз циклического сульфида при 160–180°C приводит к полимерным продуктам, то в присутствии оксида ртути с выходом 82% образуется альдегид.⁵⁸



9. Фотолиз связи C—S

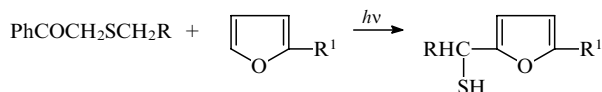
Примеры фотолитического расщепления связи C—S в сульфидах пока еще малочисленны, и как синтетический прием трансформации сульфидной функции фотолиз связи C—S в сульфидах не нашел широкого применения. Описан^{58, 61} простой метод генерации диенофильных тиоальдегидов облучением при 0°C смеси фенацилорганисульфидов с диеном.



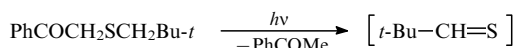
$\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{MeCO}, \text{PhCO}, \text{CN}, \text{AlkOCO}, \text{Ph}_2\text{PO}, \text{PhSO}_2$;
 $\text{R}^1 = \text{SiMe}_2\text{Bu-}t$

Использование в этом процессе наиболее реакционноспособных диенов позволяет «уловить» даже тиоформилсульфон $\text{PhSO}_2\text{CH}=\text{S}$ и тиоформилфосфиноксид $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{S}$, кислородные аналоги которых не известны.

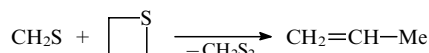
Фотолиз фенацилорганосульфидов в присутствии фурана оказался удобным и эффективным методом синтеза меркаптоалкилфуранов.⁶²



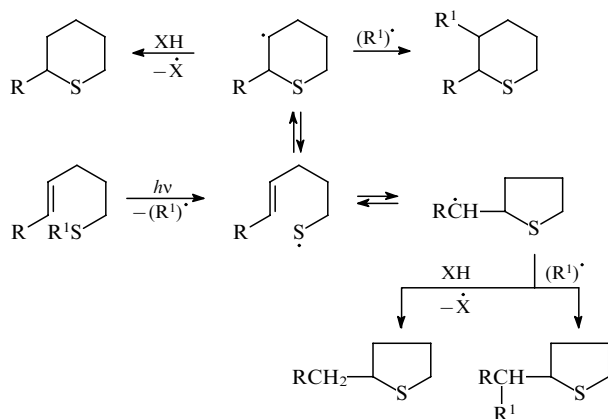
Фотораспад неопентилфенацилсульфида является одним из важнейших методов синтеза относительно стабильного 2,2-диметилпропантиаля.⁶³



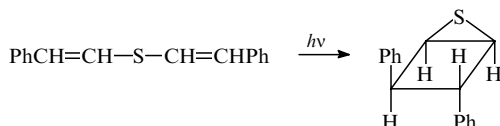
При облучении тиетана УФ-светом с длиной волны 254 и 313 нм в интервале температур 20–200°C образуется этилен и тиоформальдегид. Последний реагирует с молекулой тиетана с образованием промежуточного бирадикала, последующий распад которого приводит к пропилену.⁶⁴



Первичной стадией фотолиза алкенилсульфидов также является расщепление связи C—S. Получающиеся при этом тиольные радикалы претерпевают последующую внутримолекулярную циклизацию с образованием циклических продуктов.⁶⁴



УФ-Облучение бис-(2-фенилвинил)сульфида приводит к транс-2,3-дифенил-5-тиабисцикло[2.1.0]пентану.⁶⁴



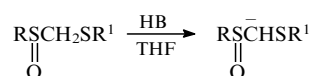
III. Генерирование α-сульфенилкарбанионов

Стабилизация α-карбанионного центра атомом двухвалентной серы применяется для генерирования α-сульфенилкарбанионов, широко используемых в органическом синтезе для построения как простых, так и двойных углерод-углеродных связей. Наряду с алкил(арил)тиогруппами, в стабилизации карбанионного центра могут принимать участие и другие функциональные группы, такие как C=O (см.^{6,66}), CN

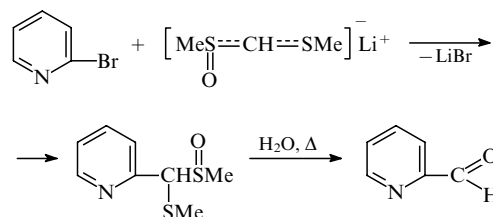
(см.^{7,66}), EtOCO (см.^{8,66}), RSO (см.⁶⁷), NO₂ (см.^{68,69}), SiMe₃ (см.^{70,71}), RSO₂ (см.⁷²) и др. Образование углерод-углеродных связей происходит в результате алкилирования или ацилирования α-сульфенилкарбанионов, а также в результате присоединения карбанионного центра к sp²-гибризованному атому углерода связей C=O и C=C. Эти синтетические приемы, наряду с элиминированием сульфидной функции, широко применяются при получении различных соединений.

1. Синтез карбонильных соединений

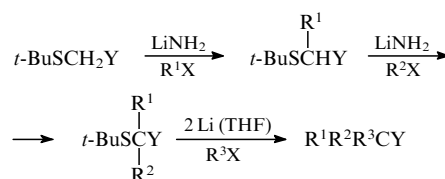
В синтезах карбонильных соединений часто используют карбанионы, содержащие кроме алкилтио- или арилтиогрупп и другие функциональные группы. Так, например, карбанионы, генерируемые из (метилтиометил)- или (этилтиометил)метилсульфоксида под воздействием NaNH, BuLi или (i-Pr)₂NLi в тетрагидрофуране, с успехом используют как синтоны ацил-анионов.



Эти карбанионы в форме натриевых или литиевых солей легко реагируют с первичными алкилгалогенидами или тозилатами, давая после гидролиза альдегиды. Взаимодействие карбаниона MeS(O)C⁻CHSR¹ с 2-бромпиридином приводит к промежуточному продукту, который при перегонке образует 2-пиридинальдегид.⁶⁷



α-(*тrem*-Бутил)тиопроизводные эфиров карбоновых кислот, нитрилов и кетонов подвергаются ступенчатому алкилированию через α-карбанионы. Последующее удаление *тrem*-бутилтиогруппы литием в тетрагидрофуране с добавлением нафталина или тримезитилборана при 20°C приводит к алкилзамещенным карбонильным соединениям.⁶⁴



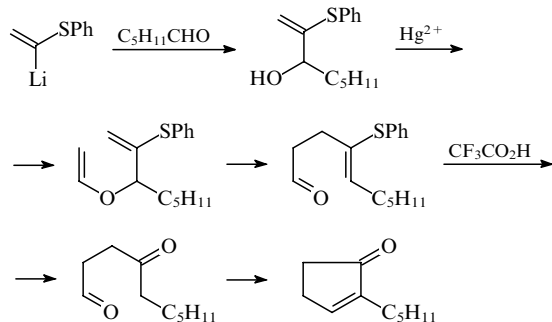
Y = CO₂Me, CO₂Bu-*t*, CN, COMe

Фенилтиотриметилсилкарбанионы используют для превращения алкилгалогенидов в альдегиды путем алкилирования, окисления продуктов алкилирования до сульфоксида и перегруппировкой сульфоксида в α-триметилсилил-оксисульфид, гидролиз которого приводит к альдегиду.⁷³

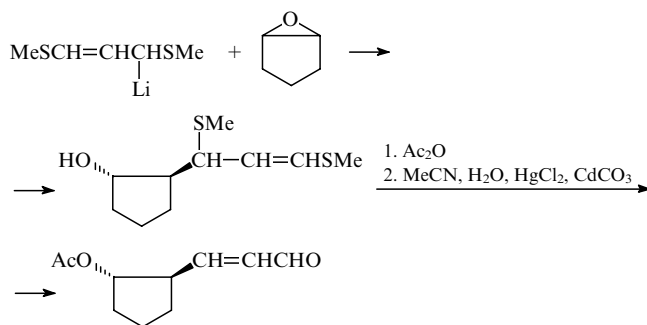


α-Карбанионы, полученные из винилсульфидов, можно рассматривать как ациланионные синтоны, так как они способны гидролизоваться с образованием карбонильной

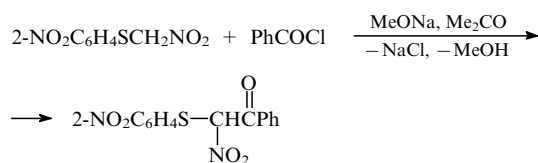
группы, что и определяет их использование в органическом синтезе. В работе⁶⁴ описан синтез ненасыщенного циклического кетона присоединением карбаниона винилфенилсульфида к гексаналь. Образующийся спирт переацетализацией с виниловым эфиром в присутствии солей двухвалентной ртути переводят в виниловый эфир, который при 120°C превращается в альдегид. Гидролиз этого альдегида в присутствии трифторуксусной кислоты приводит к кетоальдегиду, циклизующемуся в 2-пентилциклопентен-2-он.



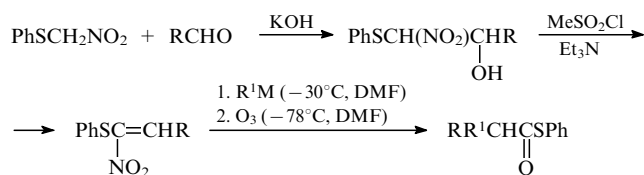
1,3-Бис(метилтио)аллиллитий, являющийся синтетическим эквивалентом аниона $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$, нашел широкое применение в синтезе *транс*- α,β -ненасыщенных альдегидов. Один из примеров такого синтеза представлен на следующей схеме:⁶⁴



На примере карбаниона 2-нитрофенилтионитрометана показано,^{68,69} что α -сульфенилкарбанионы относительно легко ацилируются хлорангидридами карбоновых кислот с образованием α -арилтиокетонов.



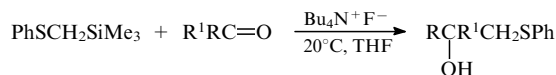
Учитывая возможность последующего удаления сульфидной функции, можно рассматривать этот метод как один из альтернативных методов синтеза кетонов.



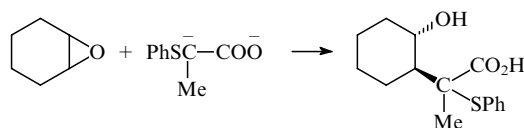
Присоединение аниона фенилтионитрометана к карбонильной группе альдегидов с последующей дегидратацией и озонированием используется в синтезе тиоловых эфиров карбоновых кислот.⁷⁴

2. Синтез спиртов

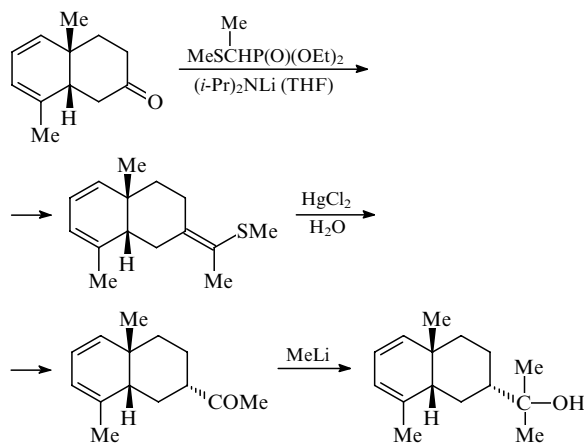
Образование гидроксильной группы может происходить или в результате присоединения α -сульфенилкарбанионов к sp^2 -гибридизованному атому углерода карбонильной группы, или в результате раскрытия оксиранового цикла. Так, например, описан⁷⁵ синтез вторичных спиртов, содержащих в α -положении фенилтиогруппу, из фенилтио(триметилсил)-метана и кетонов с последующим элиминированием триметилсилильной группы.



При получении α -производных циклогексанола используют раскрытие оксиранового цикла под действием дианиона 1-карбоксиэтилфенилсульфида.⁶⁵

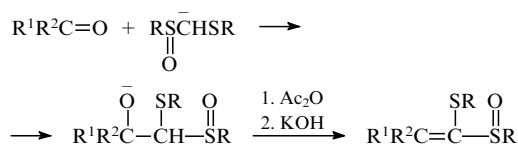


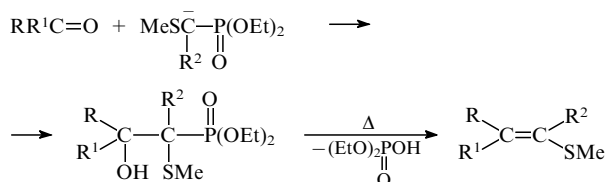
В литературе описан⁷⁶ многоступенчатый синтез третичных спиртов, в основе которого лежит присоединение метил(α -диэтоксифосфонил)этилсульфида к карбонильной группе циклического кетона и последующее ступенчатое элиминирование диэтоксифосфоновой кислоты и метилтиогруппы и присоединение метиллития к карбонильной группе.



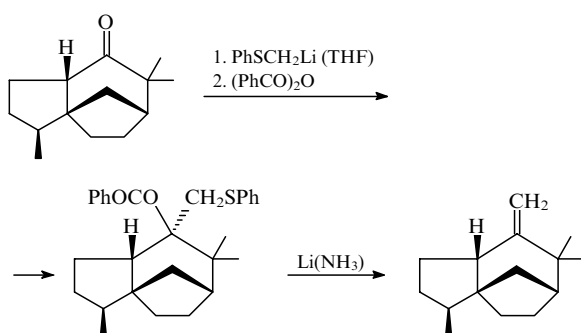
3. Синтез ненасыщенных соединений

Очень важным является использование α -сульфенилкарбанионов для образования новых связей $\text{C}=\text{C}$ в мягких условиях. Присоединение α -сульфенилкарбанионов к карбонильной группе кетонов приводит к β -гидроксисульфидам, которые после элиминирования гидроксильной группы превращаются в ненасыщенные сульфиды.¹

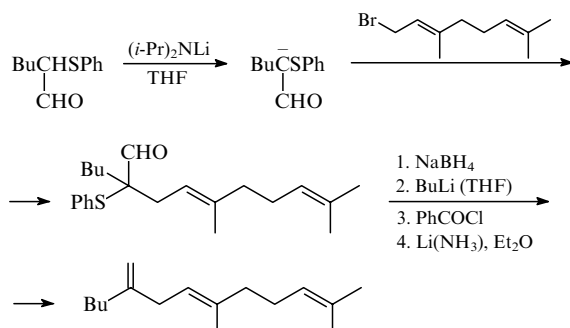




С участием α -сульфенилкарбанионов разработано несколько способов метилирования кетонов.⁶⁴ Один из них заключается в присоединении α -сульфенилкарбанионов к кетонам с образованием β -гидроксисульфидов, которые после ацилирования и восстановительного элиминирования фенилтиогруппы превращаются в метиленипроизводные. Этим способом получен сесквитерпен зизаен.

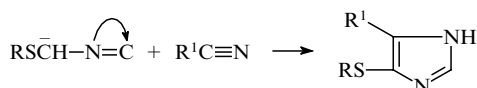


Алкилирование карбаниона $BuC^-(CHO)-SPh$ с последующим восстановительным расщеплением связи C—S используется в синтезе 2-бутил-5,9-диметил-1,4,8-декатриена.¹

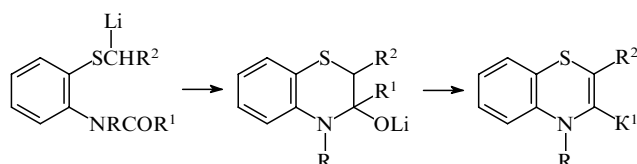


4. Синтез гетероциклических соединений

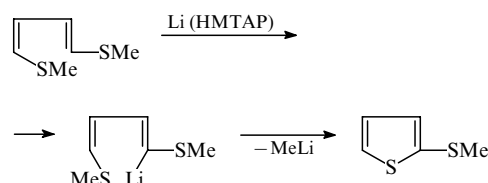
Функциональнозамещенные α -сульфенилкарбанионы часто используют в синтезе гетероциклических соединений. Например, взаимодействие α -изоциано- α -сульфенилкарбаниона с нитрилами приводит к образованию имидазолов.⁶⁴



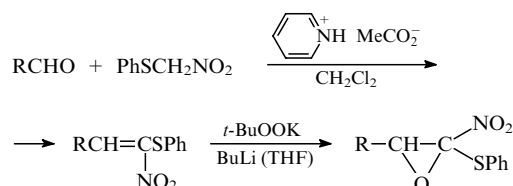
Описан⁷¹ также синтез 4Н-1,4-бензотиазинов, протекающий по следующей схеме:



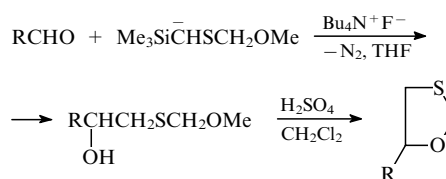
Отмечается,⁶⁴ что металлирование 1,4-бис(алкилтио)-алкадиена литием в присутствии гексаметилтриамидофосфата (НМТАР) сопровождается циклизацией с образованием алкилтиопроизводных тиафена, например:



Присоединение аниона фенилтионитрометана к карбонильной группе альдегидов с последующей дегидратацией и селективным окислением этиленовой связи лежит в основе синтеза оксиранов, содержащих фенилтиогруппу.^{78, 79}



Функционализированные β -гидроксисульфиды, образующиеся в результате присоединения α -сульфенилкарбанионов к карбонильной группе альдегидов, могут подвергаться циклизации с участием гидроксильной и других функциональных групп, что используется в синтезе 1,3-оксатиолонов.⁸⁰



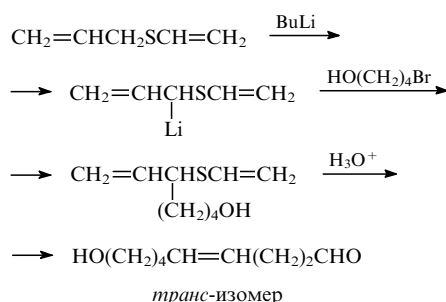
R = Ph, 4-MeOC6H4, 4-ClC6H4

Описан также синтез тиранов⁸⁰ и других гетероциклических соединений⁸¹ на основе α -сульфенилкарбанионов.

5. Синтез природных соединений

Кроме приведенного выше синтеза сесквитерпена зизаена, функциональнозамещенные α -сульфенилкарбанионы нашли широкое применение и в синтезах других природных соединений. Так, например, аллильные карбанионы являются важнейшими полупродуктами в синтезе ювенильных гормонов — цембранолидов (схема 3).⁶⁴

Металлированием аллилвинилсульфида с последующим алкилированием и тиоклайзеновской перегруппировкой получен гидроксиальдегид, который является ключевым соединением в синтезе феромона пропилура.⁶⁴



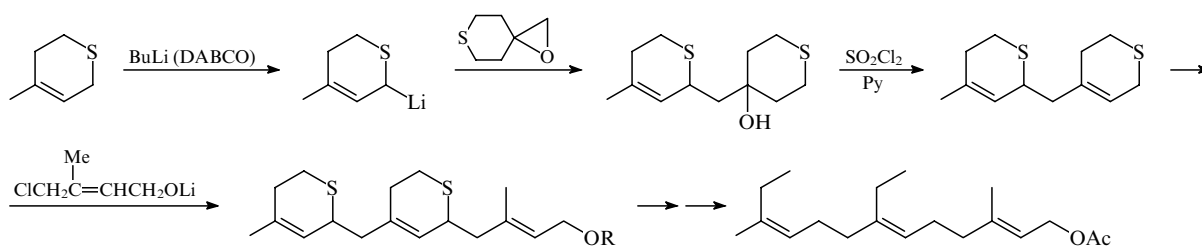
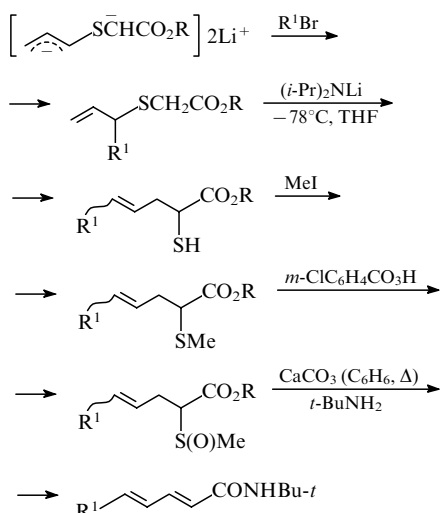


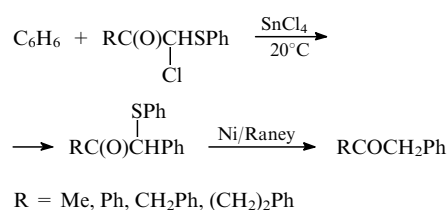
Схема 3

DABCO — диазобисцикло[2.2.2]октан

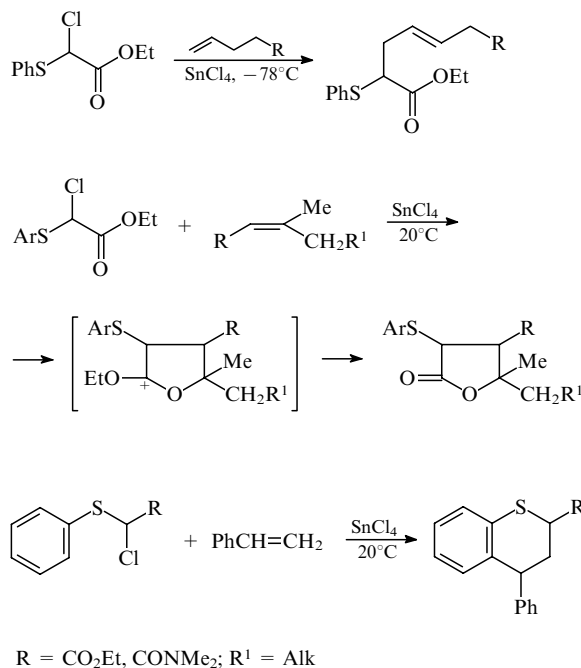
Дианион эфира аллилтиоуксусной кислоты является удобным реагентом для стереоселективного синтеза производных (2*E*, 4*E*)-диеновых кислот, например, предшественника инсектицида пеллиторина.^{82, 83}



Алкилированием бензола (ацилхлорметил)фенилсульфидом в присутствии четыреххлористого олова с последующим восстановительным элиминированием фенилтиогруппы получен ряд алкил(арил)бензилкетонов.⁸⁵

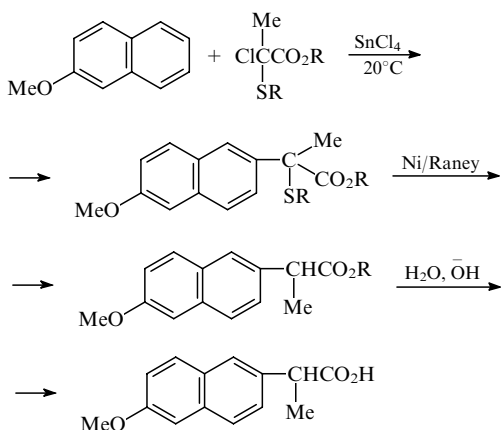


Другим направлением использования α-сульфенилкарбокатионов в многоступенчатых органических синтезах является их взаимодействие с терминальными алкенами по еновому типу,⁸⁶ что иногда применяют для получения некоторых гетероциклических соединений.

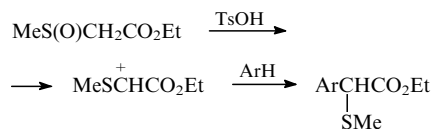
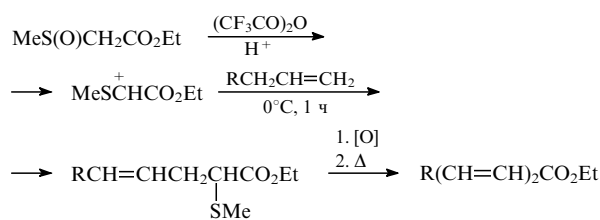


IV. Генерирование α-сульфенилкарбокатионов

Источниками α-сульфенилкарбокатионов являются, как правило, α-хлорсульфиды, на основе которых разработан ряд методов введения сульфидной функции в ароматические соединения. Этот синтетический прием используется в многоступенчатых органических синтезах, в частности, в синтезах различных карбонильных соединений. Так, например, синтез α-(6-метокси-2-нафтил)пропионовой кислоты включает стадии алкилирования β-метоксинафталина эфиром α-хлор-α-алкилтиопропионовой кислоты с последующим элиминированием алкильной функции и гидролизом эфирной группы.⁸⁴



В качестве источников α-сульфенилкарбокатионов используют также некоторые сульфоксиды, которые генерируют α-сульфенилкарбокатионы в условиях перегруппировки Пуммерера. Так, например, отмечается,⁶⁴ что карбокатион MeSC⁺HCO₂Et, полученный перегруппировкой Пуммерера из сульфоксида MeS(O)CH₂CO₂Et, вступает в реакцию с терминальными алкенами по еновому пути (применяется в синтезе диеновых кислот), а также в реакцию алкилирования ароматических углеводов.⁸⁷

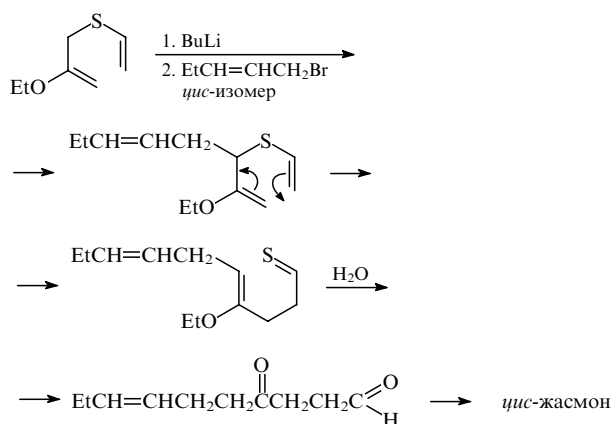
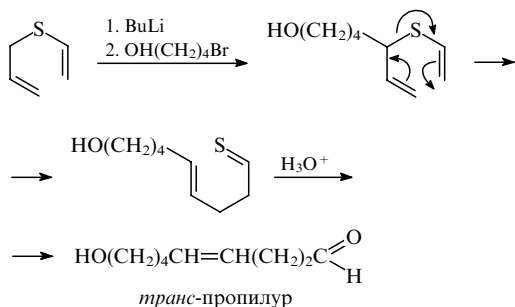


Ar = Ph, C₆H₄Me, C₆H₄Cl

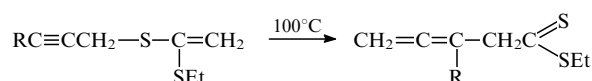
V. Реакции, протекающие с перегруппировкой сульфидов

Среди известных перегруппировок сульфидов наибольшее применение нашла тиоперегруппировка Кляйзена, а также различные сигматропные миграции алкил- и арилтиогрупп. Используются также перегруппировки, связанные с миграцией других функциональных групп и атомов водорода.

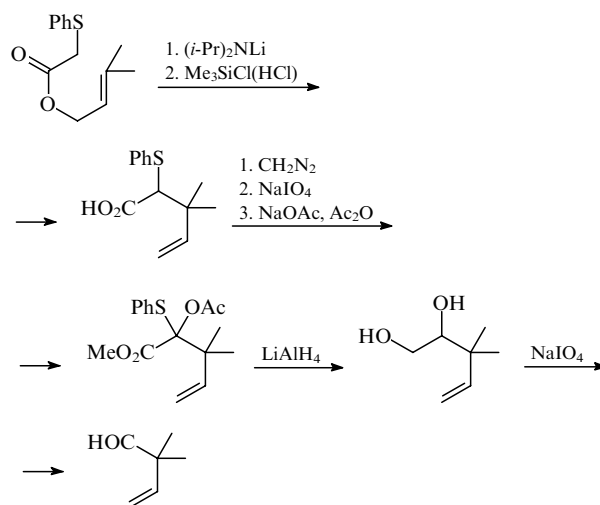
Тиоперегруппировка Кляйзена карбанионов аллилсульфидов с дальнейшим алкилированием и расщеплением связи C_{алл}-S (или ее гидролизом) является удобным методом синтеза некоторых алифатических природных продуктов.¹



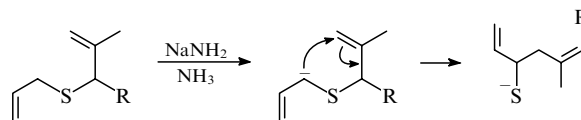
Особый интерес представляет тиоперегруппировка Кляйзена 1-алкилтио-1-пропаргилтиоалкенов¹ в труднодоступные алкиловые эфиры диендитиокарбоновых кислот, для которых другие методы синтеза пока еще не разработаны.



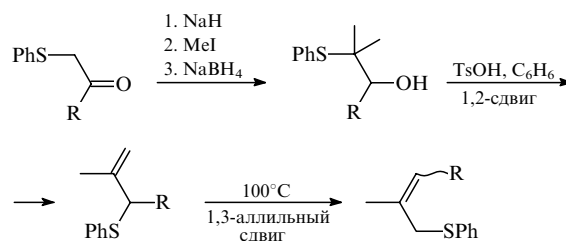
Перегруппировка Кляйзена аллил-α-фенилтиоацетатов приводит к α-фенилтиокарбоновым кислотам, которые далее можно превратить в β,γ-ненасыщенные альдегиды и относительно труднодоступные (Z)-диен-2-карбоновые кислоты.⁸⁸



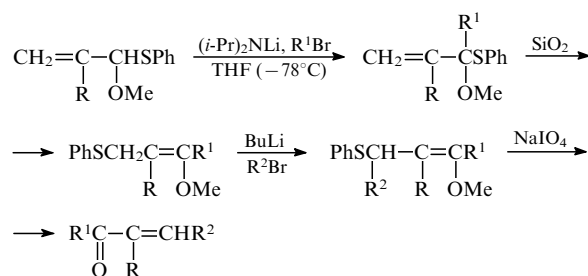
При синтезе ненасыщенных тиолятов на основе аллилсульфидов происходит [2,3]-сигматропная перегруппировка карбаниона аллилсульфида.⁸⁹



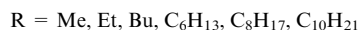
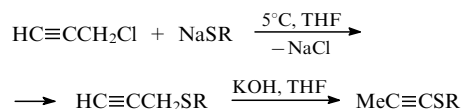
Значительное количество перегруппировок сульфидов связано с миграцией алкил- или арилтиогрупп.⁹⁰⁻⁹⁵ Так, например, получение ненасыщенных сульфидов на основе β-оксоалкилсульфидов включает перегруппировки по типу 1,2- и 1,3-сдвигов, позволяющие перемещать фенилтиогруппу по цепи на один атом углерода.⁹⁰



Синтез ненасыщенных кетонов на основе β-метоксисульфидов⁹¹ содержит стадию перегруппировки с миграцией фенилтиогруппы по типу 1,3-сдвига.

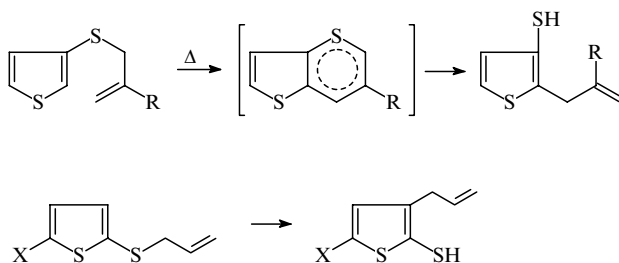


Пере­группировка пропаргилалкилсульфидов с миграцией алкилтиогруппы по типу 1,3-сдвига лежит в основе синтеза алкилтиопропинов, используемых для получения полимеров.⁹³

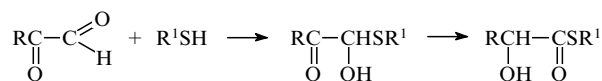


Миграция алкилтиогруппы в индоле из положения 3 в положение 2, которая происходит под действием трифторуксусной кислоты,⁹⁵ является очень важной для синтеза 2-индолилалкилсульфидов, так как сульфенилирование индола сульфенилхлоридами протекает, как правило, в положение 3 (см.^{96,97}).

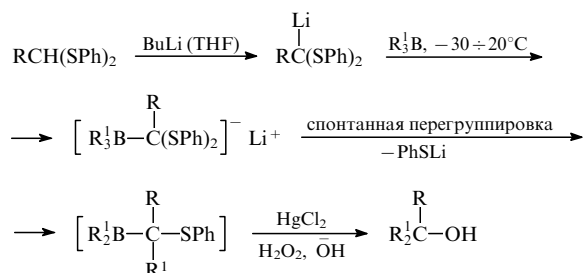
Очень важной с точки зрения синтеза 2- и 3-аллилтиофенолов является 3,3-сигматропная перегруппировка аллил-2- и аллил-3-тиенилсульфидов, проходящая через шестичленное переходное состояние.⁸⁹



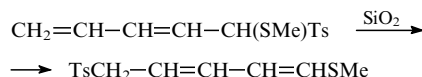
Наряду с приведенными выше, разработан ряд синтезов на основе перегруппировок, протекающих с миграцией атомов водорода, алкильных, аренсульфонильных и других функциональных групп. Так, например, синтез эфиров α -гидрокситиокарбоновых кислот на основе α -оксоальдегидов и тиолов, базируется на перегруппировке промежуточно образующихся β -оксо- α -гидроксиалкилсульфидов, которая идет с миграцией атома водорода.



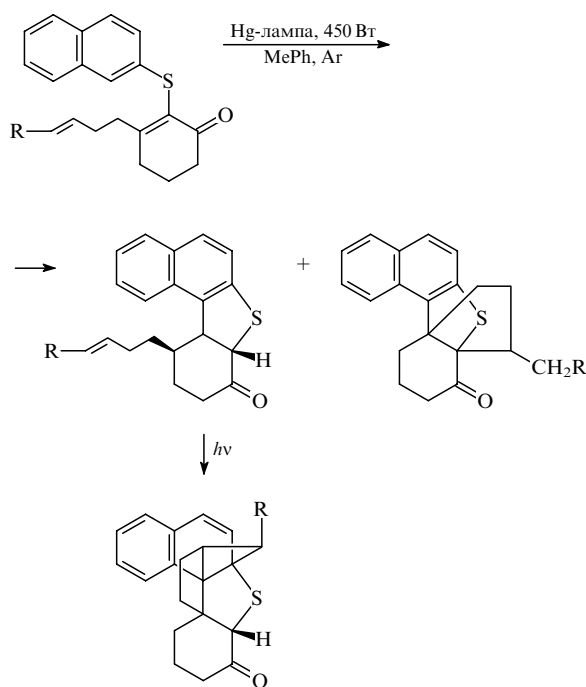
Миграция алкильной группы особенно характерна для сульфидов, содержащих боралкильные группы, что используется в синтезе третичных спиртов на основе тиоацеталей.⁹⁸



Пере­группировка с миграцией аренсульфонильной группы характерна для сульфидов, содержащих у аллильного атома углерода аренсульфонильные и алкил(арил)тиогруппы.^{99,100} Так, например, синтез 1-метилтио-5-тозилпента-1,3-диена базируется на перегруппировке 1-метилтио-1-тозилпента-2,4-диена.



Описан синтез циклических сульфидов на основе фотоиндуцируемой внутримолекулярной реакции циклоприсоединения арилтиоциклогексенонов¹⁰¹ и фенилтиоциклогексенонов.¹⁰²



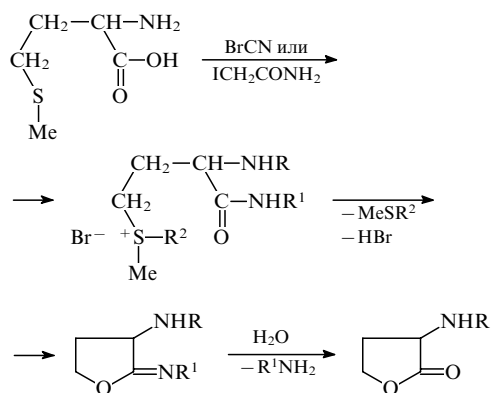
VI. Синтезы на основе первичных продуктов превращения сульфидов

Превращение сульфидной функции в сульфениевую, илидную, сульфоксидную, сульфилиминную и другие с их последующей трансформацией широко применяется в многоступенчатых органических синтезах. При этом, как правило, продукты первичного превращения сульфидов образуются с высокими выходами и часто используются без выделения из реакционной смеси.

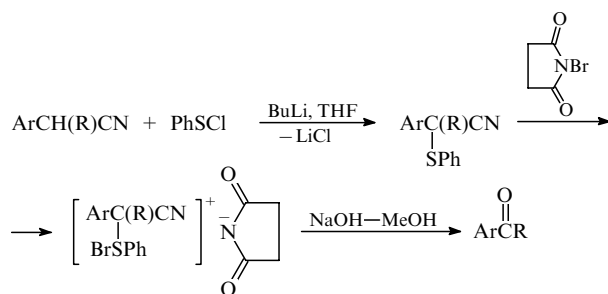
1. Синтезы через сульфениевые соли

Превращение сульфидной функции в сульфениевую является одним из важнейших синтетических приемов, широко применяемых в многоступенчатых органических синтезах. Так, например, защита карбоксильной группы с помощью образования алкилтиометилловых сложных эфиров $\text{RCO}_2\text{CH}_2\text{SR}^1$ дает производные, стабильные к действию щелочей и восстановителей, что нашло применение в пептидном и фосфатидном синтезах.¹ Для удаления алкилтиометильной группы действием иодистого метила ее превращают в сульфениевую, которую затем расщепляют раствором щелочи, т.е. превращение сульфидной функции в сульфениевую с последующим расщеплением является одним из методов элими-

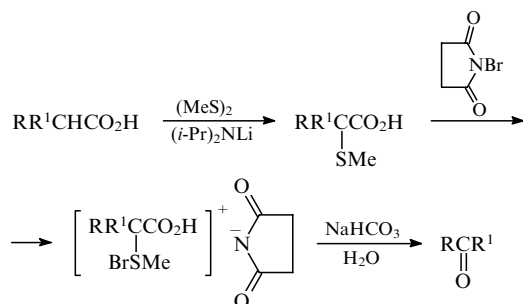
нирования сульфидной функции. На базе реакции образования сульфониевых солей разработан метод специфического расщепления пептидов по метиониновым звеньям с внутримолекулярным замещением атома кислорода соседней амидной группой.¹



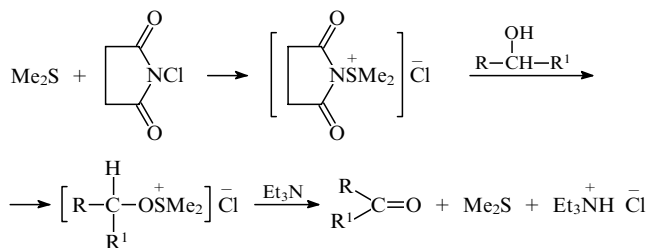
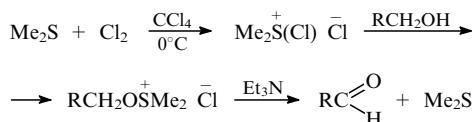
Синтез кетонов на основе нитрилов ArCH(R)CN ($\text{R} = \text{Alk}$, Ar) состоит в фенилсульфенировании нитрила, превращении сульфидной функции в сульфониевую и расщеплении последней системой водный раствор $\text{NaOH} - \text{MeCN}$.



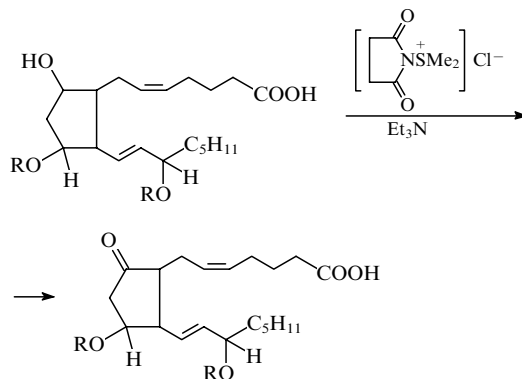
Аналогичный синтетический прием применяется в окислительном декарбоксилировании карбоновых кислот, где в качестве окислителя используется N-бромсукцинимид.¹



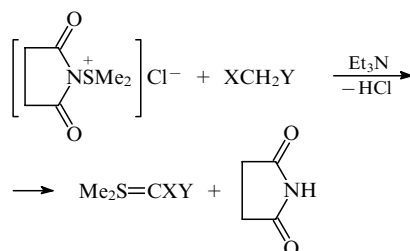
В синтетической органической химии при окислении первичных и вторичных спиртов в карбонильные соединения широко применяются комплексы диметилсульфида с хлором и N-хлорсукцинимидом (реактив Кори – Кима). Образование карбонильного соединения в этом случае происходит в результате расщепления промежуточно образующейся алкоксисульфониевой соли.¹⁰³



В улучшенном синтезе простагландинов, описанном в работе¹⁰³, реактив Кори – Кима используется для превращения гидроксильной группы в кетонную.

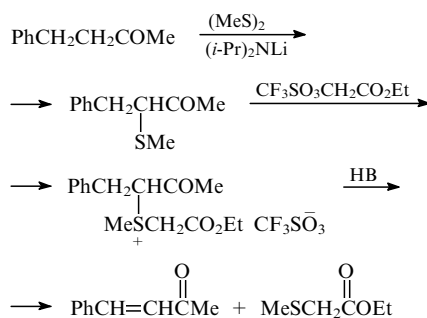


Показано,¹⁰⁴ что при взаимодействии этого реактива с CH -кислотами в присутствии триэтиламина образуются илиды серы.



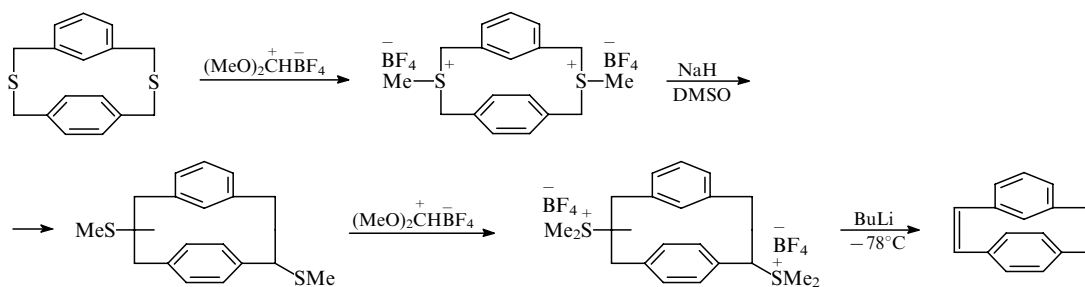
$\text{X} = \text{Br, Ac, CN}$; $\text{Y} = \text{Br, Ac, CO}_2\text{Et, CO}_2\text{Me, Ph}$

Сульфониевый центр активует β -водородные атомы, а отщепленная сульфониевая группа может быть уходящим нуклеофилом в E_2 -реакциях. Превращение сульфидной функции в сульфониевую с дальнейшим удалением последней используется как метод введения двойной углерод-углеродной связи, например, при получении ненасыщенных кетонов из насыщенных.¹⁰⁵



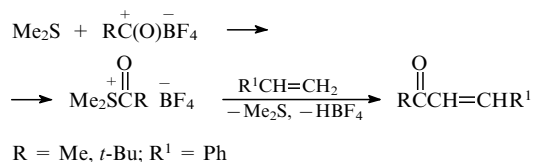
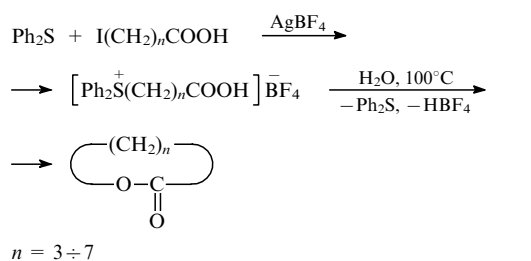
Аналогичный синтетический прием применяется для превращения макроциклических сульфидов в ненасыщенные углеводороды.¹⁰³ Так, например, ключевой стадией синтеза

Схема 4

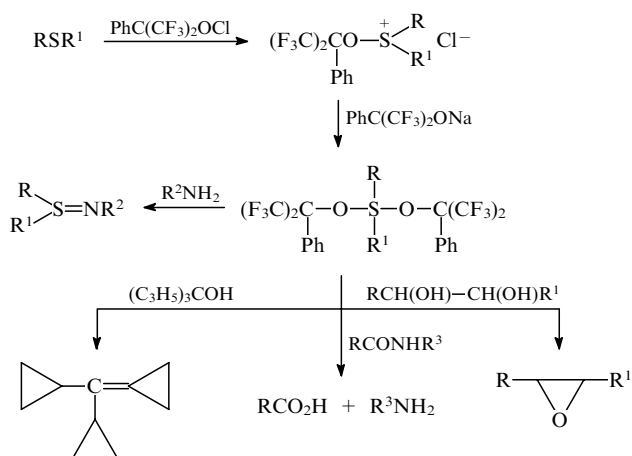


m,n-[2,2]циклофан-1,9-диена является замена сульфидной функции двойной углерод-углеродной связью, осуществляемая в результате перегруппировки Стивенса промежуточно образующегося илида с последующим элиминированием сульфониновой группы (схема 4).

Высокая лабильность связи C—S в солях сульфония позволяет использовать их в качестве переносчиков алкильных и ацильных групп, что нашло применение в реакциях биологического метилирования,¹⁰⁶ а также в синтезах лактонов алканкарбоновых кислот¹⁰⁷ и ненасыщенных кетонов.^{108, 109}



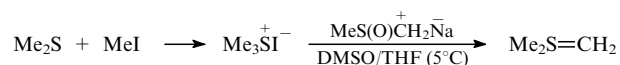
Алкилсульфониевые соли, образующиеся при взаимодействии сульфидов с алкилгипохлоритами легко превращаются в присутствии алколятов в высокореакционноспособные и относительно стабильные диалкоксисульфураны, на основе которых разработан целый ряд синтезов сульфилиминов, оксиранов карбоновых кислот и ненасыщенных углеводородов.¹¹⁰



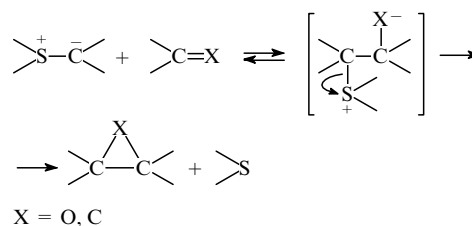
2. Образование илидов серы

а. Перенос алкилиденовых групп

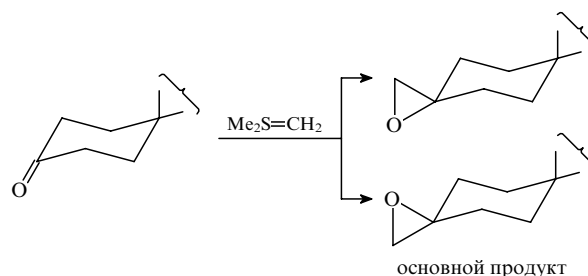
Превращение сульфидов в илиды серы в многоступенчатых органических синтезах обусловлено прежде всего тем, что последние, являясь нуклеофильными реагентами, могут принимать участие в переносе алкилиденовых групп на электрофильную двойную связь с образованием трехчленного цикла, что часто используется в синтезах циклопропанов, оксиранов и других циклических соединений. С учетом доступности альдегидов и кетонов, превращение сульфидов в илиды серы с дальнейшей их конденсацией с альдегидами и кетонами является важным синтетическим методом получения оксиранов самой разнообразной структуры.^{1, 103, 111, 112} В препаративной органической химии в качестве реагента для переноса метиленовой группы широко используется диметилсульфонийметирид, образующийся в результате реакции диметилсульфида с иодистым метилом с последующим гидроиодированием образующейся сульфониновой соли.^{1, 66}



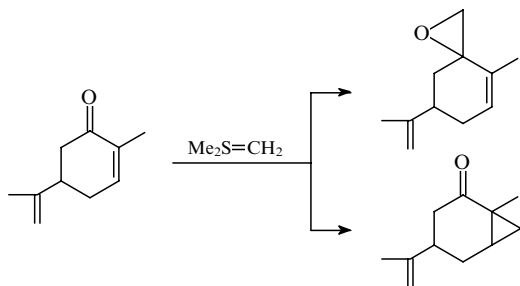
Общий механизм переноса алкилиденовой группы с помощью илидов представлен ниже.¹ Промежуточно образующийся бетаин циклизуется путем прямого замещения у атома углерода.



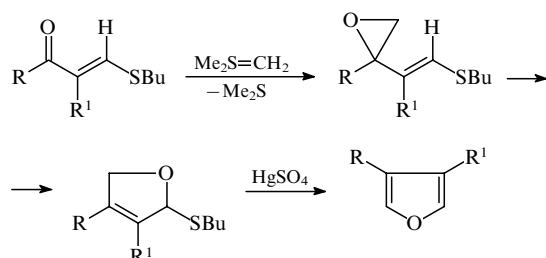
В зависимости от структуры илида и субстрата их присоединение друг к другу может приводить к образованию диастереомерных или структурно изомерных бетаинов. Распад таких бетаинов дает различные продукты. Например, при присоединении диметилсульфонийметирида к холестерону-3 образуются два структурно изомерных продукта с оксирановыми циклами.



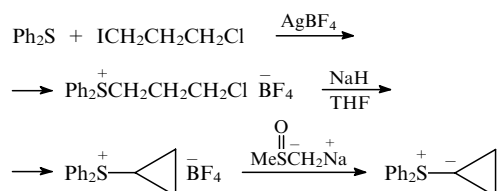
Присоединение этого же илида к карбону приводит к двум различным продуктам, содержащим оксирановый и циклопропановый циклы, с преобладанием первого.



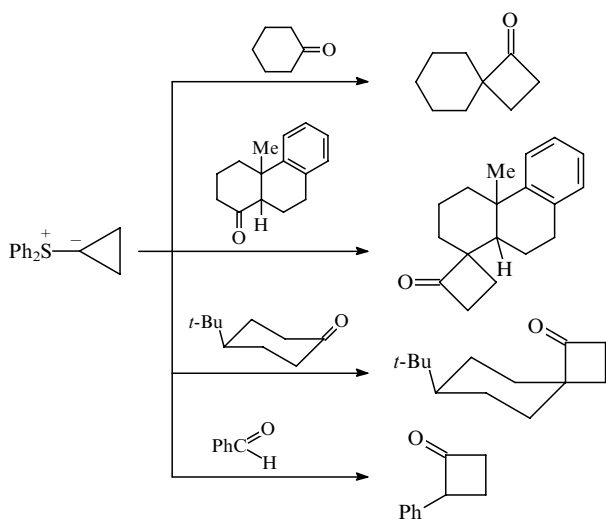
При наличии в молекуле субстрата подвижного атома водорода раскрытие получающегося оксиранового цикла может происходить с последующим образованием пятичленного цикла, что используется в синтезе фуранов на основе диметилсульфонийметилида и ненасыщенных кетонов.¹⁰³



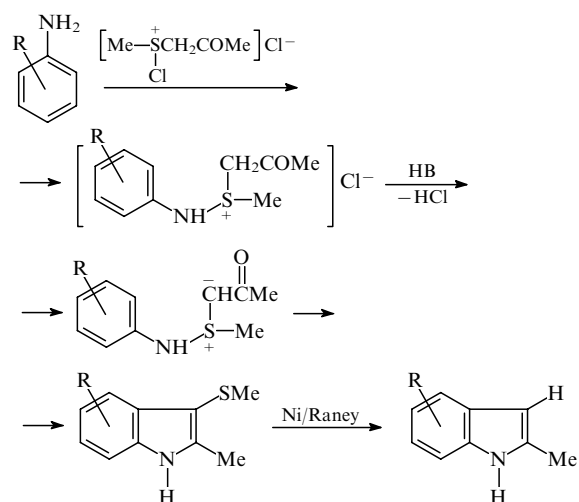
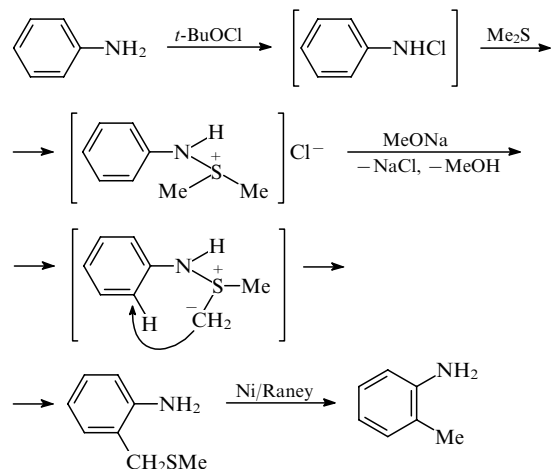
Для переноса триметиленового фрагмента в препаративной органической химии используется дифенилсульфонийциклопропилид, образующийся при взаимодействии дифенилсульфида с 1-иод-3-хлорпропаном в присутствии борфторида серебра.¹⁰³



Перенос триметиленового фрагмента на электрофильную двойную связь при помощи дифенилсульфонийциклопропилида является одним из альтернативных методов получения спироциклоалканонов и циклических кетонов.¹⁰³

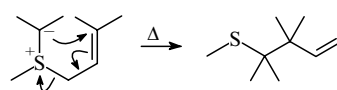


Внутримолекулярный перенос алкилтиометиленовых групп в илидах серы используют для орто-метилирования анилинов¹¹³ и в синтезе индолов.¹¹⁴

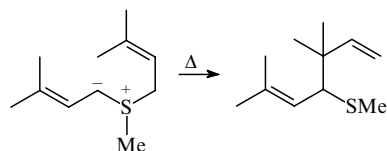


6. Перегруппировки илидов

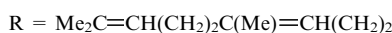
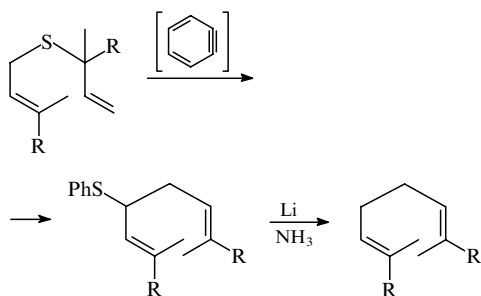
Вторым направлением использования илидов серы в органическом синтезе является получение продуктов, образующихся в результате их перегруппировок. Обычно эти перегруппировки протекают довольно легко с образованием новой углерод-углеродной связи. Так, например, [2,3]-сигматропная перегруппировка аллилсульфонийалкилидов приводит к бут-3-енилсульфидам.¹



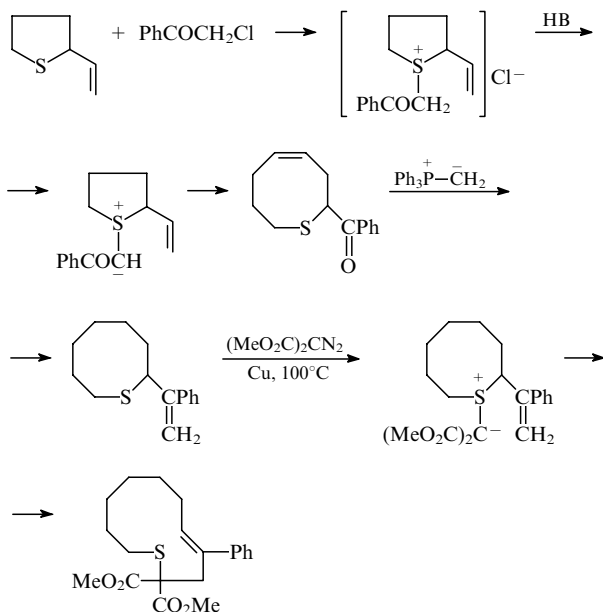
Как правило, эта перегруппировка проходит с инверсией аллильной группы и может использоваться для переноса хиральности с атома серы на углерод.¹¹⁵



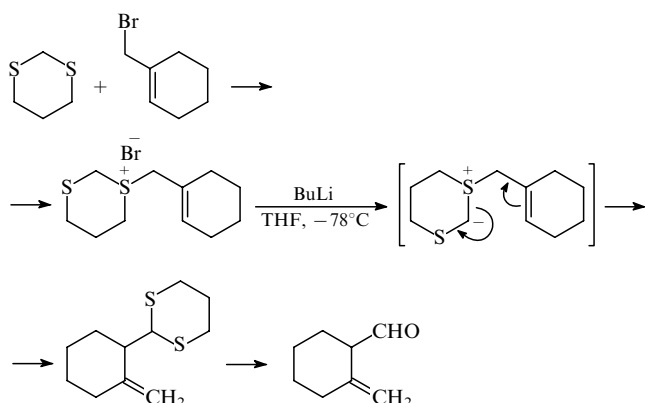
[2,3]-Сигматропная перегруппировка аллилсульфонийалкилидов была применена для синтеза сквалена.¹¹⁶



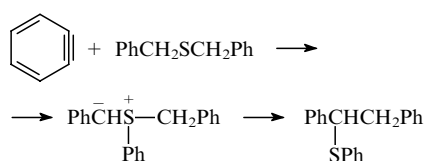
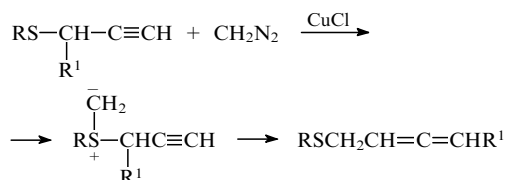
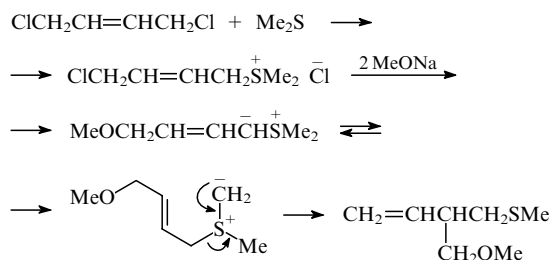
В методе последовательного расширения цикла в циклических сульфидах, описанном в работе ¹¹⁷, используется аналогичная перегруппировка.



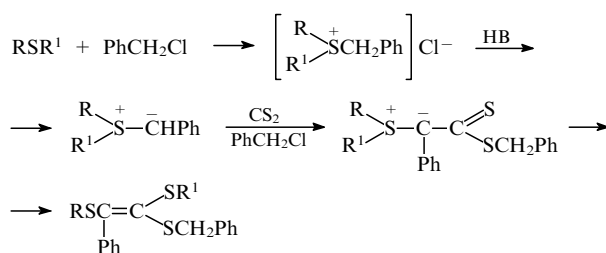
Одна из стадий синтеза β,γ -ненасыщенных альдегидов на основе 1,3-дитиана ¹⁰³ состоит в [2,3]-сигматропной перегруппировке промежуточно образующегося илида.



На основе перегруппировки соответствующих илидов серы, протекающей по типу 1,2-сдвига, разработан ряд методов синтеза полифункциональных сульфидов. ^{1, 118}

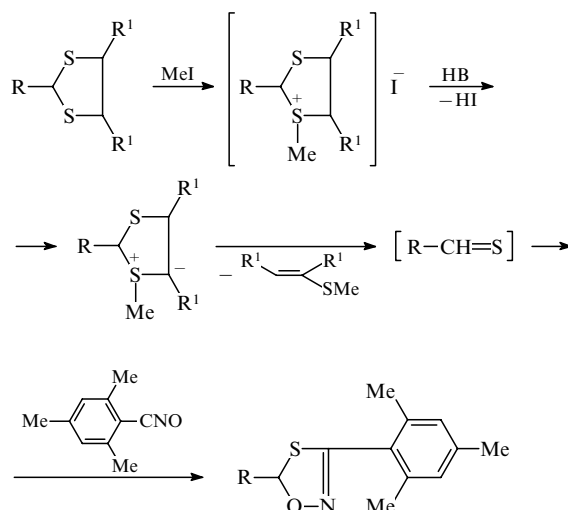


Описаны примеры использования и других перегруппировок илидов серы в синтезах сульфидов. Так, например, синтез 1,1,2-трис(алкилтио)алкенов на основе диалкилсульфидов включает перегруппировку илидов, стабилизированных введением тиокарбонильной группы. ¹¹⁸



в. Фрагментация илидов серы

Превращение 1,3-дитиоланов в тиоальдегиды базируется на фрагментации промежуточно образующегося илида. ¹¹⁹ Для улавливания тиоальдегида используют N-оксид мезитонит-

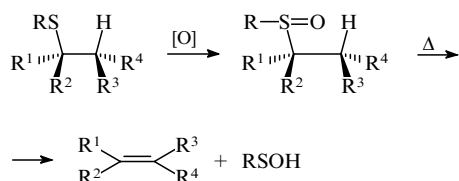


рила, который дает с тиаальдегидом устойчивые 1,4,2-окса-тиазолы. В отсутствие «ловушки» образуются полимеры или тримеры.

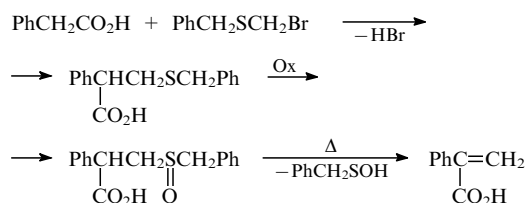
Благодаря реакции фрагментации S-илидов, 1,3-дитиоланы являются удобными реагентами для получения различных тиаальдегидов.

3. Синтезы сульфоксидов

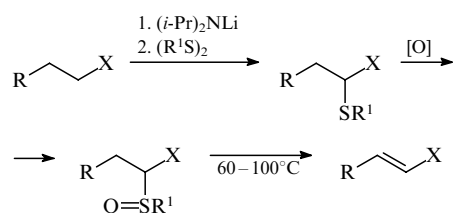
Иной подход к проблеме расщепления связи C—S в сульфидах основан на склонности сульфоксидов к термическому *цис*-элиминированию, результатом которого является создание двойной углерод-углеродной связи.¹



Существенным для этого превращения является наличие эффективных селективных методов окисления сульфидов, поиск которых интенсивно ведется в последние годы.^{120–126} Наличие в молекуле сульфоксида сильных электроноакцепторных групп способствует протеканию термического *цис*-элиминирования. Наглядным примером является синтез α -фенилакриловой кислоты, описанный в работе¹²⁷.

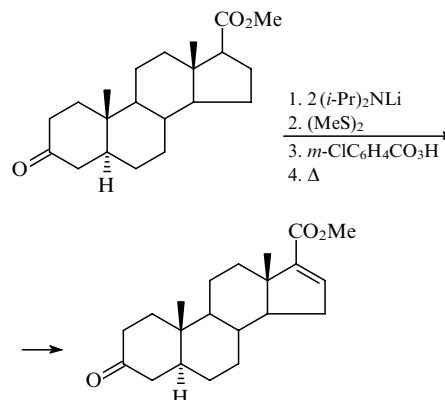
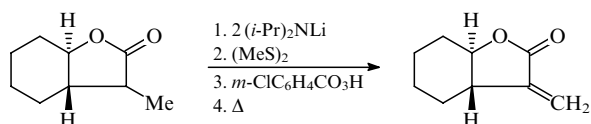


Более детально метод введения двойной углерод-углеродной связи с (*E*)-конфигурацией исследован в работе¹²⁸. Суть метода состоит во введении фенилтио- или метилтио- групп в α -положение к электроноакцепторной группе, окислении сульфидной функции до сульфоксидной и термическом элиминировании последней.

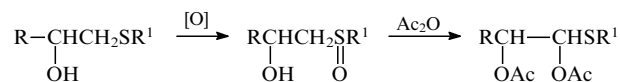


X = COR, CO₂R, CN; R = Alk, Ar; R¹ = Ph, Me

Элиминирование бензолсульфеновой кислоты происходит очень легко при кипячении в бензоле или четыреххлористом углеороде, в то время как для отщепления метилсульфеновой кислоты необходимо нагревание в толуоле. Аналогичная цепь превращений используется в синтезе α -метил-3-лактонов, а также для селективного введения двойной связи в α,β -положение к сложноэфирной группе стероидов.¹²⁹



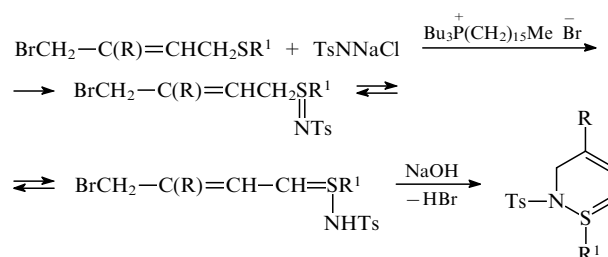
Другим направлением использования сульфоксидов в органическом синтезе является их перегруппировка в присутствии уксусного ангидрида (перегруппировка Пуммерера). Эта перегруппировка широко применяется для превращения одних сульфидов в другие.^{1, 130}



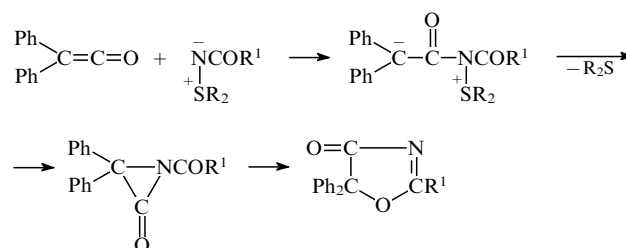
4. Реакции, сопровождающиеся образованием сульфилиминов

а. Реакции циклизации и циклоприсоединения

Превращение сульфидов в сульфилимины с последующей их циклизацией или циклоприсоединением к соединениям, содержащим двойные или тройные связи, используется в синтезах гетероциклических соединений. Так, например, в работе¹³¹ описано получение азотсодержащих гетероциклических соединений на основе аллилалкилсульфидов, включающий стадию окислительного иминирования сульфида натрийхлорамидом *n*-толуолсульфокислоты с последующей циклизацией образующегося сульфилимина.

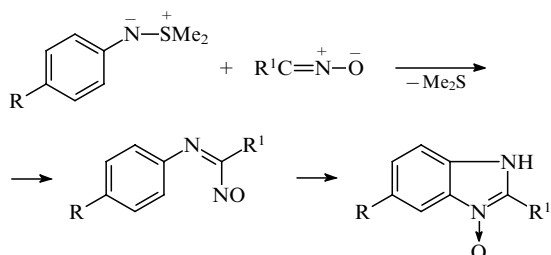


N-Ацилсульфилимины, образующиеся в результате взаимодействия сульфидов с N-хлорамидами карбоновых кислот, относительно легко вступают в реакцию циклоприсоединения с дифенилкетеном, что используется в синтезе 1,3-оксазол-4-онов.¹³²

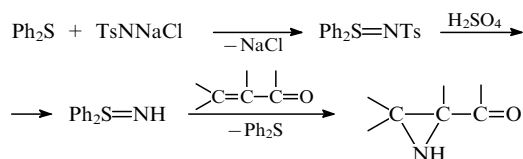


По существу, реакция представляет перенос ациламидогруппы на электрофильную двойную связь.

Циклоприсоединение N-арилсульфилиминов к нитрилоксидам применяют для получения N-оксидов бензимидазолов.¹³³

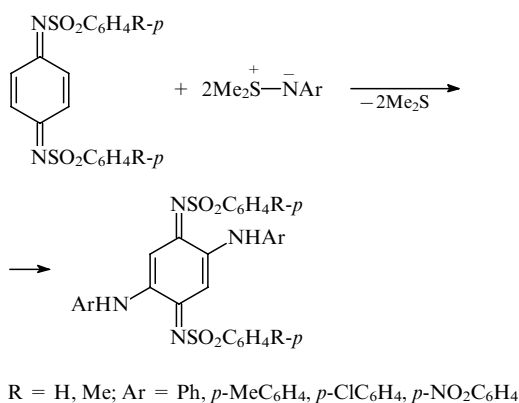
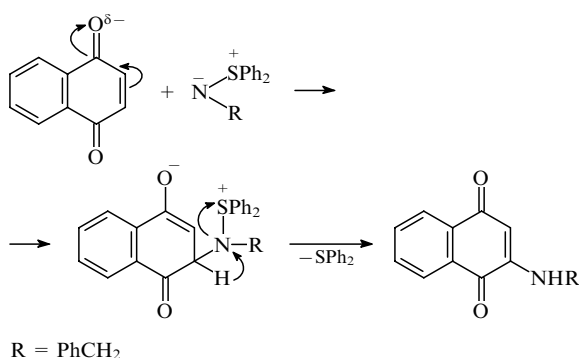


Синтез азиридинов на основе сульфидов базируется на реакции циклоприсоединения дифенилсульфилиминов к двойной связи α,β -ненасыщенных кетонов.^{134, 135}



6. Перенос ариламиногрупп

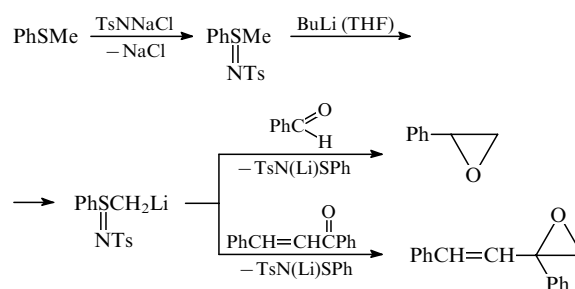
Кроме реакций циклоприсоединения, перенос иминного фрагмента сульфилиминов на электрофильную двойную связь используется также для введения ариламиногрупп в хиноидное ядро хинонов¹³⁶ и хинониминов.¹³⁷



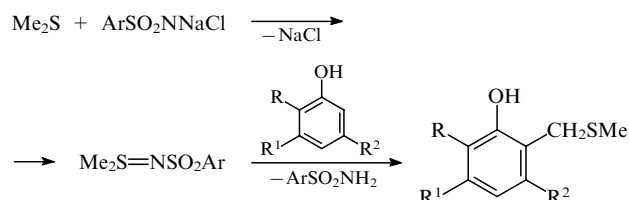
в. Перенос алкилиденовых групп

Сильное электроноакцепторное влияние аресульфонилиминогруппы в N-аресульфонилсульфилиминах увеличивает кислотность α -атомов водорода S-алкильных групп, что

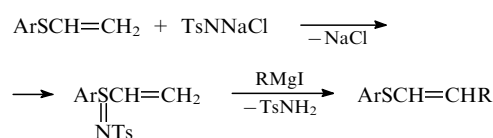
способствует их замещению на атом щелочного металла. Такие металлоорганические соединения используются в качестве нуклеофильных реагентов, переносящих алкилиденовые группы на электрофильную двойную связь (например C=O) с образованием трехчленного цикла.^{138, 139} Уходящей группой, отщепление которой приводит к образованию трехчленного цикла, является стабильный анион N-арилсульфонилсульфенамида, что также способствует протеканию этого процесса.



Введение метилтиометильной группы в ядро фенолов с помощью N-арилсульфонил-S,S-диметилсульфилиминов используется в синтезе метилбензилсульфидов.^{139, 140}

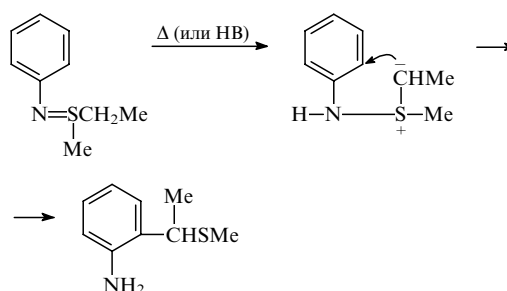


Описано¹⁴¹ превращение винилсульфида ArSCH=CH₂ в ArSCH=CHR через соответствующий сульфилимин по реакции типа реакции Михаэля с использованием магниорганических соединений.

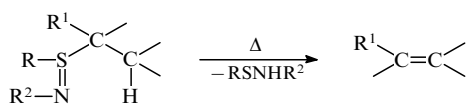


г. Перегруппировки сульфилиминов

При нагревании, а также при обработке основаниями некоторые N-арилсульфилимины претерпевают перегруппировку типа Соммле, что используется для введения алкилтиометильных групп в орто-положение анилинов.¹³⁹

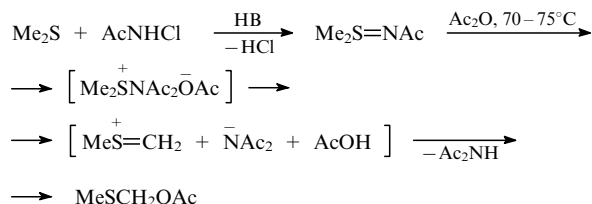


S-Алкилсульфилимины, содержащие β -атомы водорода, при нагревании претерпевают перегруппировку с образованием алкенов,¹⁴² что может служить одним из методов элиминирования сульфидной функции.



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^2 = \text{Ar}, \text{MeCO}$

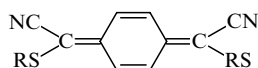
Перегруппировка Пуммерера N-ацилсульфилиминов используется для превращения диметилсульфида в метил-(ацетоксиметил)сульфид.¹



VII. Практическое применение сульфидов

1. Сульфиды в макромолекулярной химии

В макромолекулярной химии сульфиды применяются в нескольких направлениях. Одним из них является использование сульфидов в качестве мономеров. Как правило, в этом случае, наряду с сульфидной функцией, сульфиды содержат ненасыщенные связи или другие функциональные группы, которые непосредственно принимают участие в формировании полимерной цепи в результате реакций полимеризации или поликонденсации.¹⁴³ Так, на основе дивинилсульфида получен ряд гомополимеров и сополимеров,¹⁴⁴ содержащих атомы серы в основной цепи. В работе¹⁴⁵ описан синтез и изучена реакция полимеризации 7,8-бис[алкил(арил)тио]7,8-дицианохинодимеров общей формулы



$\text{R} = \text{Et}, t\text{-Bu}, \text{Ph}$

При $\text{R} = \text{Et}$ полимеризация протекает по радикальному, анионному и катионному механизмам с образованием полимера с этилтиогруппой в боковой цепи, при $\text{R} = \text{Ph}$ — по радикальному и анионному механизмам, при $\text{R} = t\text{-Bu}$ мономер не полимеризуется, что, по мнению авторов¹⁴⁵, обусловлено стерическим эффектом.

В патентной литературе^{146, 147} описан синтез полифениленсульфидов на основе реакции поликонденсации *o*- и *m*-дихлордифенилсульфидов с сульфидом натрия в среде органического растворителя. Поликонденсацией дисульфида $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ с монохлорангидридом триметиллитового ангидрида с последующей циклизацией полиамидокислоты получены ароматические политоэфирамидимиды, обладающие хорошими механическими свойствами, высокой термостойкостью и пластичностью.¹⁴⁸ Синтез ароматических поликетонов, содержащих в основной цепи атомы серы, базируется на реакции поликонденсации дифенилсульфида и фосгена.¹⁴⁹ Реакцией поликонденсации 2,2'-дигидроксидифенилсульфида и формальдегида получен новый тип сшиваемого сульфид-формальдегидного полимера.¹⁵⁰

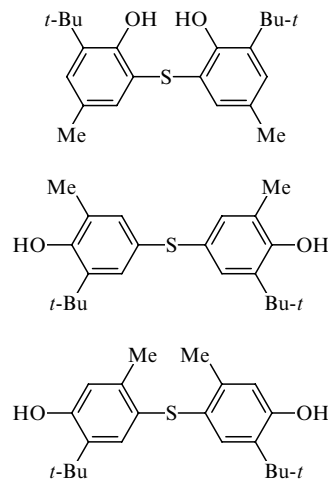
Вторым направлением применения сульфидов в макромолекулярной химии является их участие в регулировании процессов образования полимеров. Отмечается,¹⁵¹ например, что сульфиды PhCH_2SR и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SR})_2$ являются инициаторами радикальной полимеризации стирола. Принцип действия таких инициаторов заключается в иницирова-

нии процесса радикальной полимеризации и переносе полимерной цепи на заключительной стадии полимеризации, что в конечном итоге приводит к линейной зависимости среднечисленной молекулярной массы полимера от времени полимеризации. Отмечено также влияние сульфидов на катионную полимеризацию простых виниловых эфиров, иницируемую УФ-светом и солями сульфония,¹⁵² скорость которой с увеличением нуклеофильности сульфида уменьшается. В производстве белых и светлых резин в качестве ускорителя вулканизации, не вызывающего подвулканизацию, нашел широкое применение 2,4-динитрофенил-2-бензотиазолсульфид.¹⁵³

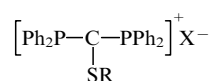
Третье направление применения сульфидов в макромолекулярной химии — стабилизация и защита полимерных материалов от негативного действия различных факторов (света, тепла, кислорода и др.). Например,^{154, 155} диалкилсульфиды разрушают пероксиды, формирующиеся в процессе окислительной деструкции полимеров без образования свободных радикалов, что является очень важным для прекращения окислительной деструкции. Эти соединения очень эффективны в смесях с другими стабилизаторами, в частности, фенольного или аминного типа.

Взаимное усиление защитного действия объясняется тем, что один из стабилизаторов обрывает процесс деструкции, отдавая водород пероксидным радикалам, а другой разрушает гидропероксиды. Диалкил- и диарилсульфиды в смесях с другими веществами являются эффективными стабилизаторами для виниловых полимеров, полиолефинов и поливинилацеталей.

В качестве стабилизаторов резины, защищающих ее от действия кислорода и тепла, нашли применение диарилсульфиды, содержащие в ароматических ядрах гидроксильные и алкильные группы.¹⁵⁶



Фосфорсодержащие сульфиды являются эффективными антипиренами, предохраняющими полимерные материалы от возгорания.²⁵

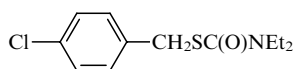


$\text{X} = \text{SO}_4, \text{BF}_4, \text{AlCl}_4$

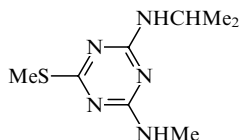
2. Биологическая активность сульфидов

Целый ряд соединений, содержащих сульфидную функцию, применяется в сельском хозяйстве в качестве эффективных пестицидных препаратов.¹⁵⁷ Так, например, 2-хлорфенил-2'-хлорбензилсульфид известен под коммерческим названием хлорбензид или хлороцид и используется в качестве эффек-

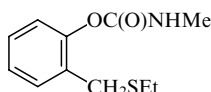
тивного акарицидного препарата для борьбы с растительными клещами на овощах. В качестве гербицидных препаратов для борьбы с просовидными сорняками нашли применение бентиокарб



и десметрин,



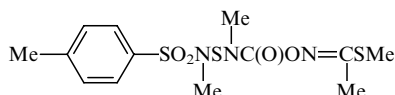
а в качестве инсектицидного препарата в борьбе против тли используется этифенкарб.



Бутил-2-бензтиазолилсульфид применяется в качестве дефолианта тонковолокнистого хлопчатника.

В последние годы исследования по изучению биологической активности сульфидов были направлены как на поиск новых, так и на модификацию уже известных пестицидных препаратов с целью снижения их токсичности для теплокровных. Так, например, метомил $\text{MeNHCOON}=\text{C}(\text{Me})-\text{SMe}$ и алдикарб $\text{MeNHCOON}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{SMe}$ обладают выдающимися инсектоакарицидными свойствами, однако токсичны в отношении теплокровных.¹⁵⁸

На примере карбаматов было установлено,¹⁵⁹ что замещение атома водорода при азоте на amino- или амидосульфенильную группу приводит к резкому снижению токсичности к теплокровным при сохранении, а в некоторых случаях и при усилении пестицидной активности. В этой связи несколькими группами исследователей была развернута работа по синтезу аминоссульфенилированных производных метомила, алдикарба и этифенкарба.^{159–167} В результате этих работ, помимо N-амино(амидо)сульфенилированных производных метомила,^{168–173} алдикарба,¹⁷⁴ этифенкарба²⁵ и их аналогов синтезирован также целый ряд N,N'-дикарбамоилсульфидов,^{175–178} N-сульфенилированных 2-(алкилтиометил)фенил-N-алкилкарбаматов,¹⁷⁹ обладающих инсектицидной активностью. Проведенные исследования позволили также получить инсектоакарицидный препарат, обладающий системным действием, лучшей фитотоксичностью, чем метомил, хорошей длительностью действия.¹⁸⁰



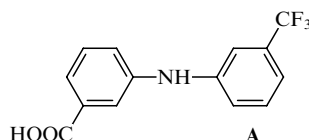
В последние годы синтезирован ряд биологически активных сульфидов, являющихся потенциальными пестицидными препаратами. Отмечается, например,⁶⁹ что сульфиды $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{NO}_2$ и $(2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{CHNO}_2$ обладают относительно высокой нематоцидной активностью и проявляют инсектоакарицидную активность в отношении черной свекловичной тли. Сульфиды $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}(\text{CN})_2$, $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SCH}(\text{CN})_2$, $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}(\text{COMe})_2$ обладают относительно высокой инсектоакарицидной активностью в отношении жука рисового долгоносика и паутиного клеща.⁶⁸

3. Сульфиды в качестве фармацевтических препаратов

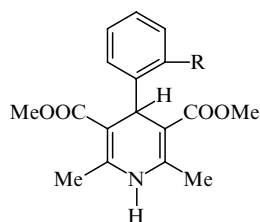
Одним из важных свойств лекарственных препаратов является растворимость в липидах, с увеличением которой повышается их эффективность (вследствие облегчения транспортировки в организме, проникновения через мембраны, и роста концентрации в липидных участках).^{181, 182} Растворимость лекарственных препаратов можно увеличить введением в их молекулы липофильных групп, относительную липофильность которых характеризуют π -константы Ганча. Согласно литературным данным,^{183, 184} эти константы для некоторых групп имеют следующие значения: 1.44 (SCF_3), 1.28 (SCF_2Br), 1.23 (C_2F_5), 1.04 (OCF_3), 1.01 (OCF_2Br), 0.88 (CF_3), 0.68 (SCF_2H), 0.61 (SMe), 0.58 (OCF_2H), 0.56 (Me), 0.55 (SO_2CF_3).

Как видно из этих данных, трифторметилтиогруппа обладает довольно высокой липофильностью, и ее введение в молекулы лекарственных препаратов должно, очевидно, повышать их эффективность.

Это предположение в некоторой степени подтверждено введением трифторметилтиогруппы и других липофильных групп в различные положения бензольного кольца А флюорениновой кислоты.¹⁸²

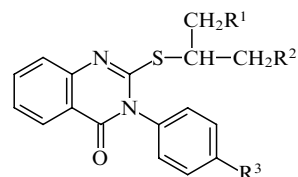
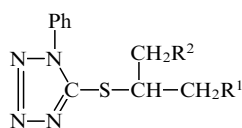


Оказалось, что образующийся в результате введения трифторметилтиогруппы сульфид по противовоспалительной активности несколько уступает флюорениновой кислоте, однако превосходит ее по антипротеазной активности. При этом антипротеазная активность производных флюорениновой кислоты усиливается в следующем ряду заместителей: $\text{HF}_2\text{CO} < \text{CHF}_2\text{SO}_2 < \text{CF}_3 < \text{SCF}_3$, что примерно соответствует увеличению их липофильности. Особенно интересные результаты получены при введении указанных заместителей в орто-положение бензольного ядра 4-фенил-1,4-дигидропиридина.



Такие препараты оказывают сильное действие на сердечно-сосудистую систему и являются антагонистами ионов кальция.¹⁸²

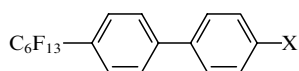
Некоторые сульфиды, в частности содержащие тетразольный и пиримидиновый циклы, обладают радиозащитными свойствами.¹⁸⁵



4. Исследование жидкокристаллических свойств сульфидов

Для отражения и регистрации информации в различных областях науки и техники нашли широкое применение органические соединения, образующие жидкие кристаллы. Такие соединения обладают способностью создавать в процессе нагревания и охлаждения в интервале между твердокристаллическим состоянием и изотропным жидким расплавом промежуточные смектические и нематические мезофазы, которые отличаются степенью молекулярной упорядоченности.¹⁸² Свойствами жидких кристаллов обладают производные различных классов органических соединений, молекулы которых имеют линейную форму и в основном построены по одному типу. Эти соединения (мезогены) содержат центральный жесткий фрагмент, представляющий собой сопряженную ароматическую или мостиковую систему, а также концевые группы различной природы (алкильные, алкоксильные, алкоксикарбонильные, циано-, нитро- и др.). С целью поиска новых типов мезогенов и в связи с необходимостью расширения диапазона их характеристик в работах^{186, 187} исследованы жидкокристаллические свойства ряда производных 4-перфторгексилдифенила, содержащих в пара-положении второго бензольного ядра различные функциональные группы, в том числе бутилмеркаптогруппу.

Установлено, что введение сильной электронодонорной



X = H, CN, NHBu, SBu

бутиламинной группы ($\sigma_n = -0.60$) приводит к появлению жидкокристаллической фазы более упорядоченного смектического типа с повышенной термостабильностью. При замене бутиламиногруппы на менее электронодонорную бутоксигруппу ($\sigma_n = -0.32$) все еще обеспечивается образование жидкокристаллической фазы смектического типа. При дальнейшем уменьшении электронодонорных свойств заместителей и, в частности, при введении бутильной ($\sigma_n = -0.16$) и бутилмеркаптогруппы ($\sigma_n = 0.03$) мезогенность исчезает.

* * *

Из настоящего обзора видно, что применение сульфидов в качестве синтонов в тонком органическом синтезе получило в последние годы широкое распространение, основанное на особенностях реакционной способности сульфидов — высокой лабильности связи C—S. При этом сульфидная функция может быть заменена атомом водорода, гидроксильной, алкильной, алкоксильной, тиильной и другими функциональными группами. Термическое и фотолитическое расщепление связи C—S приводит к образованию высоко-реакционноспособных интермедиатов, используемых в синтезе различных циклических аддуктов. Очень важной в синтетическом отношении особенностью реакционной способности сульфидов является их склонность к образованию α -сульфенилкарбанионов, которые широко используются в многоступенчатых органических синтезах для создания углерод-углеродных связей. Легкость превращения сульфидов в сульфониевые, илidianые, сульфоксидные и сульфилиминные интермедиаты также широко используется в многоступенчатых органических синтезах для переноса различных группировок на электрофильную двойную связь, для создания двойной углерод-углеродной связи и для других превращений.

Не менее важным является практическое применение сульфидов в макромолекулярной химии, в сельском хозяй-

стве, в фармацевтической промышленности и других областях жизнедеятельности человека, что также нашло отражение в настоящем обзоре.

Литература

1. Д.К.Баррет. В кн. *Общая органическая химия. Т.5.* (Под ред. Д.Бартона, У.Д.Оллиса). Химия, Москва, 1983. С.163
2. E.C.Taylor, J.L.LaMattina. *Tetrahedron Lett.*, 2077 (1977)
3. A.Toshimitsu, C.Hirosawa, S.Tanimoto. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 4317 (1991)
4. И.В.Коваль, В.В.Андрущенко, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **18**, 841 (1982)
5. И.В.Коваль, В.В.Андрущенко, М.М.Кремлев, А.И.Тарасенко. *Журн. орг. химии*, **21**, 1286 (1985)
6. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко, Р.М.Миняев, И.С.Панченко. *Журн. орг. химии*, **23**, 325 (1987)
7. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко, А.И.Тарасенко, Н.Р.Молчанова. *Журн. орг. химии*, **25**, 835 (1989)
8. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **25**, 1677 (1989)
9. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **26**, 1728 (1990)
10. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **59**, 681 (1990)
11. A.Hosomi, V.Matsuyama, H.Sakurai. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **14**, 1073 (1986)
12. B.M.Dilworth, M.A.McKervey. *Tetrahedron*, **42**, 3731 (1986)
13. C.C.Fortes, E.A.Okino. *Synth. Commun.*, **20**, 1943 (1990)
14. P.A.Magriotis, T.J.Doyle, K.O.Kim. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 2541 (1990)
15. S.Konesama, H.Kobayashi, J.Tanaka, O.Tsuge. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3957 (1988)
16. H.Ishibashi, I.Takamuro, Y.Mizukami, M.Irie, M.Ikeda. *Synth. Commun.*, **19**, 443 (1989)
17. M.Hans, H.Dehne, R.Harfwig. *Z. Chem.*, **26**, 204 (1986)
18. T.Takeda, F.Kanamori, H.Matsusita, T.Fujiwara. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 6563 (1991)
19. R.J.Ferrier, R.H.Furneaux. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 332 (1977)
20. L.Bernardi, R.DeCastiglione, U.Scarponi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 320 (1975)
21. T.Cohen. In *XVth International Symposium of Organic Chemistry of Sulfur. (Abstracts of Reports)*. Caen, 1992. P.2
22. K.Chibale, S.Werren. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 6615 (1991)
23. J.L.R.Garda, A.M.M.Castro, J.H.Rodríguez. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 3195 (1991)
24. И.Н.Жмурова, В.Г.Юрченко, А.М.Пинчук. *Журн. общ. химии*, **55**, 321 (1985)
25. Ю.Г.Гололобов, Н.И.Гусар. *Сульфенхлориды*, Наука, Москва, 1989
26. M.Mikolajczuk, P.Kielbasinski, S.Grzejszak. *Synthesis*, 332 (1983)
27. T.Taheda, F.Kanamori, M.Masuda, T.Fujiwara. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 5567 (1991)
28. Н.А.Корчевин, В.А.Усов, Л.А.Опарина, И.А.Дорофеев, Я.С.Цетлин, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **16**, 1842 (1980)
29. N.Yahate, M.Fujima, K.Ogura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 3601 (1990)
30. B.M.Trost, K.Hiroi. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6911 (1975)
31. Л.В.Тимохина, В.А.Усов, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **14**, 2226 (1978)
32. В.А.Усов. *Изв. АН ЛатвССР*, **1**, 94 (1986)
33. В.А.Усов, Л.В.Тимохина, М.Г.Воронков. *Успехи химии*, **15**, 1761 (1986)
34. В.А.Усов, Л.В.Тимохина, Л.И.Лавлинская, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **15**, 2598 (1979)
35. И.А.Дорофеев, Н.А.Корчевин, В.А.Усов, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **20**, 1727 (1984)
36. R.J.Anderson, C.A.Henrick, L.D.Rosenblum. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3654 (1974)
37. L.D.Rosenblum, R.J.Anderson, C.A.Henrick. *Tetrahedron Lett.*, 419 (1976)
38. G.H.Posner, D.J.Brunell. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 907 (1973)
39. R.B.Gamill, T.A.Bryson. *Tetrahedron Lett.*, 3793 (1975)
40. С.И.Радченко. *Журн. орг. химии*, **12**, 229 (1976)

41. A.I.Meyers, M.E.Ford. *Tetrahedron Lett.*, 2861 (1975)
42. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина. *Успехи химии*, **59**, 1338 (1990)
43. A.R.Katritzky, A.R.Lapucha, J.V.Greewill, M.Siskin. *Energy Fuels*, **4**, 562 (1990)
44. A.M.Gaber, M.S.Abbady. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **69**, 7 (1992)
45. H.Bock, S.Mohmand. *Angew. Chem.*, **89**, 105 (1977)
46. Э.Н.Сухомазова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **16**, 405 (1980)
47. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова. *Журн. орг. химии*, **18**, 1736 (1982)
48. Л.А.Остроухова, Н.А.Корчевин, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **23**, 2016 (1987)
49. В.А.Королев, Й.Тамаш, К.Уйсаси, А.К.Мальцев, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2398 (1987)
50. H.G.Giles, R.A.Marty. *Can. J. Chem.*, **54**, 537 (1976)
51. K.Georgiou, H.W.Kroto. *J. Mol. Spectrosc.*, **83**, 94 (1980)
52. H.Bock, S.Mohmand, T.Hirabayashi, A.Semkow. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 312 (1982)
53. H.Bock, S.Mohmand, T.Hirabayashi, A.Semkow. *Chem. Ber.*, **115**, 1339 (1982)
54. J.E.Baldwin, R.C.G.Lopez. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1029 (1982)
55. J.E.Baldwin, R.C.G.Lopez. *Tetrahedron*, **39**, 1487 (1983)
56. G.W.Kirby, A.W.Lochead, G.N.Sheldrake. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1469 (1984)
57. L.F.Lee, M.G.Dolson, R.K.Howe, B.R.Stults. *J. Org. Chem.*, **50**, 3216 (1985)
58. В.А.Усов, Л.В.Тимохина, М.Г.Воронков. *Успехи химии*, **59**, 649 (1990)
59. E.Vedejs, C.L.Fedde, C.E.Schwartz. *J. Org. Chem.*, **52**, 4269 (1987)
60. E.Vedejs, J.S.Stults. *J. Org. Chem.*, **53**, 2226 (1988)
61. E.Vedejs, T.H.Eberlein, D.L.Varie. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1445 (1982)
62. G.A.Krafft, P.T.Meinke. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 135 (1985)
63. E.Vedejs, D.A.Perry. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1683 (1983)
64. В кн. *Химия органических соединений серы*. (Под ред. Л.И.Беленького). Химия, Москва, 1989. С.319
65. K.Iwai, M.Kawai, H.Kasugi, H.Uda. *Chem. Lett.*, 385 (1974)
66. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **59**, 1409 (1990)
67. G.R.Newkome, J.M.Robinson, J.D.Sauer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 410 (1974)
68. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Укр. хим. журн.*, **56**, 638 (1990)
69. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **28**, 325 (1992)
70. A.Hosomi, Y.Matsuyama, H.Sahurai. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1073 (1986)
71. S.Kanemasa, H.Kobayashi, J.Tanaka, O.Tsuge. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3957 (1988)
72. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **27**, 217 (1991)
73. D.J.Ager. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1131 (1983)
74. B.J.Banks, A.G.Barrett, M.A.Russell. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 670 (1984)
75. A.Hosomi, K.Ogata, K.Hoashi, S.Kohra, Y.Taminaga. *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 3736 (1988)
76. D.S.Watt, E.J.Corey. *Tetrahedron Lett.*, 4531 (1975)
77. F.Babudri, S.Florio, A.M.Vitran, L.DiNunno. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1899 (1984)
78. M.Aswell, R.F.W.Jackson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 282 (1988)
79. M.Aswell, R.F.W.Jackson, J.M.Kirk. *Tetrahedron*, **46**, 7429 (1990)
80. C.R.Johnson, A.Nakanishi, N.Nakanishi, K.Tanaka. *Tetrahedron Lett.*, 2865 (1975)
81. G.M.A.Barrett, A.J.Flygare, D.C.Spilling. *J. Org. Chem.*, **54**, 4723 (1989)
82. K.Tanaka, M.Tarauchi, A.Kaji. *Chem. Lett.*, 315 (1981)
83. K.Tanaka, M.Tarauchi, A.Kaji. *Chem. Lett.*, 351 (1982)
84. K.Arai, Y.Ohara, T.Iizumi, Y.Takakawa. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 1531 (1983)
85. M.A.McKervey, P.Pananukuc. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 117 (1983)
86. K.Akiba, Y.Takasu, M.Wada. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2463 (1985)
87. M.Wada, T.Shigehisa, H.Kitami, K.Akiba. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 1715 (1983)
88. B.Lytgoe, J.R.Milner, J.Tideswell. *Tetrahedron Lett.*, 2593 (1975)
89. А.В.Анисимов, Е.А.Викторова, Т.А.Данилова. *Молекулярные перегруппировки сероорганических соединений*. Изд-во МГУ, Москва, 1989
90. P.Brownbridge, S.Warren. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 820 (1975)
91. T.Mandai, T.Moriyama, Y.Nakayama, K.Sugino, M.Kawada, J.Otera. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 5913 (1984)
92. И.Е.Михайлов, В.И.Минкин, А.А.Кленкин, Г.А.Душенко, О.Е.Компан, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Журн. орг. химии*, **36**, 28 (1990)
93. T.Masuda, T.Matsumoto, T.Yoshimura, T.Higashimura. *Macromolecules*, **23**, 4902 (1990)
94. K.Chibale, S.Warren. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 6645 (1991)
95. P.Hamel, Y.Girard, G.J.Atkinson. *J. Org. Chem.*, **57**, 2694 (1992)
96. M.Raban, L.J.Chern. *J. Org. Chem.*, **45**, 1688 (1980)
97. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **60**, 1645 (1991)
98. R.G.Haghes, S.Naube, A.Pelter, K.Smith, E.Negishi, T.Yoshida. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1172 (1977)
99. N.Yahata, M.Fujita, K.Ogura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 3601 (1990)
100. K.Ogura, N.Yahata, T.Fujimori, M.Fujita. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4621 (1990)
101. J.P.Dittami, X.Y.Nie, C.J.Buntel, S.Rigatti. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3821 (1990)
102. J.P.Dittami, X.Y.Nie, H.Nie, H.Ramanathan, C.Buntel, S.Rigatti, J.Bordner, D.L.Decosta, P.Williard. *J. Org. Chem.*, **57**, 1151 (1992)
103. Л.Физер, М.Физер. В кн. *Реагенты для органического синтеза*. Т.7. Мир, Москва, 1978. С.461
104. S.Katayama, T.Watanabe, M.Yamauchi. *Chem. Lett.*, 973 (1989)
105. E.Vedejs, D.A.Engler. *Tetrahedron Lett.*, 3487 (1976)
106. G.Gruce-Sorensen, A.Kjaer, E.Wieczorkowska. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 355 (1977)
107. T.Nakamura, H.Matsuyama, M.Takahashi, N.Kamigata. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **66**, 59 (1992)
108. П.В.Вертелецкий, Е.С.Беленкова. *Журн. орг. химии*, **26**, 2446 (1990)
109. В.Г.Ненайденко, П.В.Вертелецкий, Е.С.Беленкова. В кн. *XVIII Конф. по химии и технологии органических соединений серы*. (Тез. докл.). Казань, 1992. С.168
110. J.C.Martin, E.F.Perozzi. *Science*, **191**, 154 (1976)
111. L.Breau, W.W.Ogilvie, T.Durst. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 35 (1990)
112. T.Durst. In *The XVth International Symposium of Organic Chemistry of Sulfur. (Abstracts of Reports)*. Caen, 1992. P.16
113. P.G.Gassman, G.D.Gruetzmacher. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 588 (1973)
114. P.G.Gassman, G.D.Gruetzmacher, T.J.Van Bergen. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5512 (1974)
115. B.M.Trost, R.F.Hammen. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 962 (1973)
116. G.M.Blackburn, W.D.Ollis, C.Smith, I.O.Sutherland. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 99 (1969)
117. E.Vedejs, J.P.Hagen. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6878 (1975)
118. G.Pourcelot, L.Veniard, P.Cadiot. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1281 (1975)
119. E.Schaumann, G.Rühter. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5265 (1985)
120. K.Wojciechowski. *Org. Proceed. Int.*, **20**, 493 (1988)
121. J.J.Eisch, M.Behrooz. *Org. Synth.*, **4**, 494 (1988)
122. N.Sakurava, K.Natori, Y.Tanaka. *J. Org. Chem.*, **56**, 4126 (1991)
123. H.L.Holland, C.G.Rand, P.Viski, F.M.Brown. *Can. J. Chem.*, **69**, 1989 (1991)
124. S.W.Kaldor, M.Hammond. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 5043 (1991)
125. V.Farina, S.I.Hauck. *J. Org. Chem.*, **56**, 4317 (1991)
126. E.H.Folsam. *Synth. Commun.*, **22**, 1799 (1992)
127. H.J.Reich, J.M.Renga. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 135 (1974)
128. B.M.Trost, T.N.Salzmann, K.Hiroi. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4887 (1976)
129. P.A.Grieco, J.J.Reap. *Tetrahedron Lett.*, 1097 (1974)
130. H.Ishibashi, M.Ikeda. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **47**, 386 (1989)
131. R.E.Dolle, Li Chung-Sing, A.N.Shaw. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 4723 (1989)
132. M.Abou-Charbia, D.M.Ketcha, D.E.Zacharius, D.E.Swern. *J. Org. Chem.*, **50**, 2224 (1985)
133. S.Shinsaki, S.Tagashi, O.Shafiro. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 563 (1978)
134. N.Furukawa, S.Oae, T.Yashimura. *Synthesis*, **30** (1976)
135. K.Buggie, B.Fallon. *J. Chem. Res. (S)*, **11**, 349 (1988)

136. Y.Tamura, H.Matsushima, M.Ikeda, K.Sumoto. *Tetrahedron*, **32**, 431 (1976)
137. Н.П.Безверхий, С.И.Протащук. *Журн. орг. химии*, **22**, 461 (1986)
138. Y.Tamura, H.Matsushima, M.Ikeda, K.Sumoto. *Synthesis*, 35 (1976)
139. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **62**, 813 (1993)
140. T.Yamamoto, M.Okawara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2443 (1978)
141. T.Yamamoto, M.Kakimoto, M.Okawara. *Tetrahedron Lett.*, 1659 (1977)
142. P.K.Claus, W.F.Silbernagel, W.Franck, W.Rieder. *Monatsh. Chem.*, **116**, 841 (1985)
143. В.В.Коршак, Н.М.Козырева, А.И.Кирилин, Н.И.Бекасова, Л.Г.Комарова, Е.С.Кронгауз, В.А.Сергеев, В.И.Неделькин, А.А.Жданов, М.М.Левицкий, В.П.Алексеева. В кн. *Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров*. Наука, Москва, 1988. С.113
144. О.Г.Вокина, Л.Я.Царик, С.Н.Истомина, Г.Б.Казанцева, Э.Д.Соловьева, С.В.Амосова, А.В.Калабина. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **19**, 107 (1988)
145. S.Iwatsuki, T.Itoh, I.Miyashita. *Macromolecules*, **21**, 557 (1988)
146. Заявка 1275634 Япония; *РЖХим.*, 20С730 (1990)
147. Заявка 1-306425 Япония; *РЖХим.*, 22С641П (1990)
148. Пат. 4724257 США; *РЖХим.*, 3С634П (1989)
149. Пат. 4707536 США; *РЖХим.*, 16С512П (1988)
150. N.Al-Jabri, A.Adam Georgius, M.N.Khalaf. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **27**, 351 (1988)
151. T.Otsu. *Karaky Koraky*, **54**, 670 (1990); *РЖХим.*, 10С536 (1991)
152. O.Skolling, J.Hilborn, S.Jönsson. In *The Xth Symposium Cationic Polym. Relat. Ionic Process. (Abstracts of Reports)*. Debrecen, 1991. P.82
153. Г.Н.Шалыгина, Г.Ф.Шалыгин, З.Н.Нудельман. В кн. *Справочник резищика*. Химия, Москва, 1971. С.279
154. И.Фойгт. *Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла*. Химия, Ленинград, 1972
155. В.Г.Плотников, А.А.Ефимов. *Успехи химии*, **59**, 1362 (1990)
156. Л.Г.Ангерт. В кн. *Справочник резищика*. Химия, Москва, 1971. С.324
157. Н.Н.Мельников, К.В.Новожилов, Т.Н.Пылова. *Химические средства защиты растений*. Химия, Москва, 1980
158. А.А.Шамшури, М.З.Криммер. *Физико-химические свойства пестицидов*. Химия, Москва, 1976
159. Т.А.Мастрюкова, М.И.Кабачник. *Агрохимия*, **6**, 76 (1983)
160. Заявка 3215256 ФРГ; *РЖХим.*, 16О320П (1984)
161. Заявка 2434184 ФРГ; *РЖХим.*, 23О334П (1976)
162. Заявка 2254359 ФРГ; *РЖХим.*, 8О341П (1976)
163. Заявка 2600981 ФРГ; *РЖХим.*, 13О373П (1978)
164. Заявка 2609830 ФРГ; *РЖХим.*, 15О429П (1978)
165. Пат. 49684 Европа; *Chem. Abstr.*, **97**, 91977 (1982)
166. Пат. 4315928 США; *РЖХим.*, 22О331П (1982)
167. Пат. 4413008 США; *РЖХим.*, 16О329 (1984)
168. E.G.Gemrich, B.L.Lee, S.J.Nelson, V.L.Rizzo. *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 391 (1978)
169. Пат. 608692 Швейцария; *РЖХим.*, 14О364П (1983)
170. Заявка 2655212 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **88**, 6344 (1978)
171. Пат. 4364959 США; *РЖХим.*, 15О325П (1983)
172. Заявка 2337128 Франция; *Chem. Abstr.*, **88**, 136153 (1978)
173. M.A.H.Fahmy, N.M.Mallipudi, T.R.Fukuto. *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 550 (1978)
174. Пат. 4108991 США; *РЖХим.*, 11О444П (1979)
175. Заявка 2344175 ФРГ; *РЖХим.*, 22О302П (1975)
176. Пат. 3812174 США; *РЖХим.*, 10О378П (1975)
177. Пат. 3920830 США; *РЖХим.*, 3О352П (1977)
178. Заявка 2824394 ФРГ; *РЖХим.*, 16О305П (1980)
179. Заявка 2737606 ФРГ; *РЖХим.*, 10О314П (1975)
180. E.Kühle, E.Klauke. *Angew. Chem.*, **89**, 797 (1977)
181. Ю.А.Фиалков, Л.М.Ягупольский. *Физиол. активн. вещества*, **14**, 3 (1982)
182. Л.М.Ягупольский. *Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями*. Наукова думка, Киев, 1988
183. C.Hansch, A.Leo. *Substituent Constant for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*. Wiley, New York, 1979
184. I.Rico, C.Wakselman. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 323 (1981)
185. Б.В.Голомолзин, Э.А.Тарахтий, И.П.Трегубенко, Г.А.Рязанова, Ф.П.Сидельковская, В.А.Пономаренко, М.М.Власова. *Хим.-фармацевт. журн.*, **22**, 839 (1988)
186. Ю.А.Фиалков, С.В.Шеляженко, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **19**, 1048 (1983)
187. С.В.Шеляженко, М.И.Дронкина, Ю.А.Фиалков, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **24**, 619 (1988)

SULFIDES IN ORGANIC SYNTHESIS. APPLICATION OF SULFIDES

I.V.Koval

Ukrainian Chemical-Technology University

8, Gagarina Prosp., 320640 Dnepropetrovsk, Ukraine, Fax +7(056-2)47-3316

The results of investigations of the using sulfides as synthons in organic synthesis are systematised and summarised. The fields of practical applications of sulfides are reviewed.

Bibliography — 187 references.

Received 1st October 1993