

Сульфиды: синтез и свойства

И.В.Коваль

Украинский химико-технологический университет

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

В обзоре систематизированы и обобщены результаты исследований в области химии сульфидов, полученные за последние годы. Рассмотрены строение и физико-химические свойства сульфидов, методы их синтеза, а также реакции с их участием.

Библиография — 211 ссылок.

Оглавление

I. Введение	338
II. Строение и физико-химические свойства сульфидов	338
III. Методы синтеза сульфидов	339
IV. Реакции сульфидов	347

I. Введение

Сульфиды являются одним из простейших классов сераорганических соединений, играющих чрезвычайно важную роль в органическом синтезе. Это обусловлено прежде всего наличием атома серы — активного реакционного центра с переменной валентностью, относительно высокой лабильностью связи C—S, способной расщепляться под действием как нуклеофильных, так и электрофильных реагентов, а также склонностью серы к стабилизации α -карбанионного центра. Наряду с широкими синтетическими возможностями некоторые сульфиды обладают ценными практическими свойствами, что также вызывает повышенный интерес к химии сульфидов. Они нашли широкое применение в качестве стабилизаторов полимеров,^{1,2} вулканизирующих агентов,³ фармацевтических препаратов,⁴ биологически активных веществ.⁵ Велико значение сульфидов в биохимических процессах, в частности, в метаболизме липидов.⁶ При этом ключевую роль в превращении жирных кислот липидов в двухуглеродные фрагменты играют кофермент А (Co-A), который образует тиоэфирную связь с молекулой жирной кислоты.

Химии сульфидов посвящены две прекрасные обзорные работы^{7,8}, которые охватывают литературу до 1978 г. Однако со времени их опубликования накопилось много новых данных, требующих обобщения, что и явилось содержанием настоящего обзора.

II. Строение и физико-химические свойства сульфидов

Строение радикалов у атома серы оказывает сильное влияние на величину валентного угла C—S—C, длину связи C—S и энергию ее диссоциации (E_d), которая варьирует в относительно широком интервале:⁹

Сульфид	E_d , ккал · моль ⁻¹
MeS—Me	77.0 ± 1.5
MeS—Et	74.0 ± 1.5
MeS—CH ₂ Ph	59.4 ± 2.0
PhS—Me	67.4 ± 1.5
AlkS—Bu	71.0 ± 1.5
MeS—Ph	89.2 ± 2.0
MeS—CN	97.0 ± 1.5

Длина связи C—S в сульфидах в зависимости от строения радикалов у атома серы колеблется в пределах 175–180 пм, а величина угла C—S—S составляет для диметилсульфида 98.9°, а для гексафтордиметилсульфида — 105.6° (см.⁷). Энтальпия связи C—S составляет 69 ккал · моль⁻¹ (см.⁹).

Сульфиды в 10¹⁴–10¹⁷ раз более слабые основания, чем тиолат-анионы.⁷ В отличие от своих кислородных аналогов сульфиды в значительно большей степени склонны к генерированию α -карбанионов и α -радикалов, что объясняют повышенной стабилизацией этих частиц за счет $p_\pi - d_\pi$ -сопряжения⁷ или большей поляризуемостью серы по сравнению с кислородом.^{10,11} α -Карбкатионы на основе сульфидов менее стабильны, чем α -карбкатионы на основе кислородных аналогов. Как полагают авторы^{10,11}, стабилизация карбкатионов обусловлена p, π -сопряжением, а поскольку эта стабилизация прямо пропорциональна расстоянию, разделяющему эти ядра, то алкоксикарбкатион будет стабилизирован в большей степени, чем алкилтиокарбкатион.

Алифатические сульфиды являются очень активными «тушителями» фотовозбуждения. Так, например, дибутилсульфид в количестве 1 моль способен предотвратить фотовосстановление 23 молей бензофенона спиртами, что объясняют⁸ образованием комплекса $\text{Ph}_2\text{CO}^{\cdot-} + \text{SBU}_2$. По данным спектров ПМР с использованием реагентов сдвига¹² сульфиды образуют неустойчивые комплексы с Eu(fod)_3 .

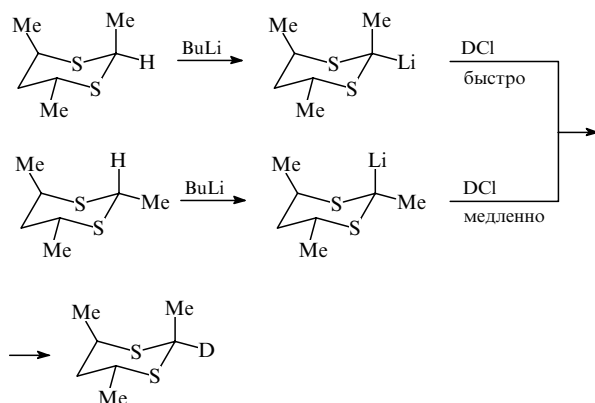
И.В.Коваль. Действительный член технологической академии Украины, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии высокомолекулярных соединений УХТУ. Область научных интересов: иминирование серосодержащих соединений N-галогенсодержащими соединениями, синтез кремнийорганических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

Дата поступления 20 июля 1994 г.

Макроциклические сульфиды являются гораздо более сильными комплексообразователями для ионов серебра, чем макроциклические эфиры, но более слабыми для ионов щелочных металлов, что, по-видимому, связано с большим размером и меньшей электроотрицательностью атома серы по сравнению с кислородом. Отмечается, что присоединение литийорганических соединений к несопряженной углерод-углеродной связи становится возможным благодаря комплексообразованию щелочного металла с участием атома серы.¹²



1,3-Дитианы принимают конформацию скрученной ванны (твист) легче, чем соответствующие О- или С-аналоги, поскольку в большем по размеру цикле 1,3-дитиана уменьшены несвязанные взаимодействия, а торсионные барьеры для связи С—S снижены по сравнению с таковыми для связей С—О и С—С. А для 3,3,6,6-тетраметил-1,2,4,5-тетратиана твист-форма даже на 2.1–2.5 кДж·моль^{–1} стабильнее, чем форма кресла. При равновесной изомеризации 2-замещенных 1,3-дитианов под действием бутиллития образуются в основном изомеры с аксиальным расположением заместителя. И хотя подобное расположение невыгодно стерически, оно реализуется даже для 2-бутил-1,3-дитиана по той причине, что литий склонен занимать экваториальное положение.⁸ Вследствие указанной особенности возможно стереоспецифическое дейтерирование 2,4,6-триметил-1,3-дитиана.

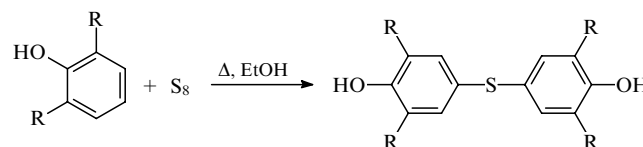


Полосы поглощения в УФ-спектрах алкилсульфидов находятся в областях 200, 220 и 240 нм,¹³ а алкиларилсульфидов — в областях 205–230, 235–270 и 275–300 нм.¹⁴ Положение полос поглощения существенно зависит от строения заместителей у атома серы и природы растворителя. Поглощение в длинноволновой области обычно является очень слабым и не характерным для сульфидов. Химический сдвиг (δ) протонов группы CH_3S находится в области 2 м.д.¹⁵ Масс-спектры алкилсульфидов¹⁶ характеризуются довольно интенсивными пиками молекулярных ионов, интенсивность которых уменьшается с увеличением числа атомов углерода в молекуле и с передвижением атома серы к одному из концов цепи. В основном присутствуют два типа осколочных ионов: серосодержащие $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{S}]^+$, $[\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{S}]^+$, $[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{S}]^+$ и углеводородные $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$, $[\text{C}_n\text{H}_{2n}]^+$, $[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}]^+$. В масс-спектрах химической ионизации сульфидов^{17,18} основными являются квазимолекулярные ионы $[\text{M}-1]^-$. Согласно данным работы¹⁹, величина относительного сечения ионизации для диэтилсульфида составляет 0.23 (газ-реагент — изобутан, 14 Па, 150°C).

III. Методы синтеза сульфидов

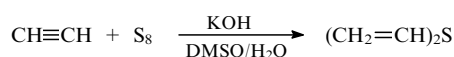
1. Синтезы на основе элементарной серы и ее неорганических производных

Элементарная сера используется в синтезе сульфидов довольно редко, что связано с необходимостью ее активации или с применением высокорекреационноспособных ароматических соединений, например таких, как диалкилфенолы.¹⁶



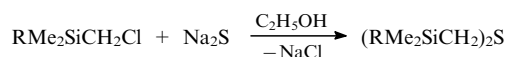
R = Me, Et, *t*-Bu

В условиях химической активации (супероксидная среда) сера реагирует с ацетиленом и его производными с образованием дивинилсульфидов.²⁰



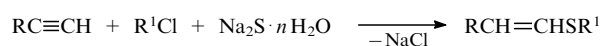
Непредельные сульфиды образуются также при взаимодействии непредельных эфиров с магнийорганическими соединениями и серой в присутствии комплексов палладия.²¹ В условиях электрохимической активации (разрушающийся серный электрод) элементарная сера реагирует с ароматическими эфирами, аминами, фенолами, а также с некоторыми гетероциклическими соединениями с образованием соответствующих сульфидов.^{22,23}

Значительно чаще в синтезе сульфидов используют неорганические производные серы, например сульфид натрия. На основе реакции алкилирования и арилирования сульфида натрия галогеналкилами и активированными галогенарилами разработан целый ряд препаративных методов получения симметричных сульфидов. Как правило, эти реакции протекают в гомофазных системах, а в случае применения гетерофазных систем используют катализаторы межфазового переноса.²⁴ Эти методы применимы и в синтезе кремнийсодержащих сульфидов.²⁵



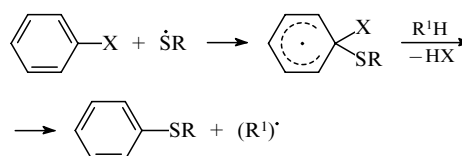
R = Me, Ph

Другим направлением использования сульфида натрия в синтезе органических сульфидов является его взаимодействие с ацетиленовыми углеводородами в присутствии галогенпроизводных.²⁶



R = H, Ph; R¹ = HOCH₂CH₂

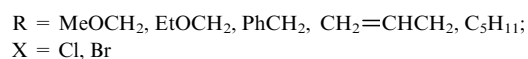
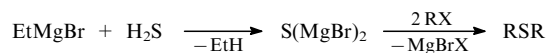
Значительно реже в синтезе сульфидов используют сероводород, поскольку его реакции с хлор- и бромзамещенными ароматическими и гетероароматическими соединениями протекают, как правило, при высоких температурах с обра-



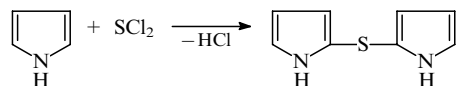
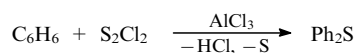
R = H, Ar; X = Cl, Br

зованием, наряду с сульфидами, тиолов и других продуктов.^{27–30} Эти реакции проходят по радикальному механизму с образованием промежуточных аддукт-радикалов, стабилизированных π -системой ароматического кольца.¹⁶

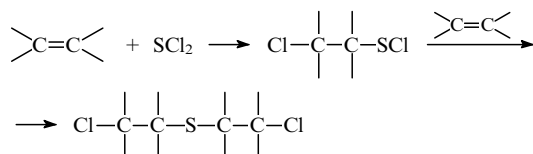
Интересной в препаративном отношении является реакция сероводорода с этилмагнийбромидом, в результате которой получается бис(броммагний)сульфид, легко образующий с электрофильными реагентами органические сульфиды.³¹



Из других неорганических производных серы в синтезе сульфидов используют также одно- и двуххлористую серу. Сульфенилирование ароматических и гетероциклических углеводородов этими реагентами лежит в основе препаративного метода получения симметричных сульфидов.⁸



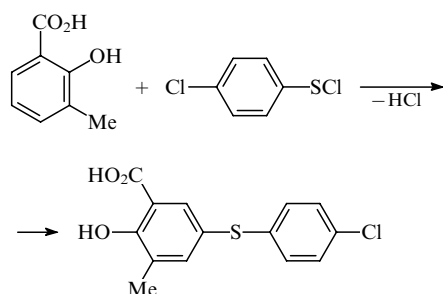
Присоединение двуххлористой серы к этиленовым углеводородам приводит к β, β' -дихлордиалкилсульфидам.¹⁶



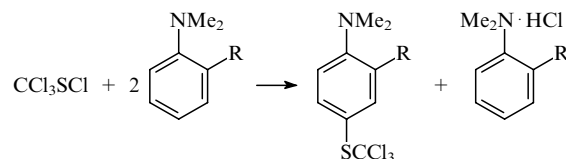
2. Синтезы на основе сульфенилгалогенидов

а. Сульфенилирование ароматических и гетероциклических соединений сульфенилхлоридами

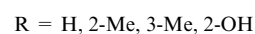
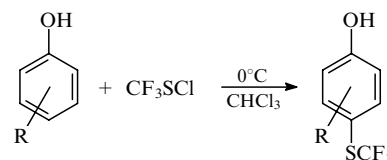
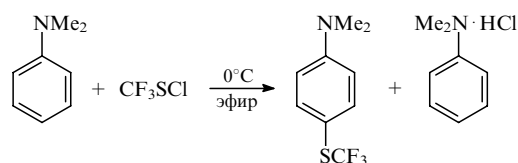
Сульфенилхлориды реагируют с ароматическими углеводородами по механизму электрофильного замещения S_E2 с образованием как симметричных, так и несимметричных сульфидов. Ароматические сульфенилхлориды вступают в реакцию с бензолом и его гомологами только в присутствии катализаторов (AlCl_3 , FeCl_3 , Fe и др.). Относительно легко взаимодействуют сульфенилхлориды с производными бензола и нафталина, содержащими сильные электронодонорные заместители (NMe_2 , OH , OMe и др.). Так, например, *n*-хлорбензолсульфенилхлорид реагирует с 6-метилсалициловой кислотой в отсутствие катализатора с образованием соответствующего сульфида.³²



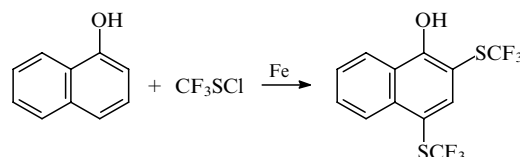
Трихлорметансульфенилхлорид относительно легко реагирует с диметиланилином и его производными с образованием соответствующих трихлорметиларилсульфидов.³³



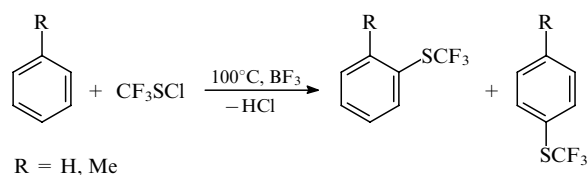
Трифторметансульфенилхлорид реагирует с диметиланилином,⁴ а также с фенолом и его гомологами,³⁴ уже при 0°C . При этом трифторметилтиогруппа присоединяется в орто- и пара-положения по отношению к заместителю.



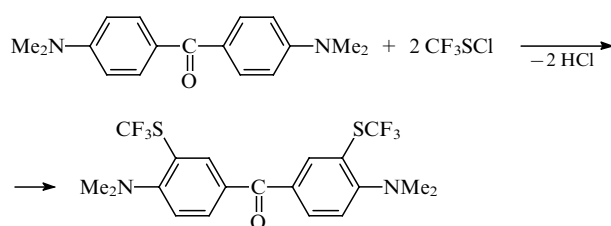
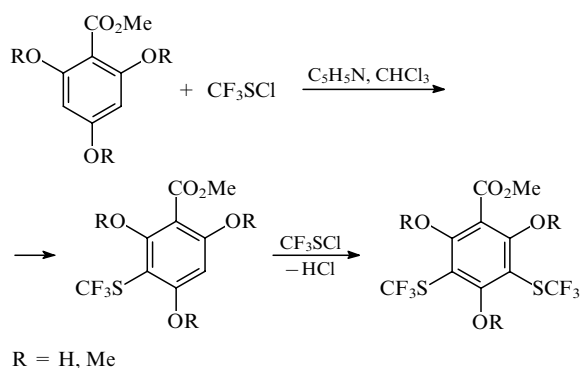
С α -нафтолом трифторметансульфенилхлорид дает 2,4-бис(трифторметилтио)нафтол.³⁵



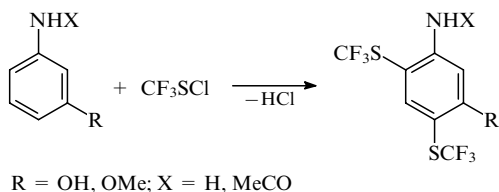
С бензолом и толуолом трифторметансульфенилхлорид реагирует в присутствии BF_3 при 100°C в автоклаве с образованием трифторметилфенилсульфида или смеси 2- и 4-толил-трифторметилсульфидов.^{4, 33}



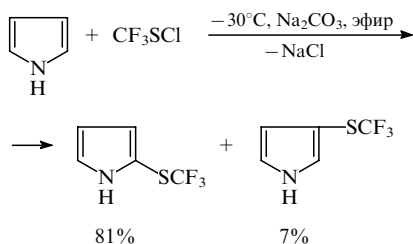
Более эффективным катализатором реакции трифторметансульфенилирования бензола является трифторметансульфокислота, использование которой позволяет снизить температуру этой реакции до 20°C .³⁶ Введение второй трифторметилтиогруппы в бензольное ядро затруднено даже в присутствии трифторметансульфокислоты. С хлорбензолом трифторметансульфенилхлорид реагирует в жестких условиях в присутствии HF с образованием двух изомеров — *n*- и *o*-хлорфенилтрифторметилсульфидов.³⁶ Если в ароматическом ядре вместе с электроноакцепторными (MeCO , PhCO , MeOCO , CHO) имеются электронодонорные группы (OH , OMe , NMe_2), то в зависимости от условий в реакцию вступают одна, две или даже три трифторметилтиогруппы.^{4, 37}



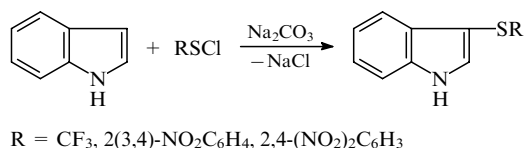
Производные анилина и ацетанилида, имеющие в мета-положении электронодонорные группы OH или OMe, также легко реагируют с трифторметансульфенилхлоридом с образованием бистрифторметилтиопроизводных.³⁴



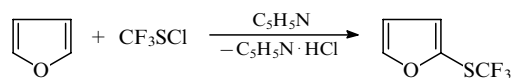
Аналогичные закономерности установлены при взаимодействии сульфенилхлоридов с гетероциклическими соединениями.⁴ Наличие в них высокой π -электронной плотности способствует осуществлению этой реакции. Так, например, пиррол уже при -30°C реагирует с трифторметансульфенилхлоридом с образованием 2-трифторметилтиопиррола и небольшого количества 3-трифторметилтиопиррола.^{37–39}



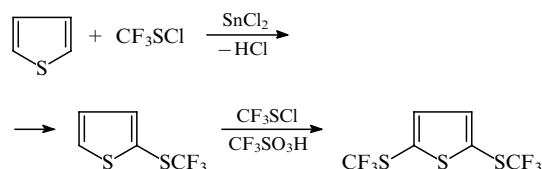
В присутствии каталитических количеств перфторалкансульфокислоты в пиррольное кольцо могут быть введены две, три и даже четыре трифторметилтиогруппы.³⁸ В индоле замещение атома водорода на сульфенильную группу происходит в положение 3.^{37, 40}



2-Трифторметилтиофуран является продуктом реакции фурана с трифторметансульфенилхлоридом в присутствии пиридина.³⁹

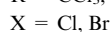
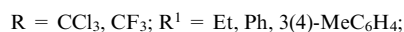
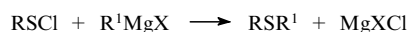


С тиюфеном в зависимости от применяемого катализатора трифторметансульфенилхлорид дает 2-(трифторметилтио)тиофен или 2,5-бис(трифторметилтио)тиофен.^{36, 39, 41}

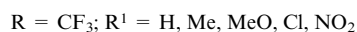
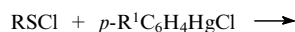


6. Сульфенилирование C-нуклеофилов

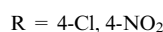
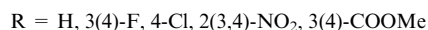
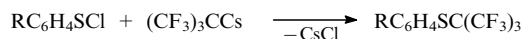
Сульфенилхлориды энергично реагируют с магнийорганическими соединениями по механизму нуклеофильного замещения с образованием сульфидов.³³



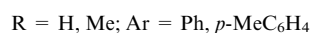
При этом, как правило, образуется небольшое количество (до 15%) галогензамещенных углеводородов, что затрудняет выделение получающихся сульфидов. Аналогично магнийорганическим соединениям с сульфенилхлоридами взаимодействуют ртутьорганические соединения.⁴² При этом одновременно с замещением атома хлора у атома серы на углеводородный радикал происходит замена фрагмента $HgCl$ на хлор, а также демеркурирование.



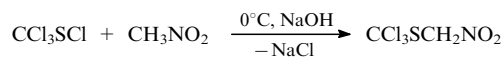
Электрооакцепторные группы способствуют образованию сульфидов, тогда как электронодонорные — галогенпроизводных. В литературе описан метод синтеза сульфидов, заключающийся во взаимодействии арилсульфенилхлоридов с перфтор-*tert*-бутиллизием в среде ацетонитрила или диглима,^{43, 44} а также с перфторметантриметилсиланом в тетрагидрофуране.⁴⁵ Выход сульфидов составляет 75–85%.



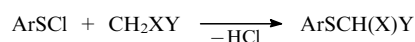
Обработка ацетиленида меди арилсульфенилхлоридами приводит к образованию алкиниларилсульфидов.⁸



Целый ряд методов синтеза сульфидов базируется на реакции сульфенилирования СН-кислот сульфенилхлоридами и другими сульфенилирующими агентами. Выбор условий реакции обусловлен как природой СН-кислоты, так и природой сульфенилхлорида. Например, сульфенилирование нитрометана трихлорметансульфенилхлоридом проводят при 0°C в водно-щелочной среде.³³



С фенилсульфенилхлоридом⁴⁶ нитрометан реагирует в абсолютном спирте в присутствии этилата натрия, а с *o*-нитрофенилсульфенилхлоридом — в безводном бензоле в присутствии триэтиламина с образованием соответствующих сульфидов. Диацетил- и дибензоилметаны, ацетоуксусный и малоновый эфиры взаимодействуют с арилсульфенилхлоридами в безводном бензоле в отсутствие оснований,^{47–49} тогда как дифенилметан⁵⁰ и дицианометан⁵¹ требуют применения триэтиламина.



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 2(4)-NO₂C₆H₄, 2,4-(NO₂)₂C₆H₃;

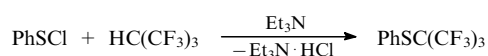
X = Y = Ph, MeCO, PhCO, EtOCO, CN;

X = MeCO, Y = EtOCO;

X = H, Y = NO₂;

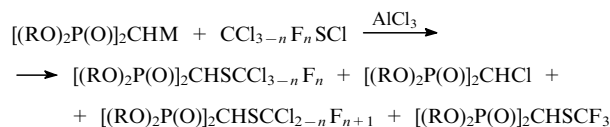
X = NO₂, Y = 2-NO₂C₆H₄

Сульфенилирование три(трифторметил)метана фенилсульфенилхлоридом также протекает в присутствии триэтиламина.⁵²



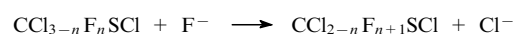
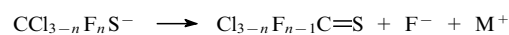
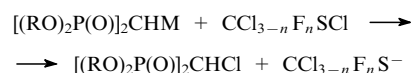
Реакцию трифторметансульфенилирования СН-кислот RCXCH₂R¹ (X = O, NH; R = Ph, Me; R¹ = CONH₂, CN, C(S)NHC₆H₄Br-*p*) проводят в безводном хлороформе при температуре 0–20°C с помощью оснований.⁵³

Большое количество работ посвящено сульфенилированию фосфорсодержащих СН-кислот и их анионов, что связано с поиском новых биологически активных препаратов.⁵⁴ Так, например, в работе⁵⁵ исследовано взаимодействие пергалогенметансульфенилхлоридов с анионами тетраалкилметилфосфонатов, генерированными действием бутиллития, гидроксида натрия или металлического натрия на тетраалкилметилфосфонаты. Установлено образование продуктов сульфенилирования и хлорирования. При этом в случае дихлорфтор- и дифторхлорметансульфенилхлоридов получены также продукты сульфенилирования, в которых тригалогенметансульфенильные группы обогащены фтором по сравнению с таковыми в исходных сульфенилхлоридах.

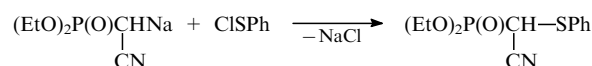


R = *i*-Pr; M = Li, Na

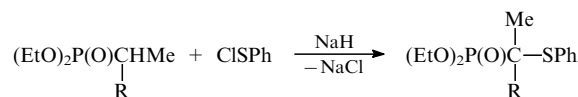
Образование продуктов с обогащенной фтором тригалогенметансульфенильной группой происходит, как считают авторы работы⁵⁵, в результате замещения атомов хлора на фтор в исходном сульфенилхлориде, а не в продуктах сульфенилирования. При этом в качестве фторирующего агента выступает фторид-анион, появляющийся при распаде тригалогенметилтио-аниона, побочного продукта хлорирования тетраалкилметилдифосфоната.



Доля продуктов хлорирования повышается в следующем ряду: CF₃SCl < CF₂ClSCl < CFCl₂SCl. Это объясняется^{54,55} увеличением в этой последовательности стерических препятствий нуклеофильной атаке атома серы карбанионом. Отмечается,⁵⁶ что при прибавлении фенилсульфенилхлорида к избытку натриевой соли О,О-диэтилцианметилфосфоната образуется почти исключительно соответствующий сульфид.

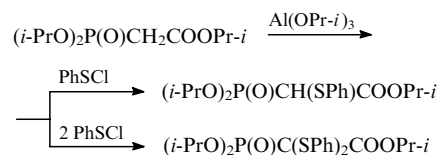


Аналогичное взаимодействие α-замещенных эфиров этилфосфоновой кислоты с фенилсульфенилхлоридом приводит к соответствующим сульфидам практически с количественным выходом.⁵⁷

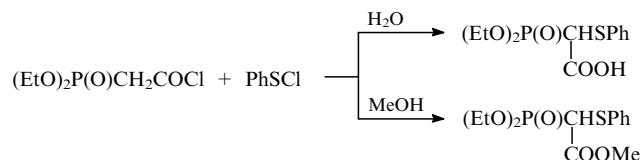


R = CN, COOEt

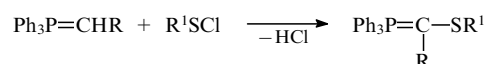
Реакция триизопропилового эфира фосфонукусной кислоты с фенилсульфенилхлоридом в присутствии изопропила алюминия⁵⁸ протекает в зависимости от соотношения реагирующих веществ с замещением одного или двух атомов водорода на фенилтиогруппу.



Реакция хлорангидрида диэтоксифосфорилаксовой кислоты с фенилсульфенилхлоридом протекает без растворителя. Образующийся продукт после обработки водой или метанолом превращается в α-диэтоксифосфорил-α-фенилтиоуксусную кислоту или ее метиловый эфир (выход 50%).⁵⁹

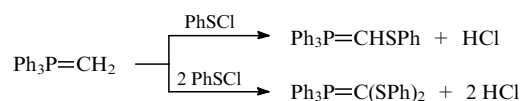


Илиды фосфора легко обменивают атом водорода метиленовой группы на алкил- или арилтиогруппу.⁶⁰

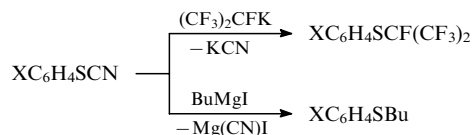


R = Me, EtOCO, CN, PhCO; R¹ = Alk, Ar

В метилентрифенилфосфоране в зависимости от соотношения реагентов можно заменить один или два атома водорода на фенилтиогруппу.⁶⁰

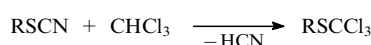


Наряду с сульфенилхлоридами в реакциях с С-нуклеофилами используются и другие сульфенилирующие агенты. Так, например, для сульфенилирования перфторкарбанионов⁶¹ и магнийорганических соединений^{61,62} с успехом применяют арилтиоцианаты. При этом выходы сульфидов составляют 50–55%.



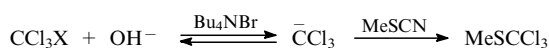
X = H, 4-NO₂, 4-Cl

Разработаны два варианта синтеза трихлорметилалкилсульфидов на основе алкилтиоцианатов. Первый заключается во взаимодействии алкилтиоцианатов с хлороформом в условиях межфазного катализа.⁶³



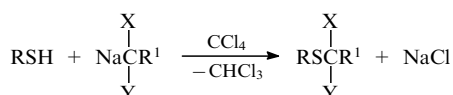
R = Me, Et

Второй вариант состоит во взаимодействии алкилтиоцианатов с перхлоркарбанионами, полученными из пергалогенметанов действием КОН в присутствии катализаторов межфазового переноса, например таких, как тетрабутиламмонийбромид.⁶⁴



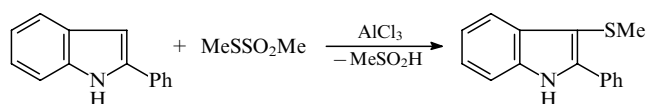
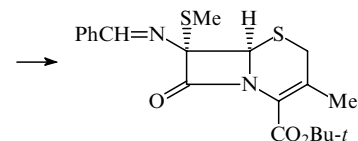
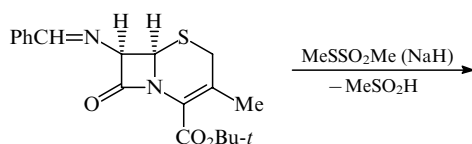
X = Cl, Br

Отмечается,⁶⁵ что в присутствии оснований некоторые СН-кислоты сульфенируются системой RSH–CCl₄.

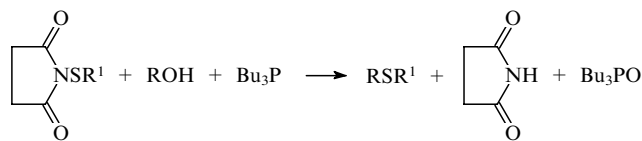


R = Alk, Ar; R¹ = H, Alk, Ar; X = Y = COMe, COOEt

Применение тиоловых эфиров сульфокислот⁶⁶ и сульфенамидов⁶⁷ в качестве сульфенилирующих агентов СН-кислот не нашло широкого распространения в синтезе сульфидов, что обусловлено образованием побочных продуктов, затрудняющих выделение сульфидов. Однако в редких случаях эти соединения все же используются в качестве мягких сульфенилирующих агентов. Так, например, метилтиоловый эфир метилтиосульфокислоты применяется для введения метилтиогруппы в некоторые производные цефалоспорины и индола.⁸

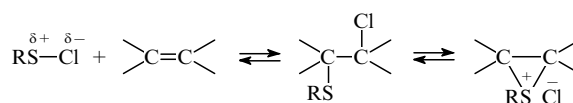


Некоторые сульфенамиды образуют сульфиды при взаимодействии со спиртами в присутствии триалкилфосфинов.⁸

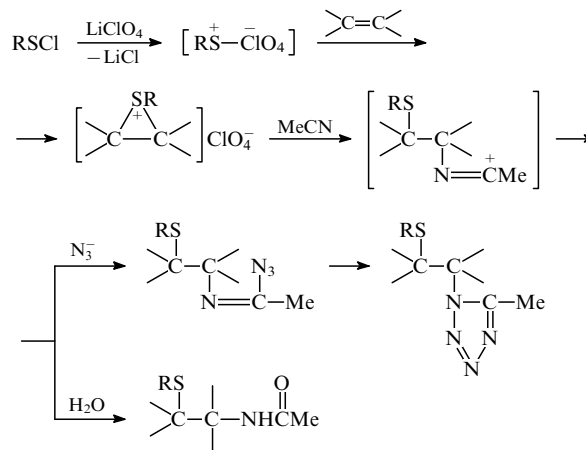


в. Присоединение сульфенилхлоридов к связи C=C

Сульфенилхлориды гладко присоединяются к алкенам с образованием β-хлорсульфидов,^{7,68,69} которые являются исходными продуктами для получения насыщенных и ненасыщенных сульфидов.⁶⁹ Полагают, что эта реакция протекает по механизму *Ad_E2*, в котором катионный интермедиат представляет собой эписульфониевый ион, и приводит, как правило, к стереоспецифическому *транс*-присоединению.



Сульфенилхлориды являются относительно слабыми электрофилами, и промежуточно образующийся эписульфониевый катион имеет небольшой положительный заряд, что не позволяет ему реагировать со слабыми нуклеофилами. Поэтому представляет интерес разработанный Зефиром с соавт.^{70,71} метод сопряженного присоединения сульфенилхлоридов к двойной связи в присутствии сильного электрофила, например перхлората лития, повышающего эффективную электрофильность сульфенилхлоридов («допинг-процесс»). Образующийся при этом эписульфониевый катион реагирует даже с таким слабым нуклеофилом как ацетонитрил, давая иммониевый ион, который при действии различных реагентов превращается в конечные продукты.

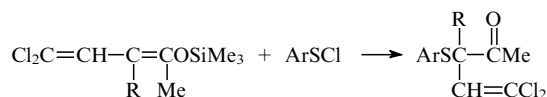


Эта реакция изучена на примерах циклогексена, норборнена, 1-гептена и других олефинов.

Разработан оригинальный метод получения β-оксоалкиларилсульфидов, состоящий во взаимодействии винил-^{72–74} и дивинилоксисиланов⁷⁵ с арилсульфенилхлоридами. Реакция протекает через стадии 1,2-присоединения ArSCl и отщепления триметилхлорсилана.⁷⁴

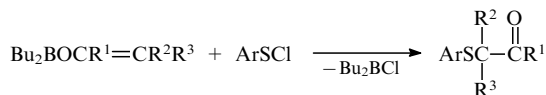


X = H, Cl, Br; Y = Cl; R = H, *t*-Bu, Ph, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄; Ar = 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄



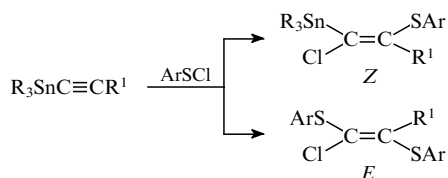
R = H, Ac, COOEt;
Ar = 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄

Аналогично реагируют арилсульфенхлориды с енолами дибутилборинатов.⁷⁶



R¹ = H, Et, Ph, *i*-Pr, *i*-Bu;
R² = H, Me, Et, Pr; R³ = H, Me, Ph;
R³ = H, Me, Ph; Ar = Ph

С триалкилстаннилацетиленами арилсульфенилхлориды образуют либо продукты присоединения по тройной связи, либо продукты их последующего арилтиодестанилирования — *E*-1,2-бис(арилтио)хлорэтенy.⁷⁷ Реакция присоединения протекает стереоспецифично и региоселективно независимо от строения алкильных групп у атома олова.



R = Me, *t*-Bu; R¹ = H, Me

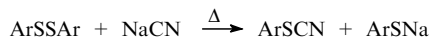
3. Синтезы сульфидов на основе тиолов

Синтезы сульфидов на основе тиолов подробно описаны в ранее опубликованном обзоре автора⁷⁸ и в цитированной там литературе, поэтому в данной работе рассматриваться не будут.

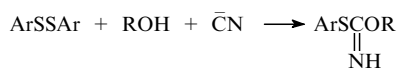
4. Синтезы на основе дисульфидов

а. Расщепление дисульфидов

Расщепление дисульфидов под действием нуклеофильных реагентов пока еще широко не используется в синтезе сульфидов, что обусловлено образованием ряда побочных продуктов. Тем не менее некоторые из этих методов могут быть рекомендованы в качестве препаративных. Так, например, для синтеза цианарилсульфидов часто расщепляют дисульфиды в присутствии NaCN.⁷

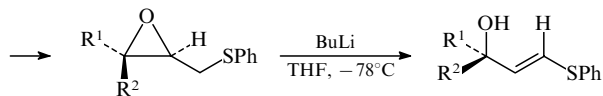
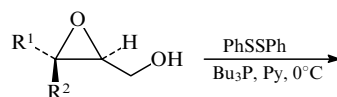


В присутствии спиртов такое расщепление сопровождается образованием сульфидов, содержащих алкокси- и иминогруппы.⁸

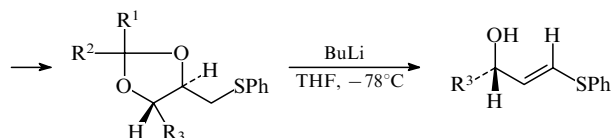
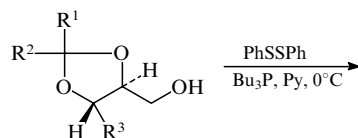


Ar = Ph, *p*-MeC₆H₄; R = Me, Et

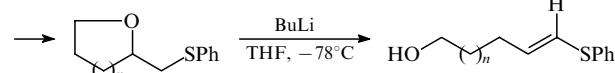
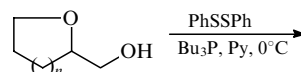
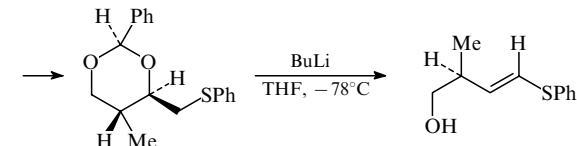
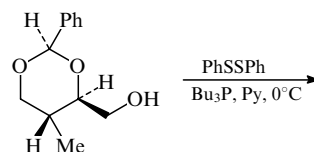
Расщепление дифенилдисульфида трибутилфосфином и присоединение радикала PhS к оксациклическим спиртам используется в синтезе ω-гидроксиалк-1-енилфенилсульфидов.⁷⁹



R¹ = CH₂=CH(CH₂)₃; R² = H;
R¹ = Ph, R² = H

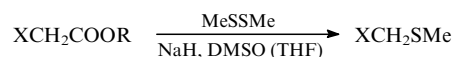


R¹ = R² = Me, R³ = BuOCH₂;
R¹ = R² = Ph, R³ = BuOCH₂;
R¹ = R² = Me, R³ = Me(CH₂)₄



n = 1, 2

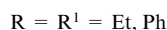
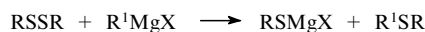
В последние годы на основе реакции расщепления диалкилдисульфидов в присутствии гидроксида натрия в ДМСО или ТГФ разработан метод окислительного декарбоксилирования, заключающийся в замене карбоксильной или сложноэфирной групп на алкилтиогруппу.^{80, 81}



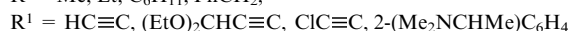
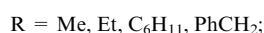
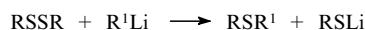
X = (EtO)₂PO, PhSO₂;
R = H, Et

6. Взаимодействие дисульфидов с металлоорганическими соединениями

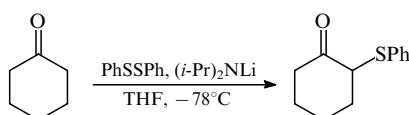
Взаимодействие дисульфидов с магниорганическими соединениями приводит к образованию смеси сульфидов и тиолов, что иногда используется в синтезе сульфидов.⁷



Аналогично дисульфиды реагируют с литийорганическими соединениями.^{7, 82}

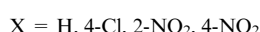
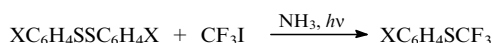


Реакция дисульфидов с литийорганическими соединениями лежит в основе одного из методов введения сульфидной группы, который широко используется в многоступенчатых органических синтезах. Так, например, для введения фенилтиогруппы в α -положение циклических кетонов последние обрабатывают диизопропиламидом лития в присутствии дифенилдисульфида в тетрагидрофуране.¹⁶



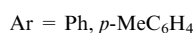
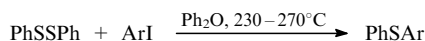
в. Алкилирование и арилирование дисульфидов

Алкилирование дифенилдисульфида тетрафторборатом триэтилоксония приводит к сульфониевой соли, при гидролизе которой образуется смесь двух сульфидов — PhSEt (51%) и *p*-PhSC₆H₄SEt (30%).⁸ Алкилирование дисульфидов производят также алкилфторидами в присутствии SbF₅ и трифторидметаном в жидком аммиаке под действием УФ-света.⁸³



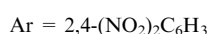
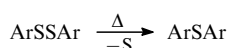
При X = H, 4-Cl выход сульфидов составляет 12–36%, а при X = 2-NO₂ и 4-NO₂ — 58 и 72% соответственно.

Арилирование дисульфидов проводят арилиодидами в дифенилоксиде при 230–270°C.⁸⁴



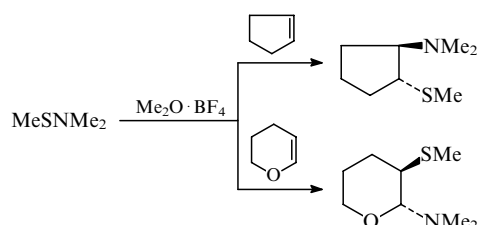
в. Десульфуризация дисульфидов

Десульфуризация некоторых дисульфидов протекает обычно при нагревании,⁸⁵ в то время как для превращения других дисульфидов в сульфиды необходимо применение реагентов десульфуризации, например, (Et₂N)₃P или Et₄N⁺F[–] (см.⁸⁶). В присутствии фосфинов тиолкарбонаты и ксантогенаты также превращаются в сульфиды.⁸



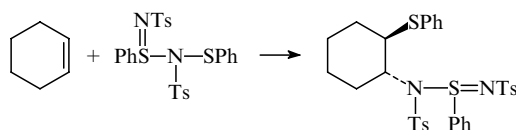
5. Синтезы на основе сульфенамидов

Гетеролитическое расщепление связи S–N в сульфенамидах в присутствии олефинов сопровождается присоединением образующихся фрагментов по двойной связи последних с образованием аминосульфидов.⁸⁷ Так, гетеролитическое расщепление S–N-связи *N*-(диметил)метилсульфенамида в нитрометане в присутствии циклопентена или 3,4-дигидро-2*H*-пирана приводит к образованию *транс*-1-диметиламино-2-метилтиоциклопентана или *транс*-2-диметиламино-3-метилтиотетрагидропирана.^{88, 89}

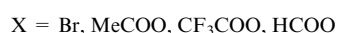
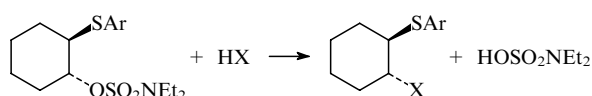
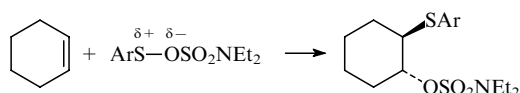
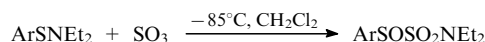


Присоединение сульфенамидов PhSNR¹R² (R¹ = H, R² = *t*-Bu, R¹ + R² = (CH₂)₄, (CH₂)₂O(CH₂)₂) по связи C=C циклогексена, октена и индена^{90, 91} также происходит преимущественно в *транс*-положение. Катализаторами аминосульфенилирования олефинов являются сильные протонодонорные кислоты или кислоты Льюиса.

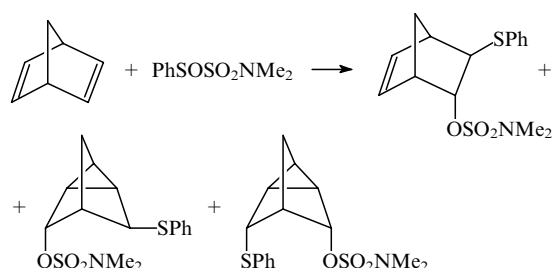
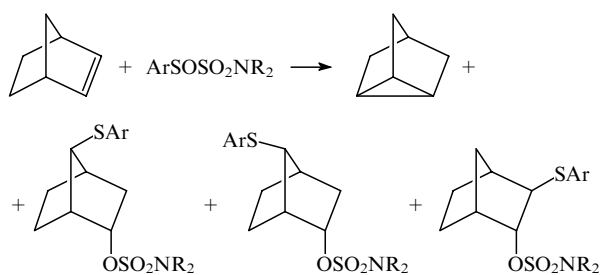
В условиях кислотного катализа *N*-арилсульфенамины сульфоновых кислот присоединяются по связи C=C циклогексена с образованием аминосульфидов.⁹²



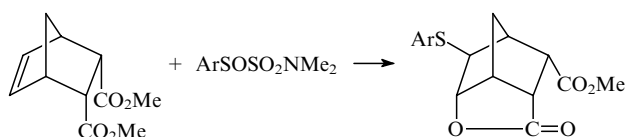
Реакционная способность сульфенамидов по отношению к олефинам в реакции гетеролитического присоединения возрастает с увеличением электрофильности атома серы, что может быть достигнуто путем внедрения серного ангидрида по связи S–N сульфенамидов.⁹³ Используя этот прием, авторы работы⁹⁴ впервые осуществили реакцию сульфаматосульфенилирования олефинов, которая заключается во взаимодействии сульфенамидов с серным ангидридом в инертном растворителе при пониженной температуре (–85°C) с последующим присоединением продуктов внедрения по связи C=C олефинов. Реакция сульфаматосульфенилирования циклогексена стереоспецифична и приводит к *транс*-1,2-аддукту, который при обработке минеральными и органическими кислотами превращается в соответствующие сульфиды.⁹⁴



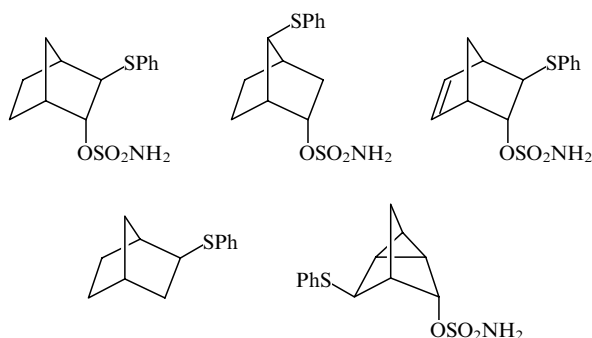
Сульфаматосульфенилирование норборнена и норборнадиена⁹⁵ сопровождается перегруппировкой углеродного скелета, что в конечном счете приводит к смеси нескольких продуктов.



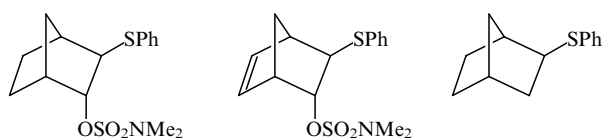
При сульфаматосульфенировании диметилового эфира *эндо-цис*-бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-5,6-дикарбоновой кислоты происходит циклизация аддуктов с образованием арилолактонов.⁹⁵



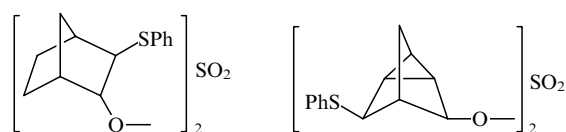
Присоединение *N,N*-диметилфенилсульфенамида к олефинам $RCH=CH_2$ ($R = H, C_5H_{11}, Ph$) в хлороформе в присутствии пиридинсульфотриоксида при 20–25°C приводит к смеси двух аминосульфидов: $RCH(SPh)CH_2NMe_2$ и $RCH(NMe_2)CH_2SPh$ (см.^{96,97}). Предполагают,⁹⁷ что эти соединения образуются в результате перегруппировки эфиров *N,N*-диметилсульфаминовой кислоты, образующейся на первой стадии реакции присоединения. Реакция сульфенамида $PhSNEt_2$ с циклогексеном и сульфаминовой кислотой в ацетонитриле при 90–100°C дает аддукт, после обработки которого 10%-ной HCl образуется хлоргидрат *транс*-2-фенилтиоциклогексилamina.⁹⁸ В случае норборнена и норборнадиена⁹⁹ образуется смесь следующих продуктов:



При взаимодействии норборнена и норборнадиена с *N,N*-диметилфенилсульфенамидом в присутствии $K_2S_2O_7$ (см.¹⁰⁰) наряду с ожидаемыми продуктами



образуются также

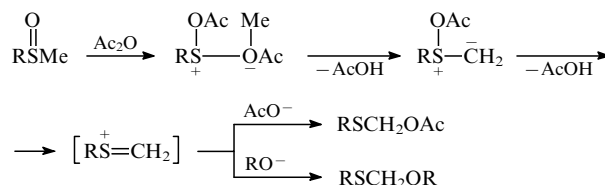


Следовательно, при реакции сульфенамидов с SO_3 , высвобождающимся из пиросульфат-аниона, одновременно с генерацией сульфенильной частицы PhS^+ образуются два противоиона — сульфат- и сульфамат-анионы.

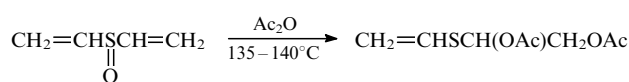
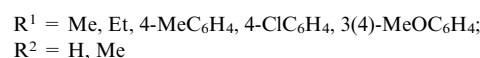
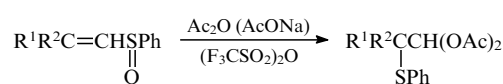
Этиловый эфир фенилсульфеновой кислоты при $-60^\circ C$ в хлороформе также дает с SO_3 высокореакционноспособный электрофильный реагент $PhSOSO_2OEt$, который с норборненом и камфеном образует смесь стереоизомерных сульфидов.¹⁰¹

6. Синтезы на основе сульфоксидов

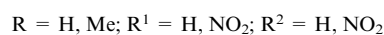
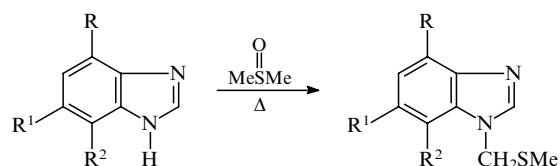
Сульфоксиды обычно получают из сульфидов, поэтому восстановление этих соединений, как правило, не используется для получения простых сульфидов. В препаративном отношении важны другие реакции сульфоксидов, которые приводят к получению сульфидов, отличающихся по структуре от тех, которые использовались для синтеза исходного сульфоксида. Так, например, перегруппировка сульфоксидов по Пуммеру под действием уксусного ангидрида в присутствии спирта приводит к α -алкоксиалкилсульфидам, тогда как в отсутствие спирта наблюдается образование α -ацетоксисалкилсульфидов.⁸



Перегруппировка винил-¹⁰² и дивинилсульфоксидов¹⁰³ в уксусном ангидриде приводит к диацетоксисалкилсульфидам.



Разработан удобный препаративный метод получения метилсульфидов, который заключается во взаимодействии диметилсульфоксида с производными бензимидазола.¹⁰⁴

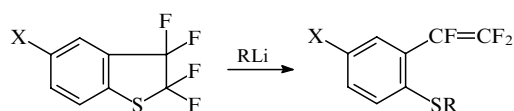
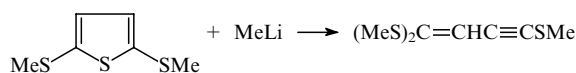


Аналогично диметилсульфоксид реагирует с фталидом, изатином, сахарином, пиридопиримидинами.¹⁰⁵

7. Другие методы получения сульфидов

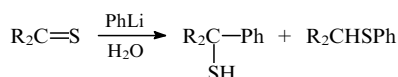
В литературе¹⁰⁶ описан препаративный метод синтеза бис-(*o*-арилмеркаптофенил)сульфидов взаимодействием 5-(4-*R*-фенил)тиантранийперхлоратов ($R = \text{OMe}$) с тиофенолами $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SH}$ ($R = 4\text{-Me}, 4\text{-MeO}, 2\text{-Cl}, 2\text{-NH}_2$) в тетрагидрофуране в присутствии гидрида натрия.

В синтезе полифункциональных сульфидов иногда используют раскрытие циклов серосодержащих гетероциклических соединений под действием литийорганических соединений.^{8, 107}



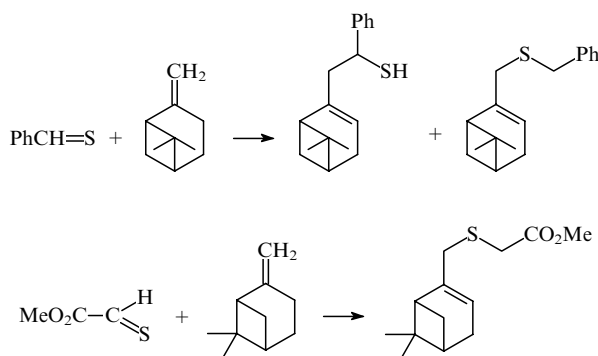
$R = \text{Alk}, \text{Ar}; X = \text{H}, \text{Br}, \text{Alk}$

В реакциях тионов с металлоорганическими соединениями⁷⁸ возможно присоединение как по атому углерода, так и по атому серы, в результате образуется смесь третичных тиолов и изомерных сульфидов.

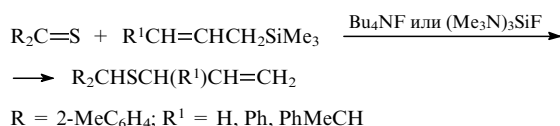


$R = t\text{-Bu}$

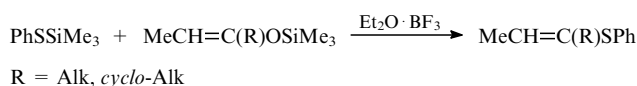
Присоединение тионов к двойной связи пиненов также приводит к соответствующим сульфидам.⁹



Взаимодействие тионов с силированными олефинами, индуцируемое фторид-ионом, сопровождается элиминированием силильного фрагмента и образованием аллилсульфидов.^{108, 109}

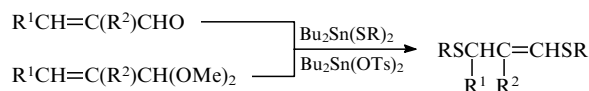


В присутствии комплекса $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ тиосиланы реагируют с силиленоловыми эфирами с образованием винилсульфидов.^{110, 111}



Отмечается,¹¹² что взаимодействие тиостаннанов с α, β -ненасыщенными альдегидами или ненасыщенными ацета-

лями приводит к образованию 1,3-дитиопропенов в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров.



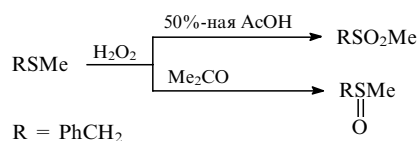
$R = \text{Me}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_{11}; R^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Pr}; R^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$

IV. Реакции сульфидов

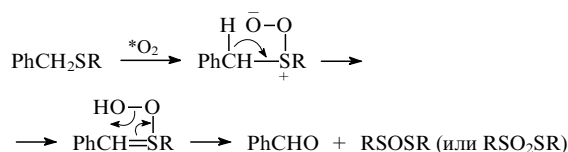
1. Реакции, протекающие с повышением валентности серы

а. Окисление сульфидов до сульфоксидов

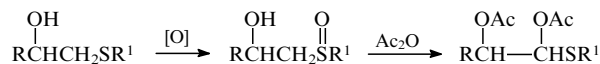
Для превращения сульфидов в сульфоксиды используются в основном реагенты двух типов:^{7, 113} производные пероксикислот (*m*-хлорпербензойная и пероксиодекановая, активированные пероксидом марганца(IV) и периодатом натрия) и источники галогена (*tert*-бутилоксихлорид, *N*-бром- и *N*-хлорсукцинимиды, 1-хлорбензотриазол, хлор и др.). Известны также отдельные примеры использования других реагентов, например, азотной кислоты,⁴ церийаммонийнитрата,⁷ пероксида водорода в присутствии диоксида теллура,¹¹⁴ мочевины и фталевого ангидрида,¹¹⁵ *o*-иодозилбензойной кислоты,¹¹⁶ тетранитрометана,¹¹⁷ озонидов фосфитов,¹¹⁸ пероксидов¹¹⁹. Применение пероксида водорода в качестве окислителя в зависимости от условий может приводить к сульфоксидам или сульфонам.⁷



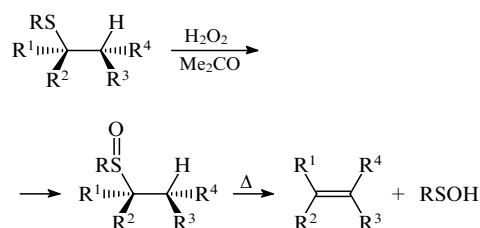
При фотоокислении алкилбензилсульфидов образуется смесь продуктов, одним из которых является бензальдегид.¹²⁰



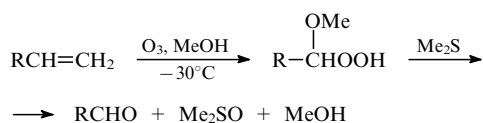
Окисление β -гидроксиалкилсульфидов приводит к образованию сульфоксидов, способных претерпевать перегруппировку Пуммерера при нагревании в уксусном ангидриде.⁸



С учетом склонности сульфоксидов к термическому *цис*-элиминированию, окисление сульфидов до сульфоксидов используется в органическом синтезе для превращения сульфидов в алкены.¹⁶

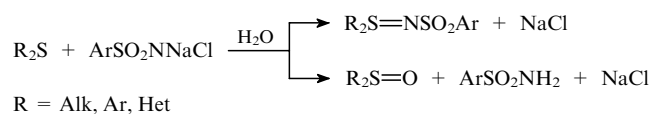


Диметилсульфид применяется для восстановления гидропероксидов.⁸

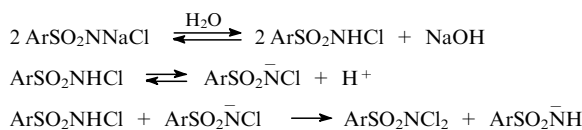


б. Окислительное иминирование сульфидов

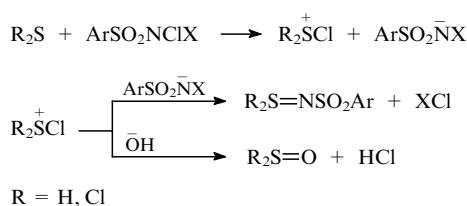
Превращения, сопровождающиеся окислением элемента и образованием иминогруппы принято называть окислительным иминированием.¹²¹ Окислительное иминирование сульфидов натрийхлоридами сульфокислот протекает, как правило, в водных средах. При этом наряду с сульфинилиминами образуются также сульфоксиды.



Соотношение сульфилиминов и сульфоксидов зависит от характера групп у атома серы в исходном сульфиде, pH среды, природы применяемого растворителя. Как полагают авторы работы¹²², натрийхлорид сульфокислоты в водно-спиртовой среде преобразуется в результате равновесной реакции в *N*-хлорсульфамид (быстро) и в *N,N*-дихлорсульфамид (медленно), которые являются довольно реакционноспособными электрофильными реагентами.

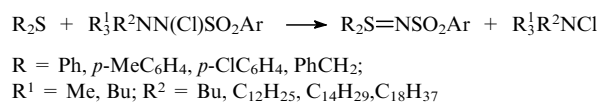


Реагируя с *N*-хлорсульфамидом или с *N,N*-дихлорсульфамидом,^{123–126} сульфид дает хлорсульфониевый катион $\text{R}_2\text{S}^+\text{Cl}$, который, взаимодействуя с сульфонамид-анионом $\text{ArSO}_2\text{N}^-\text{X}$ (X = H, Cl), образует сульфилимин, в то время как гидролиз хлорсульфониевого катиона приводит к сульфоксидам.¹²⁷



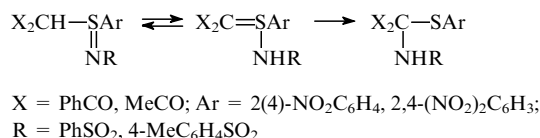
Низкая кислотность среды способствует превращению натрийхлорида сульфокислоты в более активные *N*-хлор- и *N,N*-дихлорсульфамиды, однако снижает вероятность существования сульфонамид-аниона. По данным работы¹²⁸ в случае иминирования диалкил- и алкиларилсульфидов натрийхлоридом *n*-толуолсульфокислоты наиболее оптимальным является pH 6. Поскольку водные растворы натрийхлоридов сульфокислот имеют щелочной характер, добавление небольшого количества уксусной кислоты в реакционную среду повышает выход сульфилиминов.¹²⁸ В связи с плохой растворимостью сульфидов в воде для их иминирования используют водные растворы метанола, ацетона, диоксана, а также двухфазные среды, например вода – хлористый метилен, что, естественно, снижает выход сульфилиминов и способствует образованию сульфоксидов. Применение в качестве реакционной среды безводных органических растворителей, например хлористого метилена, а вместо натрийхлоридов сульфокислот — *N*-хлор-*N*-(тет-

раалкиламино)арилсульфамидов, хорошо растворимых в этих растворителях, приводит к образованию сульфилиминов с количественным выходом.¹²⁹

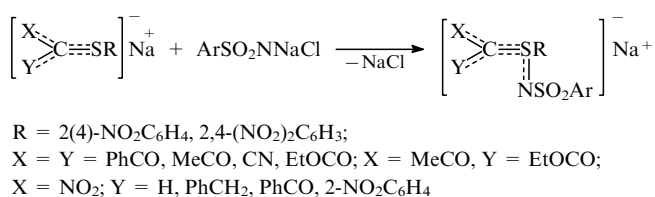


Увеличению выхода сульфилиминов в случае применения двухфазных реакционных сред способствуют также катализаторы межфазового перехода.¹³⁰

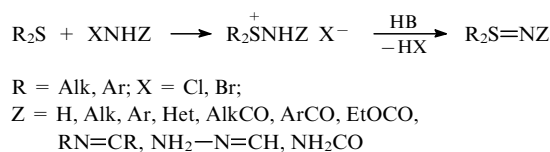
Восприимчивость атома серы в сульфиде к электрофильной атаке хлор-катиона находится в прямой зависимости от величины электронной плотности на атоме серы, которая обусловлена характером заместителей. Электроноакцепторные группы у атома серы затрудняют процесс иминирования или делают его невозможным. В силу этого важным в теоретическом и синтетическом отношении является поиск и разработка способов повышения электронной плотности на атоме серы в сульфидах. Анализ эффективных зарядов в молекуле метантиола и его карбанионе, полученных в результате квантовомеханических расчетов методом CNDO/2, показал,^{121, 131} что одним из таких способов является создание α -С-анионного центра в молекуле сульфида. Авторы работы¹³⁹ продемонстрировали принципиальную возможность арилсульфонилиминирования (диацетилметил)арилсульфидов, содержащих наряду с электроноакцепторными группами подвижный α -H-атом, однако образующиеся в этом случае сульфилимины претерпевают дальнейшие превращения в результате имино-илидной таутомерии.



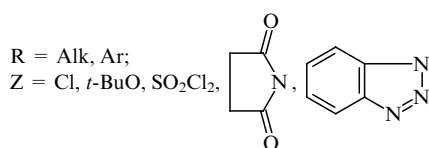
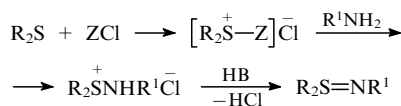
Применение вместо сульфидов их натриевых солей способствует арилсульфонилиминированию этих соединений в анионной форме, а также стабилизации образующихся *N*-арилсульфонилсульфилимино-анионов.^{47, 121, 131, 133–136}



Другие *N*-хлорсоединения, такие как хлорамин, *N*-хлорамиды карбоновых кислот, *N*-хлоруретаны, *N*-хлорамидины, *N*-хлормочевина и ее производные образуют с диалкил- и алкиларилсульфидами аминсульфониевые соли, превращающиеся под действием оснований в соответствующие сульфилимины.¹²¹

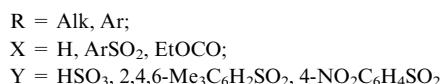
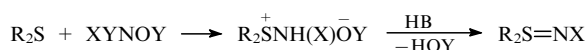


В качестве источников хлор-катиона применяют также хлор,¹³⁷ *трет*-бутилгипохлорит,^{138–140} хлористый сульфурил,¹²¹ *N*-хлорсукцинимид^{141–143} и другие *N*-хлорсоединения,¹³⁷ образующие при взаимодействии с сульфидами при низких температурах хлорсульфониевые интермедиаты, превращаемые действием *N*-нуклеофилов в сульфилимины.

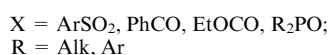
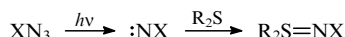


В качестве *N*-нуклеофилов используют алифатические, ароматические и гетероциклические амины, *N*-аминофталимид, цианамид, натрийамиды сульфоновых и карбоновых кислот.¹²¹

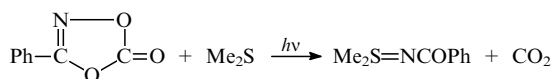
Реакция окислительного иминирования сульфидов гидроксиламиносерной кислотой¹²¹ является частным случаем общей реакции иминирования сульфидов производными гидроксилamina и, в частности, *N*-арилсульфонил-*O*-*n*-нитрофенилсульфонилгидроксилaminом, *N*-этоксикарбонил-*O*-*n*-нитрофенилсульфонилгидроксилaminом и *O*-мезитилсульфонилгидроксилaminом.



Сульфилимины образуются также в реакции сульфидов с нитренами, генерированными фотохимическим, термическим и химическим методами. Наиболее широкое распространение получил способ, включающий фотолиз различных органических азидов в присутствии избытка сульфида.

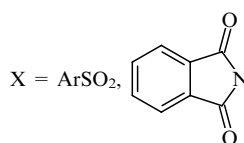
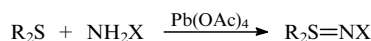


Реакция изучена в ряду аренсульфонил-,¹⁴⁴ ацил-,¹²¹ алкоксикарбонил-,^{121,144} дифенилфосфонил- и диалкилфосфонилазидов.¹⁴⁵ Отмечается,¹²¹ что сульфиды реагируют с синглетными нитренами быстрее, чем с триплетными, так как присутствие в реакционной смеси веществ, вызывающих образование триплетных нитренов, ингибирует образование сульфилиминов. Низкие выходы последних могут быть обусловлены их химической нестабильностью. При этом в условиях фотолиза сульфилимины сами являются источниками нитренов, что отмечалось¹²¹ в случае фотолиза *S,S*-диметил-*N*-этоксикарбонилсульфилимина. Источниками нитренов являются также некоторые нестабильные гетероциклические соединения, фотолиз которых в присутствии сульфидов приводит к образованию сульфилиминов.

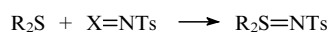


Основным недостатком метода синтеза сульфилиминов взаимодействием сульфидов с термически генерированными нитренами является термическая нестабильность сульфилиминов, образующихся, например, при термолизе ацилазидов,¹⁴⁶ алкоксикарбонилазидов и арилсульфонилазидов в присутствии сульфидов.^{146,147} В присутствии меди термолиз азидов, а следовательно, и взаимодействие нитренов с сульфидами, протекает при более низкой температуре, что способствует повышению выхода сульфилиминов.¹⁴⁸ Химический синтез нитренов с целью получения сульфилиминов применяется реже. В литературе¹²¹ описан синтез некоторых

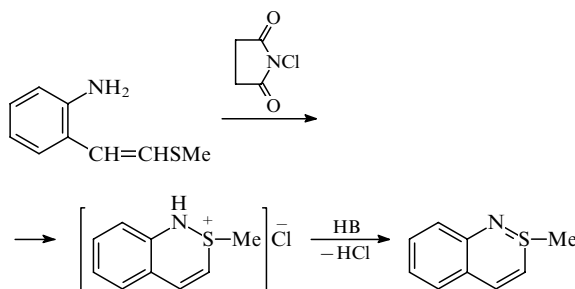
сульфилиминов взаимодействием сульфидов с аренсульфамидами и *N*-аминофталимидом в присутствии тетраацетата свинца.



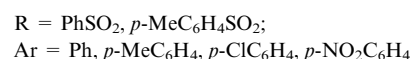
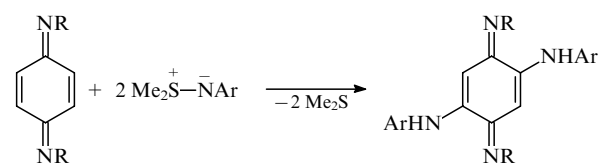
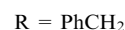
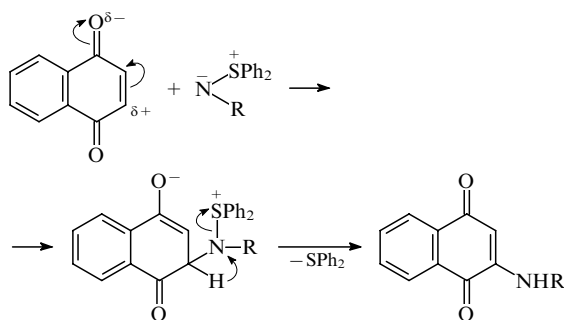
Не исключено, что образование сульфилиминов в реакции сульфидов с соединениями со связью Э=N (Э = S, I), описанное в литературе,^{149,150} также протекает через стадию генерирования нитренов.



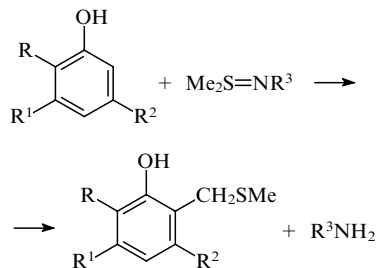
Показано,¹⁵¹ что ароматические амины, содержащие в орто-положении алкилтиогруппу, при обработке *N*-хлорсукцинимидом образуют циклические аминосульфониевые соли, превращающиеся в присутствии оснований в циклические сульфилимины.



Превращение сульфидов в сульфилимины имеет важное синтетическое значение, так как последние обладают рядом ценных свойств, используемых в органических синтезах. Некоторые из этих синтезов сопровождаются регенерацией исходных сульфидов. Так, например, высокая нуклеофильность азота в *N*-арилсульфилиминах позволяет применять их для введения ариламиногрупп в хиноидное ядро хинонов и хинониминнов с регенерацией исходного сульфида.^{121,152}

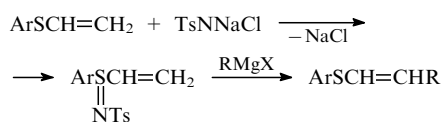


S,S-Диметилсульфилимины используются для введения метилтиометиленовой группы в ароматическое ядро фенолов.¹²¹



$\text{R} = \text{Me}, \text{OMe}; \text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^2 = \text{ArSO}_2; 2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$

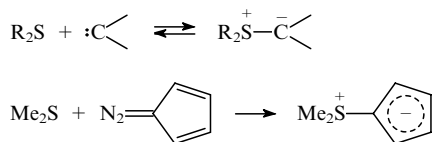
Через стадию образования сульфилиминов можно вводить заместители в винилсульфиды $\text{ArSCH}=\text{CH}_2$; при этом образуются $\text{ArSCH}=\text{CHR}$ (см.⁸).



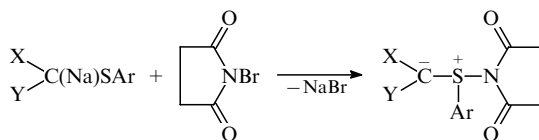
N-Тозил-*S*-алкил-*S*-аллилсульфилимины под действием NaOH внутримолекулярно циклизируются, давая 2-винилзамещенные циклические амины.¹⁵³

в. Образование илидов серы

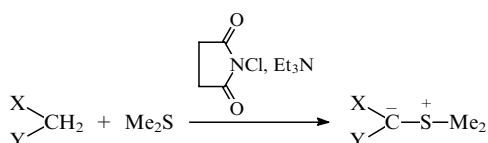
Взаимодействие сульфидов с карбенами приводит к илидам серы, которые не всегда являются стабильными и могут претерпевать различные перегруппировки.⁷



Отмечалось образование относительно стабильных илидов серы при взаимодействии натриевых солей α -арилтио-СН-кислот с *N*-бромсукцинимидом в ацетоне,¹⁵⁴ а также при взаимодействии диметилсульфида и *N*-хлорсукцинимидом с СН-кислотами в присутствии триэтиламина.¹⁵⁵

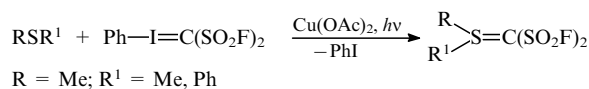


$\text{X} = \text{MeCO}, \text{Y} = \text{EtOCO}; \text{X} = \text{PhSO}_2, \text{Y} = \text{Ph};$
 $\text{Ar} = 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$

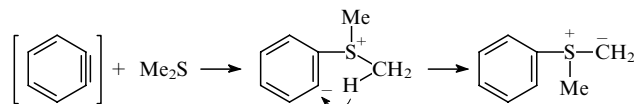


$\text{X} = \text{Br}, \text{Ac}, \text{CN}, \text{PhCH}_2; \text{Y} = \text{Br}, \text{EtCO}_2, \text{MeCO}_2, \text{Ph}$

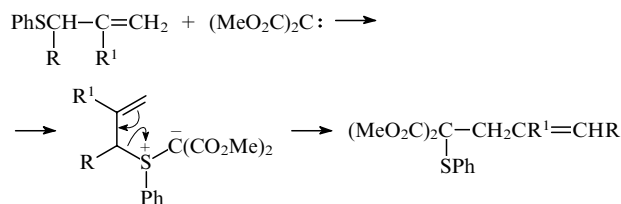
Термическое и фотохимическое разложение фенилиодонийбис(фторсульфонил)метилидов с сульфидами приводит к образованию относительно стабильных илидов серы.¹⁵⁶



Присоединение сульфидов к дегидробензолу также приводит к относительно устойчивым илидам серы.⁸

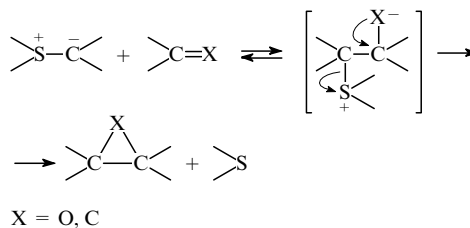


Внедрение карбенов в аллильную С—S-связь^{8, 157} протекает через стадию образования илидов.



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

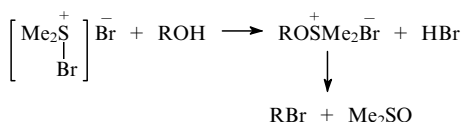
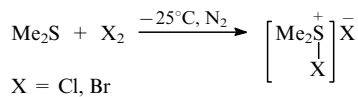
Илиды серы широко используются в органическом синтезе для переноса алкилиденной группы на электрофильную двойную связь с образованием трехчленного цикла.¹²¹



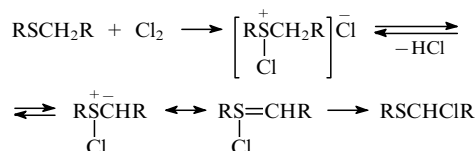
Предполагают,⁸ что биосинтез циклопропанового кольца в ряде природных соединений происходит путем катализируемого медью переноса метиленовой группы илида, образующегося из *S*-аденозилметионина.

г. Образование галогенидов галогенсульфония и других солей сульфения

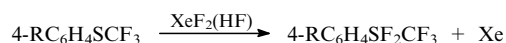
Диметилсульфид реагирует с Cl_2 или Br_2 при -25°C в CHCl_3 , образуя комплексы с переносом заряда или диметилгалогенсульфонийгалогениды, применяют в органическом синтезе для превращения спиртов в алкилгалогениды.⁷



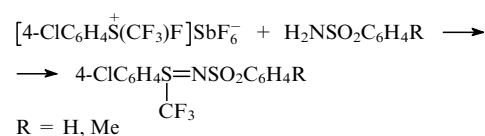
Хлорсульфонийхлориды являются промежуточными в реакции α -хлорирования сульфидов.⁷



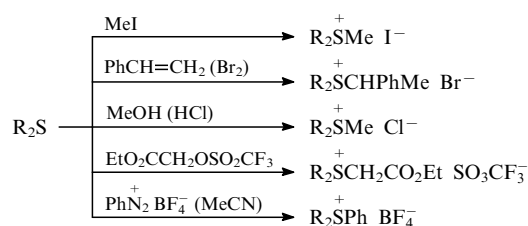
Трифторметиларилсульфиды не реагируют с хлором или бромом, но при действии фторида ксенона присоединяют два атома фтора, давая с количественным выходом легко гидролизующиеся арилтрифторметилдифторсульфураны.⁴



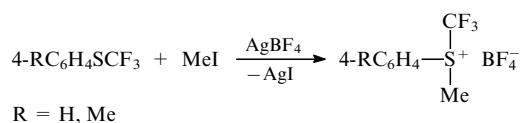
При действии комплексов $\text{SF}_3^+\text{BF}_4^-$ и $\text{SF}_3^+\text{SbF}_6^-$ на трифторметиларилсульфиды получают фтор(трифторметил)-арилсульфониевые соли,¹⁵⁸ которые используют в синтезе *N*-арилсульфонил-*S*-арил-*S*-трифторметилсульфилиминов.⁴



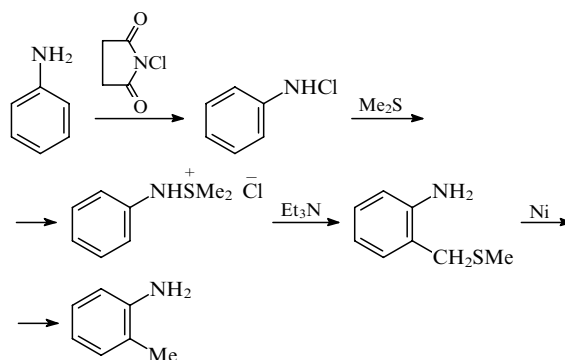
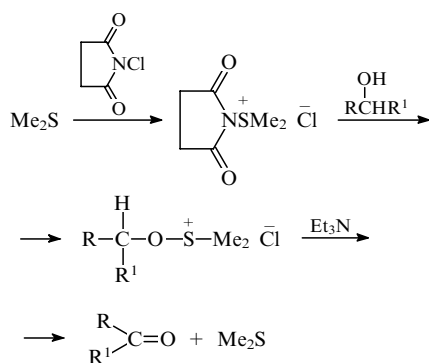
При взаимодействии сульфидов с электрофильными реагентами или реагентами, способными образовывать катионоидные частицы, образуются сульфониевые соли, которые лишь в редких случаях остаются неизменными в условиях реакции. Обычно для получения сульфониевых солей в чистом виде используют реакцию алкилирования (арилирования) сульфидов алкилгалогенидами, алкенами, спиртами, трифторметансульфонатами, солями диазония.



Арилтрифторметилсульфиды, несмотря на низкую нуклеофильность атома серы, алкилируются иодистым метилом в присутствии AgBF_4 (см.⁴).

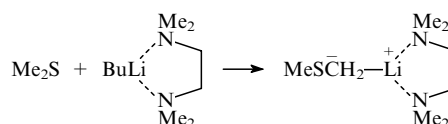


При взаимодействии сульфидов с *N*-хлорсукцинимидом, а также с аминами в присутствии *N*-хлорсукцинимидо образуются аминсульфониевые соли, используемые при окислении спиртов и орто-метилировании анилинов.¹²¹



2. Генерирование α -сульфенилкарбанионов

Сульфиды, содержащие подвижный α -H-атом, относительно легко образуют карбанионы, в стабилизации которых непосредственно участвует атом серы.¹⁵⁹ В зависимости от кислотности таких сульфидов для синтеза карбанионов применяют метилат натрия,^{131–136} *трет*-бутилат калия,¹⁶⁰ гидроксиды щелочных металлов,^{161–163} гидрид натрия,²⁶⁷ *трет*-бутиллитий в тетрагидрофуране.¹⁶ Диметилсульфид, например, образует карбанион при взаимодействии с комплексом бутиллитий – тетраметилэтилендиамин (TMEDA).¹⁶



Фенилметилсульфид при действии бутиллития в присутствии диазабицикло[2.2.2]октана (DABCO) превращается в фенилтиометиллитий.¹⁶

Значительно реже в синтезе α -сульфенилкарбанионов используют реакции замещения на металл таких атомов и групп, как Br, SnBu₃, SePh, а также реакции присоединения металлоорганических реагентов по связи C=S винилсульфидов и по связи C=S тиокетенов.^{16, 165}

Стабильность α -C-анионного центра увеличивается с увеличением *s*-характера атома углерода, а также с увеличением количества сульфенильных групп, непосредственно связанных с ним, что наглядно подтверждает сравнение значений pK_a следующих соединений: PhSMe (49), (PhS)₂CH₂ (30.8), (PhS)₃CH (22.8).¹⁶⁶ На стабильность α -C-анионного центра влияют также и другие факторы, в частности, наличие соседних электроноакцепторных групп и атомов, участвующих в делокализации отрицательного заряда,^{47–51, 167} возможность переноса отрицательного заряда на другие атомы в результате таутомерии или изомеризации,^{131, 135} а также возможность стабилизации противоиона в результате хелатообразования.¹⁶

Вопрос о механизме стабилизации α -C-анионного центра атомом двухвалентной серы до настоящего времени окончательно не выяснен и пока еще остается дискуссионным. Существует несколько концепций, объясняющих способность серы стабилизировать α -C-анионный центр. Согласно одной из них,⁷ стабилизация α -C-анионного центра атомом серы осуществляется в результате перехода электронов карбанионного центра на *d*-орбитали атома серы. Несмотря на то, что эта концепция неоднократно подвергалась сомнению, к ней все же предпочитают возвращаться и в последние годы.^{47, 131–135}

Согласно другой концепции, стабилизация α -C-анионного центра атомом серы осуществляется в результате дисперсии отрицательного заряда за счет более легкой поляризуемости электронной оболочки атома серы по сравнению с атомом углерода.¹⁶ Значения поляризуемости для атома

серы и углерода составляют $3.8 \cdot 10^{40}$ и $1.9 \cdot 10^{40}$ Кл·м²·В⁻¹, а для связей С—S и С—С — $2.1 \cdot 10^{40}$ и $1.1 \cdot 10^{40}$ Кл·м²·В⁻¹ соответственно.¹⁶

Выдвинута также концепция о η, σ^* -делокализации (гиперконъюгации), с которой хорошо согласуются данные рентгеноструктурного анализа для литийпроизводных диметилсульфида, метилфенилсульфида, 1,3- и 2-фенил-1,3-дитиана, а также спектроскопии ЯМР ¹³С и ⁶Li (см.¹⁶).

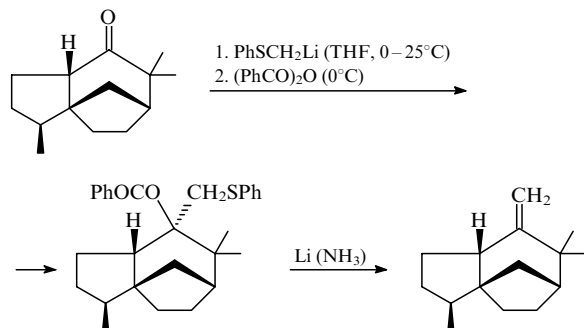
При рассмотрении реакционной способности α -сульфенилкарбанионов и реакций с их участием необходимо исходить из того факта, что α -сульфенилкарбанионы представляют, по существу амбидентные анионы и их реакции с электрофильными реагентами в зависимости от природы электрофила могут протекать как по атому углерода, так и по атому серы. При этом атом двухвалентной серы, оказывая стабилизирующее влияние на α -С-анионный центр, повышает свою электронную плотность за счет ее смещения с анионного центра, что подтверждают квантовомеханические расчеты.¹³¹ В результате такого повышения электронной плотности атом серы становится более уязвимым к атаке электрофильного реагента.

Примерами реакций α -сульфенилкарбанионов с электрофильными реагентами с участием атома углерода являются реакции С-алкилирования^{16, 47} и С-ацилирования,⁴⁷ а также реакции присоединения α -С-анионного центра к электронодефицитному атому углерода карбонильной группы.^{161–163} Учитывая возможность последующего элиминирования сульфенильной группы, эти реакции играют большую роль в тонком органическом синтезе и, в частности, в синтезе разнообразных природных соединений при создании связей С—С и С=C. В качестве наглядных примеров можно привести процесс гомологизации алкилиодидов¹⁶⁸ и синтез сесквитерпена зизаена.¹⁶⁹

Процесс гомологизации алкилиодидов состоит в алкилировании фенилтиометиллития алкилиодидом с последующей заменой фенилтиогруппы иодом действием иодистого метила в присутствии иодистого натрия. В конечном итоге получают алкилиодид, содержащий на один или несколько атомов углерода больше, чем исходное соединение.

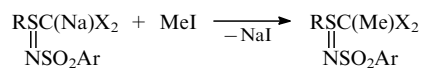


Синтез сесквитерпена зизаена состоит в присоединении фенилтиометиллития к карбонильной группе циклического кетона с последующим бензоилированием образующегося β -гидрокисульфида и восстановительным элиминированием фенилтиогруппы при помощи лития в жидком аммиаке.



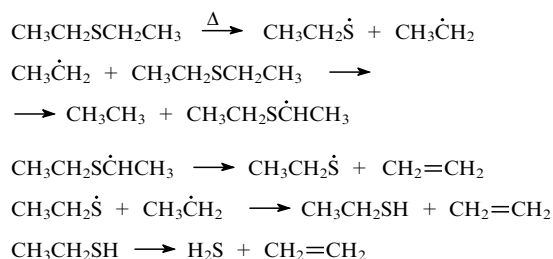
Реакции α -сульфенилкарбанионов с электрофильными реагентами, протекающие с участием атома серы, стали известны относительно недавно. К ним относятся реакции натриевых солей сульфидов с *N*-галогенсоединениями, и, в частности, реакции окислительного иминирования^{47, 131, 134, 135} и окислительного имидирования¹⁵⁴ натриевых солей сульфидов, которые рассматривались в предыдущем разделе. Первичным актом этих реакций является атака положительно

заряженного атома галогена *N*-галогенсоединения атомом серы с образованием галогенсульфониевого интермедиата,¹²¹ который реагирует с *N*-анионом, образуя продукт реакции. Синтезированные в результате реакции аренсульфонилиминирования натриевых солей сульфидов натриевые соли *N*-аренсульфонилсульфилиминов легко подвергаются С-алкилированию,^{131, 135} что является очень важным для синтеза новых *N*-аренсульфонилсульфилиминов.

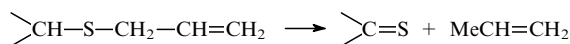


3. Реакции, протекающие с расщеплением связи С—S

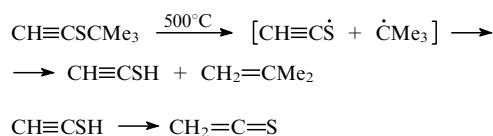
Связь С—S расщепляется относительно легко по сравнению со связью С—С или неактивированной связью С—Н под действием тепла или химических реагентов. Так, например, пиролиз фенилбензилсульфида в циклогексане начинается уже при 200°C с гомолитического расщепления связи С—S (см.¹⁷⁰). При этом состав продуктов пиролиза сульфидов обусловлен как строением исходного сульфида, так и условиями пиролиза. Например, диэтилсульфид в газовой фазе при 400–800°C разлагается на сероводород и этилен, образование которых происходит в результате следующих превращений.¹⁷¹



Образование сероводорода и соответствующих алкенов наблюдалось¹⁷² и в случае термолитического расщепления других диалкилсульфидов. При этом диалкилсульфиды изостроения и несимметричные диалкилсульфиды термически менее стабильны, чем симметричные сульфиды нормального строения. Пиролиз метилаллилсульфида при 427°C приводит к тиоформальдегиду и пропилену.¹⁷³ Другие алкилаллилсульфиды в условиях импульсного вакуумного пиролиза при 615–650°C превращаются в соответствующие тиокарбонильные соединения и алкены.

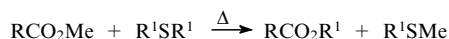


Диаллил- и аллилбензилсульфиды в этих условиях образуют тиоакролеин и тиобензальдегид соответственно.¹⁷⁴ Импульсный пиролиз в вакууме аллилфенилсульфида протекает с образованием фенилтио- и аллильного радикалов, которые в условиях пиролиза димеризуются.¹⁷² Пиролиз алкилэтилсульфидов при 500°C в вакууме приводит к образованию тиокетена.¹⁶



Продуктами пиролиза сульфида $\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{SPh}$ при 250°C являются H_2S , PhMe , $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{PhCH}=\text{CHPh}$, PhSH , Ph_2S , тиантрен и 2,3,4,5-тетрафенилтиофен.¹⁷⁵

Термическое диспропорционирование алкилсульфидов в присутствии эфиров карбоновых кислот является одним из методов перэтерификации.⁸

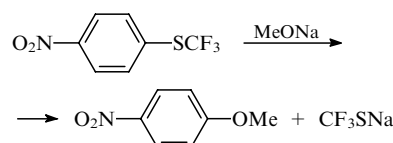
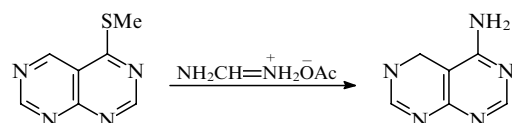
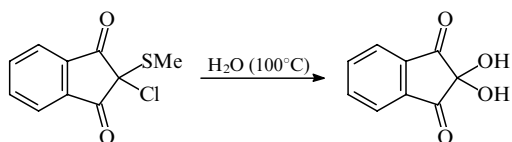


В работе¹⁷⁶ описано деалкилирование метилбутилсульфида в присутствии алканхалькогенолят-анионов, протекающее с образованием бутилтиолят- и метилтиолят-анионов с выходом 40 и 35% соответственно. Последние реагируют с иодистым пропилом, давая соответствующие сульфиды.

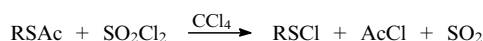
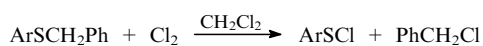
В синтезе тиолов используется восстановительное расщепление сульфидов, у которых явно выражена тенденция к предпочтительному расщеплению одной из двух связей C—S. При этом легкость расщепления связи C—S уменьшается в ряду алкинил > винил > аллил > алкил.⁷⁸ Для восстановительного расщепления аллильных и бензильных сульфидов используют натрий в жидком аммиаке или литий в этиламин. Восстановительное расщепление 3-алкилтиоиндоленина в индол происходит под действием LiAlH_4 , никеля Ренея в этаноле или NaBH_4 в изопропиловом спирте. Применяют также невозстановительное расщепление под действием CF_3COOH в присутствии подходящего нуклеофильного улавливающего реагента.¹⁷⁷ Одним из методов защиты группы SH является превращение ее в сульфидную, что, как правило, достигается в результате реакций алкилирования, ацилирования или присоединения. Для снятия защитных групп применяют различные методы расщепления связи C—S с использованием оснований, кислот, ацетата и сульфата ртути, нитрата серебра в пиридине, трифторметансульфокислоты, а также электролитическое расщепление.⁷⁸

Анодная¹⁷⁸ и окислительная¹⁷⁹ десульфуризация циклических дитиоацеталей N-галогенсоединениями в присутствии источников фторид-ионов ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{H}_2\text{F}_3^-$, $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HF}$) могут использоваться в качестве препаративных методов получения геминальных дифторалканов.

Некоторые сульфиды относительно легко подвергаются гидролизу, аминолизу и алкоголизу с расщеплением связи C—S (см. 4, 8).

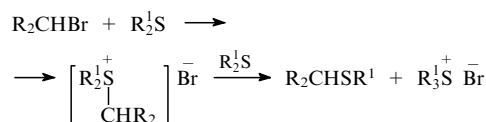
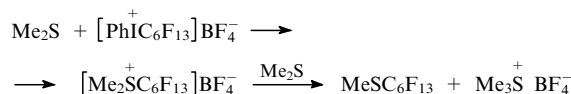


Сульфиды, в которых атом серы связан с бензильной или ацильной¹⁸⁰ группой, относительно легко подвергаются хлоринолизу, что часто используют в синтезе сульфенилхлоридов.

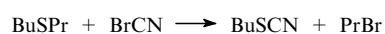


R = Me, Bu, *t*-Bu, Ph, 2-MeC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄

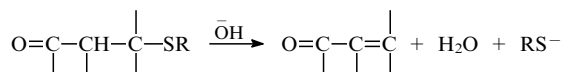
Расщеплением связи C—S в симметричных сульфидах в присутствии солей иодония¹⁸¹ или суфония¹⁸² получают несимметричные сульфиды.



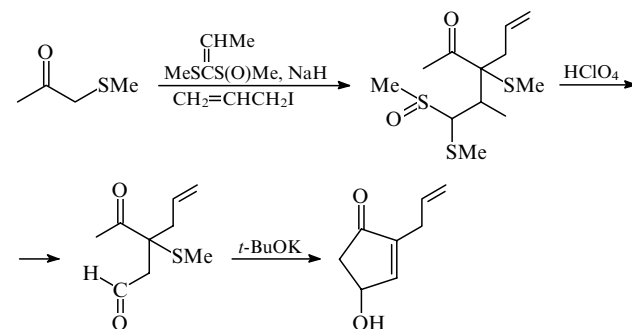
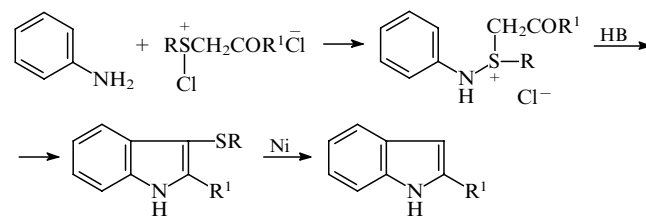
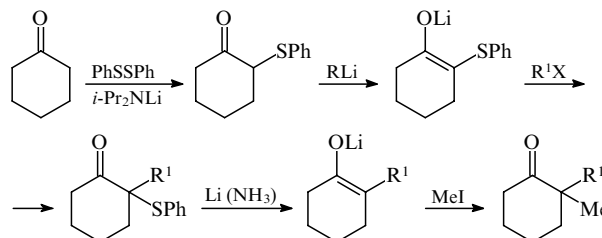
Под действием бромциана в алифатических сульфидах происходит расщепление связи C—S с образованием тиоцианатов и алкилбромидов.⁸ При этом несимметричные сульфиды расщепляются таким образом, что тиоцианатная группа оказывается связанной с алкильным радикалом.



Сульфиды, в которых атом серы связан с углеродным атомом, находящимся в β-положении по отношению к непредельным группам, например, к карбонильной группе или бензольному ядру, очень легко подвергаются элиминированию с расщеплением связи C—S, которое катализируется основаниями;¹⁵ движущим фактором в этом случае является образование системы сопряженных связей.



Элиминирование алкил- и арилтиогрупп в последние годы нашло широкое применение в синтезах различных циклических соединений.⁸

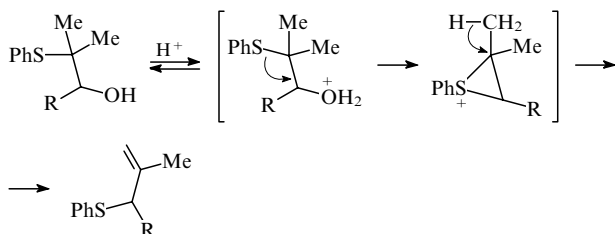


4. Перегруппировки сульфидов

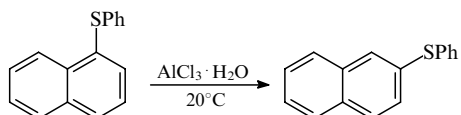
Из всех соединений двухвалентной серы сульфиды, пожалуй, в наибольшей степени склонны к различным перегруппировкам, в которых атом серы непосредственно участвует в образовании переходных состояний.¹⁸³ При этом для сульфидов характерны сигматропные перегруппировки, проходящие с миграцией σ -связей через переходное состояние, в которое часто оказывается вовлечен атом серы. Теоретическая возможность протекания той или иной перегруппировки в ряду сульфидов регулируется правилами отбора для перicyклических реакций. Практически в ряду сульфидов наблюдаются 1,2-, 2,3- и 3,3-сигматропные перегруппировки.

а. 1,2-Сигматропные перегруппировки

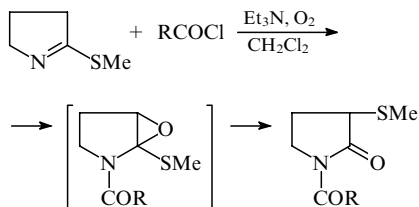
Согласно правилам отбора, 1,2-миграция арилио- и алкилтиогрупп в нейтральных молекулах сульфидов запрещена. Она может иметь место либо в катионе, либо при радикальном иницировании.¹⁸³ Действительно, 1,2-сдвиг фенилтиогруппы, который происходит в β -гидроксиалкиларилсульфидах при действии *n*-толуолсульфокислоты, обусловлен образованием промежуточного катионоидного интермедиата.¹⁸⁴



Внутримолекулярная 1,2-миграция арилиогруппы в молекуле фенил-1-нафталилсульфида в присутствии хлорида алюминия, также, очевидно, протекает через стадию образования катионоидного интермедиата.¹⁸³

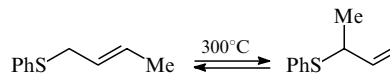


Как пример 1,2-миграции метилтиогруппы можно привести реакцию *N*-ацилирования 2-метилтиодигидропиридина, в процессе которой происходит эпексидирование исходного соединения кислородом воздуха с последующим раскрытием эпексидного цикла и миграцией метилтиогруппы в положение 3.¹⁸⁵

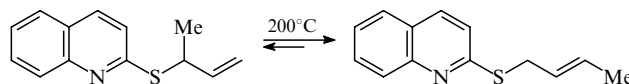


б. 1,3-Сигматропные перегруппировки

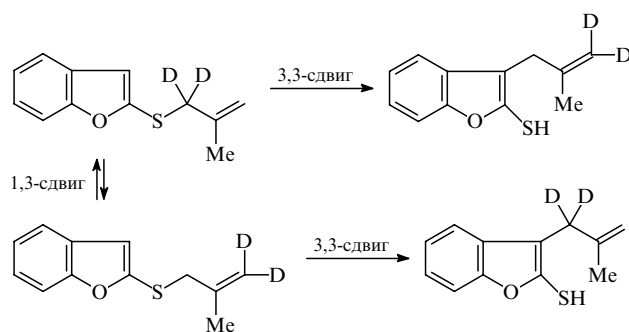
1,3-Сигматропные перегруппировки характерны в первую очередь для аллилсульфидов. Так, например, 2-бутенилфенилсульфид при 300°C в результате 1,3-миграции фенилтиогруппы превращается в 1-метилаллилфенилсульфид.¹⁸³



1,3-Сигматропная перегруппировка 1-метилаллил-2-хинолилсульфида является обратимой реакцией, равновесие которой при 200°C значительно смещено в сторону образования 2-бутенил-2-хинолилсульфида.¹⁸³



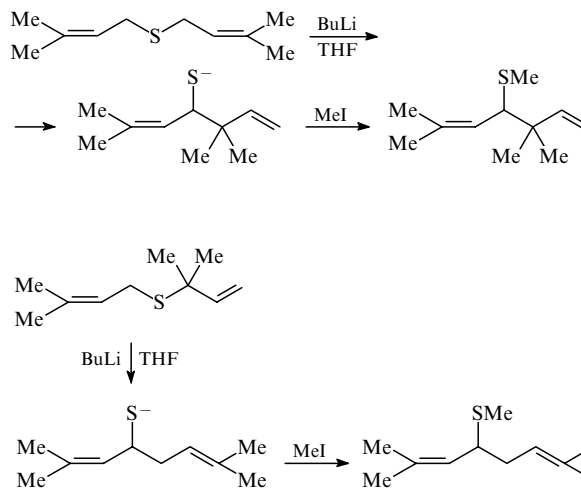
В ряде случаев 1,3-сигматропная перегруппировка сульфидов сопровождается их последующей 3,3-сигматропной перегруппировкой. Так, 1,3-сигматропная перегруппировка меченного дейтерием 2-метилаллил-2-бензофурилсульфида сопровождается 3,3-сигматропной перегруппировкой, которая протекает при более высокой температуре.^{186–188}



Наиболее часто эта закономерность наблюдается в случае 1,3-сигматропной перегруппировки аллилфенилсульфидов и аллил-2-тиенилсульфидов.^{187, 188} 1,3-Сигматропная перегруппировка аллиларилсульфидов ускоряется под действием синглетного кислорода, получаемого фотохимическим путем или при разложении пероксидов.¹⁸⁹ Ускоряющее действие на 1,3-сигматропную перегруппировку аллиларилсульфидов оказывают также диарилсульфиды.¹⁹⁰

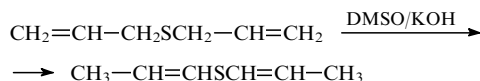
в. 2,3-Сигматропные перегруппировки

2,3-Сигматропные перегруппировки сульфидов протекают, как правило, под действием катализаторов основного характера с образованием в качестве промежуточных продуктов α -сульфенилкарбанионов. При этом возможность протекания 2,3-сигматропной перегруппировки обусловлена строением исходного сульфида, природой катализатора и растворителя. Так, например, диаллилсульфиды при обработке бутил-

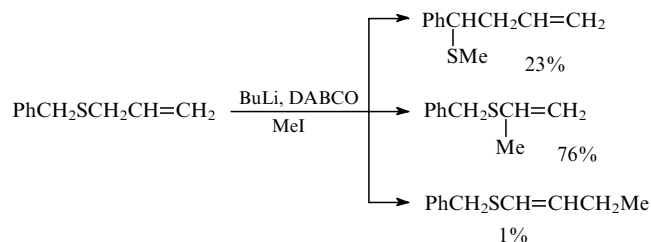


литием в тетрагидрофуране претерпевают 2,3-сигматропную перегруппировку с образованием соответствующих тиолятов, которые при взаимодействии с иодистым метилом дают метилдиенилсульфиды.^{183, 191}

Диаллилсульфид в системе ДМСО–KOH лишь изомеризуется до ди(проп-1-енил)сульфида.¹⁹²

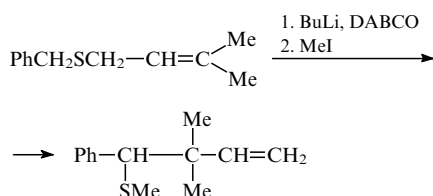


При обработке бензилаллилсульфида бутиллитием в присутствии диаза-1,4-бицикло[2.2.2]октана и иодистого метила при -15°C образуется смесь трех сульфидов.¹⁹³



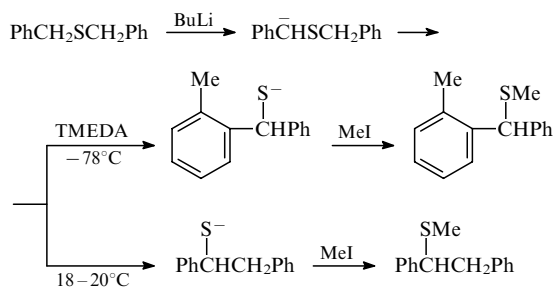
Эти результаты свидетельствуют об образовании двух промежуточных карбанионов — с отрицательным зарядом на бензильном и аллильном атомах углерода. Карбанион с отрицательным зарядом на бензильном атоме углерода претерпевает 2,3-сигматропную перегруппировку, тогда как карбанион с отрицательным зарядом на аллильном атоме является стабильным; он только метилируется иодистым метилом и претерпевает изомеризацию с перемещением двойной связи.

2,3-Сигматропная перегруппировка γ,γ -диметилаллилбензилсульфида в аналогичных условиях приводит к одному продукту.



В данном случае, как полагают авторы работы¹⁸³, в 2,3-сигматропной перегруппировке принимает участие лишь карбанион с отрицательным зарядом на бензильном атоме углерода, в то время как карбанион с отрицательным зарядом на аллильном атоме углерода не участвует в перегруппировке и других превращениях.

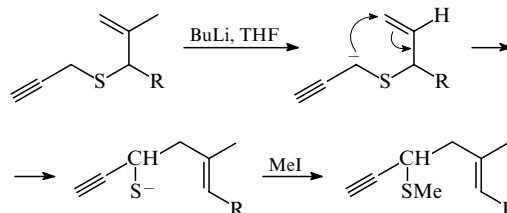
Карбанион дибензилсульфида в зависимости от условий может претерпевать перегруппировку Стивенса или 2,3-сигматропную перегруппировку.¹⁹³



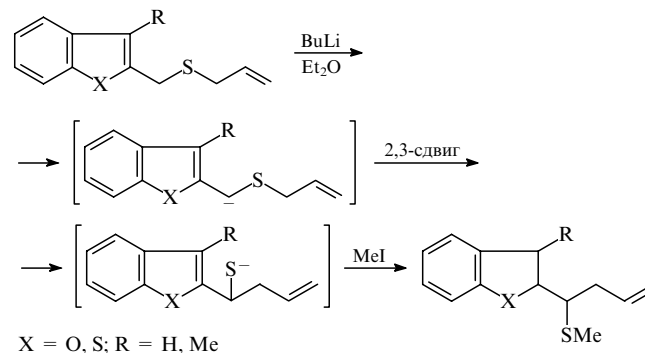
Так как перегруппировка Стивенса протекает в присутствии *N,N'*-тетраметилэтилендиамина (TMEDA), авторы работы¹⁹³ полагают, что 2,3-сигматропная перегруппировка

происходит при наличии свободных анионов. Если же анион находится в сольватированной форме, то имеет место перегруппировка Стивенса.

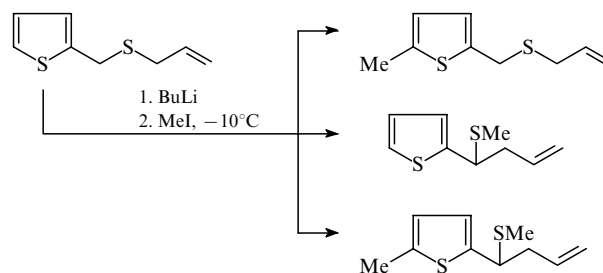
Сульфиды, содержащие пропаргильную группировку, также подвергаются 2,3-сигматропной перегруппировке при действии бутиллития в тетрагидрофуране.¹⁸³



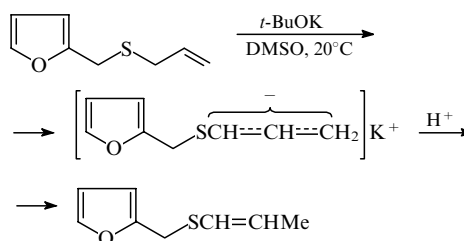
Возможность протекания 2,3-сигматропной перегруппировки в ряду аллилгетерилсульфидов обусловлена природой гетерильного радикала.¹⁹⁴ Так, например, 2-(аллилтиометил)бензофуран и 3-метил-2-(аллилтиометил)бензотиофен при действии бутиллития в диэтиловом эфире при -70°C претерпевают 2,3-сигматропную перегруппировку, давая соответствующие тиолы, которые при взаимодействии с иодистым метилом образуют сульфиды.



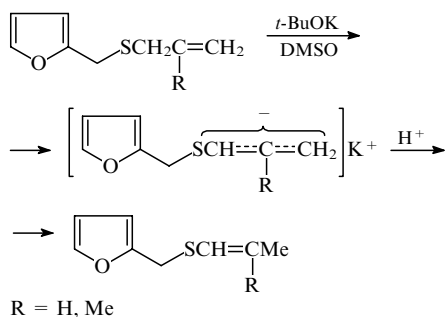
2-(Аллилтиометил)тиофен в тех же условиях остается неизменным и лишь при -10°C образует смесь сульфидов, из которых два последних являются продуктами 2,3-сигматропной перегруппировки исходного сульфида.



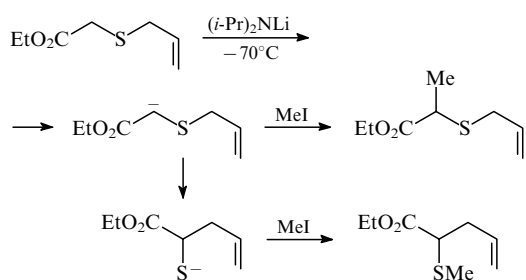
При взаимодействии 2-(аллилтиометил)фурана с бутиллитием происходит металлизирование свободного α -положения гетероцикла. Замена бутиллития *tert*-бутилатом калия приводит к селективному образованию 2-(пропенилтиометил)фурана.



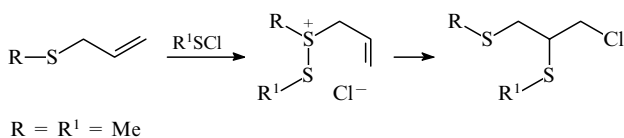
Аналогичную изомеризацию претерпевают и другие аллил(фурилметил)сульфиды.²⁸⁶



2,3-Сигматропная перегруппировка аллил(этоксикарбонилметил)сульфида проходит в присутствии диизопропил-амида лития.¹⁹⁵

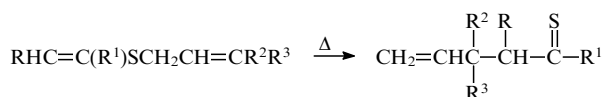


Как полагают авторы работы¹⁹⁶, образование продуктов реакции аллилсульфидов с сульфенилхлоридами происходит не в результате присоединения сульфенилхлоридов к аллильному фрагменту, а в результате 2,3-сигматропной перегруппировки сульфоний-катиона, получающегося за счет атаки сульфенилхлоридом атома серы.

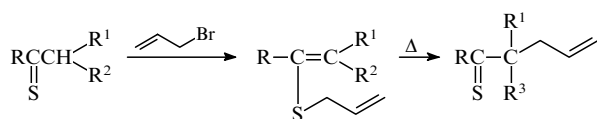


г. 3,3-Сигматропная перегруппировка

3,3-Сигматропная перегруппировка характерна в первую очередь для аллилсульфидов. При этом строение исходного сульфида оказывает существенное влияние как на скорость протекания перегруппировки, так и на характер образующихся продуктов. Сульфиды $RCH=C(R^1)SCH_2CH=CR^2R^3$ ($R = H, Alk, Ph$; $R^1 = NMe_2, NEt_2, OEt, SEt$; $R^2 = R^3 = H, Me$), например, перегруппировываются в соответствующие тионы уже при незначительном нагревании.¹⁸³



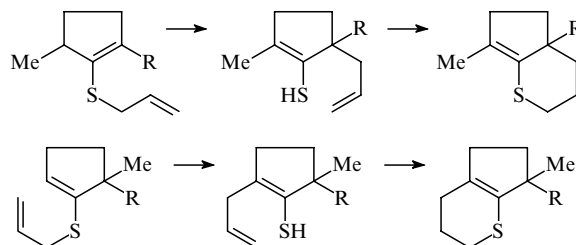
Замещенные аллилвинилсульфиды, образующиеся при реакции алифатических тиокетонов с аллилбромидом, уже при перегонке претерпевают 3,3-сигматропную перегруппировку, давая тиокетоны.^{183, 197}



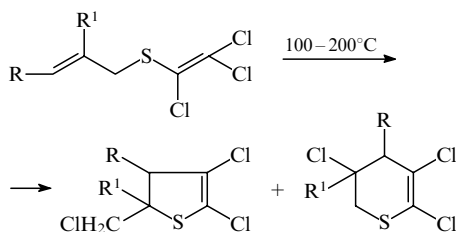
$R = R^1 = R^2 = H, Me, i-Pr, t-Bu$

Наличие в молекулах аллилвинилсульфидов таких электроакцепторных групп, как нитрильная, затрудняет 3,3-сигматропную перегруппировку. Так, например, дицианозамещенные аллилвинилсульфиды превращаются в изомерные тиокетоны лишь при длительном нагревании.

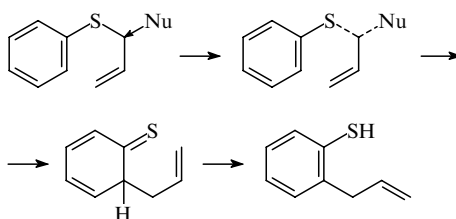
Если в аллилвиниловых сульфидах одна из двойных связей является частью алициклической системы, то при перегруппировке образуются ентиолы, которые медленно циклизируются уже при комнатной температуре в соответствующие бициклические серосодержащие соединения.¹⁸³



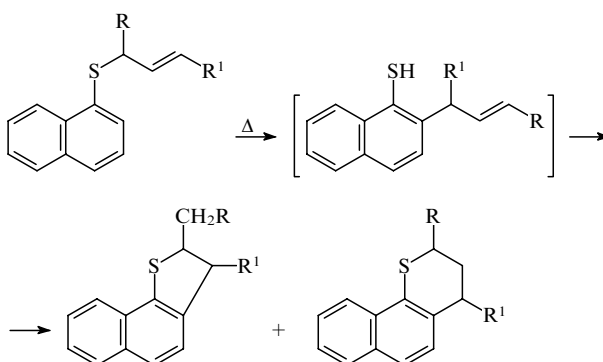
При термической перегруппировке трихлорзамещенных аллилвинилсульфидов происходит миграция атомов хлора, в результате чего образуются хлорзамещенные дигидротиофены и дигидротиопираны.¹⁹⁸



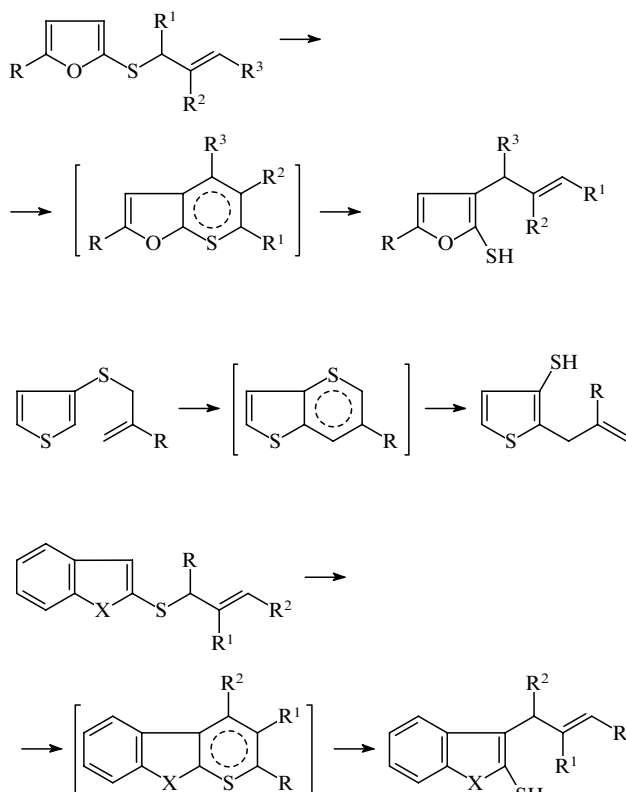
Аллилфенилсульфид при перегонке в присутствии хинолина и *N,N*-диметиланилина перегруппировывается в 2-аллилтиофен, который в условиях реакции превращается затем в 2-метил-2,3-дигидробензотиофен и другие продукты. Исследование этой реакции дало авторам работы¹⁹⁹ основание предложить механизм нуклеофильного катализа с участием молекул растворителя.



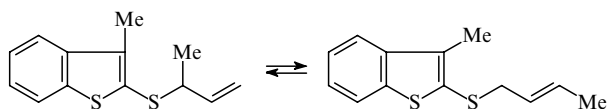
Аналогично аллил-1-нафтилсульфиды перегруппировываются в аллилнафталитиолы, которые в условиях реакции циклизируются в 2,3-дигидронафто[1,2-*b*]тиофены и [1,2-*b*]тиопираны.^{188, 200}



В отсутствие растворителя при нагревании замещенные аллилфурил-, аллилтенилсульфиды и их бензопроизводные претерпевают 3,3-сигматропную перегруппировку с образованием аллилгетерилтиолов.^{201–208}

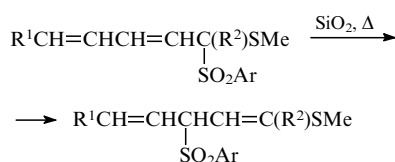


В работах^{187, 204} отмечается, что 3,3-сигматропная перегруппировка алкилгетарилсульфидов, как правило, сопровождается 1,3-сигматропным сдвигом, а для аллилбензотиенилсульфидов, содержащих в положении 3 тиофенового кольца заместитель, такое течение реакции является практически единственным.²⁰⁶



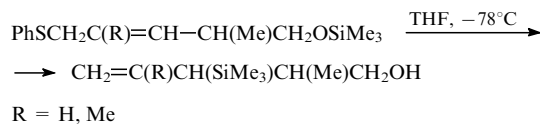
Замена в аллильном или винильном фрагментах аллилвинилсульфидов двойной связи на тройную практически не сказывается на направлении их 3,3-сигматропной перегруппировки. Продуктами 3,3-сигматропных перегруппировок сульфидов с тройной связью также являются тиолы, тионы и циклические соединения с атомом серы в гетероцикле.¹⁸³

Из других перегруппировок ненасыщенных сульфидов следует отметить перегруппировку фенилтиоацетилена, превращающегося в системе ДМСО–КОН в 1,2-ди(фенилтио)этен,²⁰⁹ а также перегруппировку аллилсульфидов, содержащих у аллильного атома углерода аренсульфонильную группу, которая протекает с миграцией аренсульфонильной группы.²¹⁰



R¹ = H, Et; R² = Et, PhCH₂; Ar = Ph, 4-MeC₆H₄

Описана перегруппировка аллилсульфидов, содержащих триметилсиклоксановую группу.²¹¹ Перегруппировка протекает в присутствии ди-*трет*-бутилбифенилдития с миграцией триметилсилильной группы, в результате чего с высокой регио- и стереоселективностью образуются аллилсиланы.



* * *

Из настоящего обзора видно, что исследования в области химии сульфидов в последние 10 лет, в основном, были направлены на дальнейшее развитие уже известных методов синтеза сульфидов, таких как сульфенилирование углеводов, алкилирование тиолов, тиолирование ненасыщенных соединений, а также на поиск новых методов синтеза (аминосульфенилирование и сульфатосульфенилирование олефинов и др.). Большое внимание уделялось дальнейшему изучению реакционной способности сульфидов и, в частности, реакциям, протекающим с образованием галогенсульфониевых интермедиатов, α-сульфенилкарбанионов, илидов серы, а также перегруппировкам. Много работ посвящено синтезам на основе сульфидов.

Литература

- И.Фойгт. *Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла*. Химия, Ленинград, 1972
- В.Г.Плотников, А.А.Ефимов. *Успехи химии*, **59**, 1362 (1990)
- Г.А.Блох. В кн. *Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров*. Химия, Ленинград, 1973. С. 25
- Л.М.Ягупольский. *Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями*. Наукова думка, Киев, 1988
- Н.Н.Мельников, К.В.Новожилов, Т.Н.Пылова. *Химические средства защиты растений*. Химия, Москва, 1980
- Д.Эппликовист, Ч.Де Пюи, К.Райнхарт. *Введение в органическую химию*. Мир, Москва, 1985
- С.Оаз. *Химия органических соединений серы*. Химия, Москва, 1975
- Д.Бартон, У.Д.Оллис. В кн. *Общая органическая химия*. Т. 5. Химия, Москва, 1983. С. 163
- М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина. *Успехи химии*, **59**, 1338 (1990)
- A. Streitwieser, J. E. Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 191 (1975)
- F. Bernardi, I. G. Csizmadia, A. Mangini, H. B. Schlegel, M. H. Whangho, S. Wolfe. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2209 (1975)
- T. C. Morrill, R. A. Clark, D. Bilobran, D. S. Youngs. *Tetrahedron Lett.*, 397 (1975)
- G. L. Bendazzoli, G. Gottarelli, P. Palmieri. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 11 (1974)
- I. W. Jones, J. C. Tebbby. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1125 (1973)
- К.Райд. *Курс физической органической химии*. Мир, Москва, 1972
- Химия органических соединений серы*. (Под ред. Л. И. Беленького). Химия, Москва, 1988
- В. И. Хвостенко. *Масс-спектрометрия отрицательных ионов*. Наука, Москва, 1981
- А. А. Полякова. *Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений*. Химия, Москва, 1983
- М. И. Токарев, А. А. Полякова, Л. О. Коган. *Журн. анал. химии*, **40**, 1703 (1985)
- Б. А. Трофимов, С. В. Амосова. *Дивинилсульфид и его производные*. Наука, Новосибирск, 1983
- А. Г. Ибрагимов, Е. В. Грибанова, А. Б. Морозов, У. М. Джемилев. В кн. *XVIII Конф. по химии и технологии органических соединений серы*. (Тез. докл.). Казань, 1992. С. 210

22. H. Viola. *Z. Chem.*, **27**, 15 (1987)
23. G. LeGuillanton, D. T. Elofman, J. Simanet. In *The XVth International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur. (Abstracts of Reports)*. Caen, 1992. P. 31
24. С.И.Гевусь, М.А.Дикий, С.К.Маковский, С.А.Воронов. В кн. *XVI Украинская конф. по органической химии. (Тез. докл.)*. Тернополь, 1992. С. 166
25. A. Hosomi, K. Ogata, M. Ohkuma, M. Hojo. *Synlett.*, 557 (1991)
26. В.В.Насырева, С.В.Амосова, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **19**, 2044 (1983)
27. M. G. Voronkov, E. N. Derjagina. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **7**, 123 (1979)
28. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова, Г.М.Панова, Н.А.Корчевин. *Кинетика и катализ*, **25**, 266 (1984)
29. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Г.М.Иванова. *Журн. прикл. химии*, **55**, 2625 (1982)
30. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Л.К.Паперная, В.Ю.Витковский. *Журн. орг. химии*, **19**, 134 (1983)
31. А.Н.Недугов, Н.Н.Павлова. *Журн. орг. химии*, **28**, 1401 (1992)
32. J. K. Landquist, D. R. Summers. In *Collect. Lect. at the VIIth International Symposium on Organic Sulfur Chemistry*. Hamburg, 1976. P. 146
33. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **60**, 1645 (1991)
34. T. S. Croft. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **2**, 133 (1976)
35. A. Haas, U. Niemann. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 143 (1976)
36. A. Haas, V. Hellwig. *J. Fluorine Chem.*, **6**, 521 (1976)
37. A. Haas, U. Niemann. *Chem. Ber.*, **110**, 67 (1977)
38. M. R. C. Gerstenberger, A. Haas. *J. Fluorine Chem.*, **19**, 461 (1982)
39. M. R. C. Gerstenberger, A. Haas. *J. Fluorine Chem.*, **23**, 525 (1983)
40. M. Raban, Chern Lin-Ju. *J. Chem. Soc.*, **45**, 1688 (1980)
41. A. Haas, V. Hellwig. *Chem. Ber.*, **100**, 2475 (1976)
42. В.И.Попов, Н.В.Кондратенко, А.Хаас. *Укр. хим. журн.*, **49**, 861 (1983)
43. Н.В.Кондратенко, В.И.Попов, Л.Г.Юрченко, А.А.Коломийцев, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **14**, 1914 (1978)
44. Ю.В.Зейфман, Л.Т.Ланцева, И.Л.Киунянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2640 (1978)
45. В.Н.Мовчун, А.А.Коломийцев, Н.В.Кондратенко, Ю.Л.Ягупольский. В кн. *XVI Украинская конф. по органической химии. (Тез. докл.)*. Тернополь, 1992. С. 39
46. A. G. M. Barrett, G. G. Grabovski, M. Sabat, S. J. Teylor. *J. Org. Chem.*, **52**, 4693 (1987)
47. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **28**, 325 (1992)
48. Т.Н.Дубинина, Е.С.Левченко. *Журн. орг. химии*, **15**, 743 (1979)
49. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко, В.А.Мартюшенко. В кн. *III Региональное совещание республик Средней Азии и Казахстана по химическим реактивам. Т.1. (Тез. докл.)*. Ташкент, 1990. С. 148
50. И.В.Коваль, В.В.Андрущенко, М.М.Кремлев, И.А.Тарасенко. *Журн. орг. химии*, **21**, 1286 (1985)
51. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Укр. хим. журн.*, **56**, 638 (1990)
52. Ю.В.Зейфман, Л.Т.Ланцева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1102 (1980)
53. W. Zankowska-Jasinska. *J. Fluorine Chem.*, **38**, 85 (1988)
54. Ю.Г.Гололобов, Н.И.Гусарь. *Сульфенилхлориды*. Наука, Москва, 1989
55. G. M. Blackburn, T. Macojec. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1935 (1985)
56. S. E. Dinizo, R. W. Freerksen, W. E. Pabst, D. S. Walt. *J. Org. Chem.*, **41**, 2846 (1976)
57. T. Minami, H. Suganuma, T. Agawa. *Chem. Lett.*, **3**, 285 (1978)
58. Б.А.Кашемиров, В.Н.Осипов, А.М.Емельянович, П.С.Хохлов. *Журн. общ. химии*, **62**, 1195 (1992)
59. Б.А.Кашемиров, Ю.А.Стрехинев, Б.Я.Чверткин, П.С.Хохлов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **32**, 596 (1987)
60. И.Н.Жмурова, В.Г.Юрченко, А.М.Пинчук. *Журн. общ. химии*, **55**, 321 (1985)
61. T. Nguyen, M. Rubinstein, C. Wakselman. *J. Org. Chem.*, **46**, 1938 (1981)
62. Ю.Н.Поливин, Р.А.Караханов, А.И.Микая, Ф.С.Шевелева. В кн. *XVIII Конф. по химии и технологии органических соединений серы. (Тез. докл.)*. Казань, 1992. С. 194
63. M. Makosza, M. Fedorynski. *Synthesis*, 274 (1974)
64. M. Fedorynski, A. Dzikińska, A. Jonozyk. In *Collect. Lect. at the VIth International Conference on Organic Synthesis*. Moscow, 1986. P. 160
65. M. Heydenreich, I. Kühn, R. Runge, E. Wenschun. *Sulfur Lett.*, **9**, 65 (1989)
66. Б.Г.Болдырев, Л.Н.Аристархова, Я.И.Стояновский, Т.К.Билозор. *Журн. орг. химии*, **20**, 1276 (1984)
67. E. Busi, G. Capozzi, S. Menichetti, C. Nativi. *Synthesis*, 643 (1992)
68. Р.Р.Халиуллин, Е.И.Грищенко, В.В.Племенков, И.Г.Болесов. В кн. *V Международная конф. по химии карбенов. (Тез. докл.)*. Москва, 1992. С. 108
69. Т.В.Морарь, Ю.Б.Кальян, М.З.Кример, В.А.Смит. В кн. *XVIII Конф. по химии и технологии органических соединений серы. (Тез. докл.)*. Казань, 1992. С. 75
70. Н.С.Зефирова, Н.К.Садовая, А.М.Магаррамов, И.В.Бодриков. *Журн. орг. химии*, **13**, 245 (1977)
71. Н.С.Зефирова, Т.Н.Великохатко, Н.К.Садовая. *Журн. орг. химии*, **19**, 1593 (1983)
72. В.В.Щепин, И.Ю.Петухова, А.Н.Недугов. *Журн. орг. химии*, **26**, 679 (1990)
73. В.В.Щепин, И.Ю.Петухова, Н.Ю.Русских. В кн. *XVIII Конф. по химии и технологии органических соединений серы. (Тез. докл.)*. Казань, 1992. С. 112
74. В.В.Щепин, И.Ю.Петухова, А.Н.Недугов, М.И.Вахрин. *Журн. общ. химии*, **62**, 1838 (1992)
75. В.В.Щепин, И.Ю.Петухова, Н.Ю.Русских. *Журн. общ. химии*, **62**, 1303 (1992)
76. I. Paterson, S. Osborne. *Synlett.*, 145 (1991)
77. А.М.Хабибов, В.С.Завгородний, А.А.Петров. *Металлоорг. химия*, **5**, 1113 (1992)
78. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **62**, 813 (1993)
79. S. Takano, V. Sugihara, K. Ogasawara. *Synlett.*, 668 (1992)
80. B. Wladislaw, L. Marzorati, C. Vitta. In *The XVth International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur. (Abstracts of Reports)*. Caen, 1992. P. 45
81. M. Mikolajczyk, H. W. Midura. *Synlett.*, 245 (1991)
82. M. Shimazaki, M. Takahashi, N. Komatsu, A. Ohta, K. Kenzo, Y. Kodawa. *Synthesis*, 555 (1992)
83. Л.З.Гандельсман, В.Н.Бойко. *Укр. хим. журн.*, **43**, 1224 (1977)
84. Wang Zhi Yuan, Hay Allan S. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5658 (1990)
85. В.И.Степанов, В.Ю.Родионов, Т.А.Чибисов. *Журн. орг. химии*, **10**, 79 (1974)
86. J. T. B. Ferreira, F. Simonelli, J. V. Comosseto, E. S. Lang, V. P. Correia. In *Collect. Lect. at the VIth International Conference on Organic Synthesis*. Moscow, 1986. P. 72
87. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **59**, 681 (1990)
88. R. A. Abramovitch, J. Pilski. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 704 (1981)
89. M. C. Caserio, J. K. Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3231 (1982)
90. P. Brownbridge. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3759 (1984)
91. I. Benati, P. C. Montecchi, P. Spagnolo. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2039 (1984)
92. D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, D. Ferreira. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1682 (1978)
93. Н.С.Зефирова, Н.В.Зык, А.Г.Кутателадзе, С.И.Колбасенко, Ю.А.Лапин. *Журн. орг. химии*, **22**, 214 (1986)
94. Н.С.Зефирова, Н.В.Зык, Л.Г.Кутателадзе, Ю.А.Лапин, А.О.Чижов. *Журн. орг. химии*, **22**, 2462 (1986)
95. Н.С.Зефирова, Н.В.Зык, А.Г.Кутателадзе, Ю.А.Лапин. *Журн. орг. химии*, **23**, 392 (1987)
96. Н.С.Зефирова, Н.В.Зык, А.Г.Кутателадзе, Ю.А.Лапин. *Журн. орг. химии*, **23**, 229 (1987)
97. Н.С.Зефирова, Н.В.Зык, А.Г.Кутателадзе, Б.И.Угрек, Ю.Т.Стручков, К.А.Потехин, А.В.Малеев. *Докл. АН СССР*, **301**, 1385 (1988)
98. Н.С.Зефирова, Н.В.Зык, А.Г.Кутателадзе, Е.К.Бутина, С.З.Вацадзе. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2870 (1989)
99. Н.С.Зефирова, Н.В.Зык, А.Г.Кутателадзе, Е.К.Бутина. *Журн. орг. химии*, **26**, 671 (1990)
100. Н.С.Зефирова, Н.В.Зык, А.Г.Кутателадзе, Е.С.Игнатенко. *Журн. орг. химии*, **26**, 670 (1990)
101. Н.В.Зык, Ю.А.Лапин, А.Г.Кутателадзе, Н.С.Зефирова. *Журн. орг. химии*, **25**, 198 (1989)

102. D.Craig, K.Daniels, R.A.McKenzie. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 6973 (1991)
103. Б.А.Трофимов, Н.А.Чернышева, Н.К.Гусарова. *Журн. орг. химии*, **28**, 602 (1992)
104. K.Nowak, H.Poradowska. In *Collect. Lect. at the VIth International Conference on Organic Synthesis*. Moscow, 1986. P. 115
105. T.Kowalska. In *Collect. Lect. VIth International Conference on Organic Synthesis*. Moscow, 1986. P. 116
106. Kim Kyongtae, Rim Han Jo. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5631 (1990)
107. А.М.Максимов, В.Е.Платонов, П.П.Родионов. В кн. *IV Меж-дународная конф. по органическому синтезу. (Тез. докл.)*. Москва, 1986. С. 56
108. A.Capperucci, G.M.Ferrara, A.Degl'innocenti, F.B.Bonini, G.Mazzanti, P.Zani, A.Ricci. *Synlett.*, 880 (1992)
109. A.Degl'innocenti, B.Bonini, G.Mazzanti, A.Capperucci, G.M.Ferrara, A.Ricci, P.Zani. In *The XVth International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur. (Abstracts of Reports)*. Caen, 1992. P. 26
110. A.Degl'innocenti, P.Ulivi, A.Capperucci, A.Mordini, G.Reginato, A.Ricci. *Synlett.*, 499 (1992)
111. A.Degl'innocenti, A.Capperucci, P.Ulivi, A.Mordini, G.Reginato, A.Ricci. In *The XVth International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur. (Abstracts of Reports)*. Caen, 1992. P. 36
112. T.Sata, J.Otara, H.Nozaaki. *Synlett.*, 903 (1991)
113. M.Madesclaire. *Tetrahedron*, **42**, 5459 (1986)
114. Kim Kwan Soo, Hwang Hye Jung, Cheomy Chan Seong, Hahn Chi Sun. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 2893 (1990)
115. R.Balicki, L.Kaczmarek, P.Nantka-Namirski. *Liebigs Ann. Chem.*, **8**, 883 (1992)
116. E.H.Folson, J.Castrillon. *Synth. Commun.*, 1799 (1992)
117. W.Adam, E.N.Gonzalez. *Tetrahedron*, **47**, 3773 (1991)
118. В.В.Шеремовец, Н.М.Коротаяева, В.Д.Комиссаров, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2133 (1990)
119. Kim Yong Hae, Yoon Dae Chul. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6453 (1988)
120. E.J.Corey, C.Ouannes. *Tetrahedron Lett.*, 4263 (1976)
121. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **59**, 1409 (1990)
122. F.Ruff, A.Kucsmann. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **6**, 261 (1979)
123. Н.В.Кондратенко, Р.Ю.Гаврилова, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **24**, 456 (1988)
124. Р.Ю.Гаврилова, Н.В.Кондратенко, В.И.Попов, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **25**, 1118 (1989)
125. Т.И.Дроздова, А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, И.Д.Калихман, В.Ю.Витковская, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **25**, 1466 (1989)
126. L.M.Yagupolski, R.Yu.Garlyauskaite, N.V.Kondratenko. *Synthesis*, **8**, 749 (1992)
127. F.Ruff, A.Kucsmann. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 503 (1975)
128. K.Tsujihara, N.Furukawa, K.Oae, S.Oae. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 2631 (1969)
129. T.Yamamoto, D.Yoshida, J.Hojio, H.Terauchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 3341 (1984)
130. T.Yamamoto, D.Yoshida. *Org. Prep. Proced. Int.*, **20**, 271 (1988)
131. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко, Р.М.Миняев, И.С.Панченко. *Журн. орг. химии*, **23**, 325 (1987)
132. И.В.Коваль, В.В.Андрущенко, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **18**, 841 (1982)
133. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, Т.Г.Панасенко, М.М.Кремлев, А.Ю.Романенко. В кн. *VI Международная конф. по органическому синтезу. (Тез. докл.)*. Москва, 1986. С. 87
134. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко, А.И.Тарасенко, Н.Р.Молчанова. *Журн. орг. химии*, **25**, 835 (1989)
135. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **25**, 1677 (1989)
136. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **26**, 1728 (1990)
137. A.D.Davson, D.Sweri. *J. Org. Chem.*, **42**, 592 (1977)
138. S.Oae, K.Kikuchi, M.Moriyama, N.Furukawa. *Chem. Lett.*, **11**, 1723 (1982)
139. P.K.Claus, W.F.Silbernagel, W.Franck, W.Rieder. *Monatsh. Chem.*, **116**, 841 (1985)
140. C.M.Marson, U.Grabowska, T.Walsgrove, D.S.Eggleston, P.W.Baures. *J. Org. Chem.*, **56**, 2603 (1991)
141. D.T.Hurst. *Aust. J. Chem.*, **36**, 2119 (1983)
142. H.Shimizu, K.Matsuo, T.Kataoka, M.Hori. *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 4360 (1984)
143. О.А.Ракитин, О.Г.Власова, Л.И.Хмельницкий, И.В.Филияков, Т.Н.Собачкина. *Химия гетероцикл. соединений*, 1536 (1990)
144. W.O.Moss, R.H.Bradbury, N.J.Hales, T.Gallagher. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6475 (1988)
145. M.J.P.O.Harger, S.Westlake. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2357 (1984)
146. O.Meth-Cohn, G.Van Vuuren. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 190 (1984)
147. O.Meth-Cohn, G.Van Vuuren. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 233 (1986)
148. S.P.Horak. *Synthesis*, 596 (1979)
149. G.Kresze, N.Schonberger. *Liebigs Ann. Chem.*, 1721 (1975)
150. Y.Yorinibu, Y.Tamotsu, O.Makoto. *Chem. Lett.*, **4**, 361 (1975)
151. H.Shimizu, K.Matsuo, T.Kataoka, M.Hori. *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 4360 (1984)
152. Н.П.Безверхий, С.И.Проташук. *Журн. орг. химии*, **22**, 461 (1986)
153. R.E.Dolle, Li Chun-Sing, A.N.Shaw. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 4723 (1989)
154. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **27**, 217 (1991)
155. S.Katayama, T.Watanabe, M.Yamauchi. *Chem. Lett.*, **6**, 973 (1989)
156. И.И.Малетина, С.В.Иксанова, В.В.Орда, Ю.Л.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **28**, 987 (1992)
157. А.М.Аль-Шура, А.А.Братков, А.В.Анисимов. *Вест. МГУ. Сер. 2, Химия*, **31**, 392 (1990)
158. Л.М.Ягупольский, Н.В.Кондратенко, Г.Н.Тимофеева. *Журн. орг. химии*, **20**, 115 (1984)
159. P.C.Page, M.B.Bulman van Niel, J.C.Prodger. *Tetrahedron*, **45**, 7643 (1989)
160. M.Somei, V.Saida. *Heterocycles*, **23**, 3173 (1985)
161. B.J.Banks, A.G.M.Barette, M.A.Rusell. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 670 (1984)
162. A.G.M.Barette, G.G.Grabovski, M.Sabat, S.S.Taylor. *J. Org. Chem.*, **52**, 4693 (1987)
163. M.Aswell, R.F.W.Jackson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 282 (1988)
164. K.Ogura. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **12**, 1152 (1984)
165. V.Farina, I.S.Hauck. *J. Org. Chem.*, **56**, 4317 (1991)
166. F.G.Bordwell. *Pure Appl. Chem.*, **49**, 963 (1977)
167. E.Block, M.Aslam. *Tetrahedron*, **44**, 281 (1988)
168. J.C.Stowell. *Carbanions in Organic Synthesis*. Wiley, New York, 1979
169. R.L.Sowerby, M.Coates. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4758 (1972)
170. A.R.Katritsky, A.R.Lapucha, J.V.Greenhill, M.Siskin. *Energy Fuels*, **4**, 562 (1990)
171. H.Bock, S.Mohmand. *Angew. Chem.*, **89**, 105 (1977)
172. T.Hirobayashi, S.Mohmand, H.Bock. *Chem. Ber.*, **115**, 483 (1982)
173. H.Bock. *Chem. Ber.*, **115**, 492 (1982)
174. S.Mohmand, H.Bock. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **14**, 185 (1983)
175. A.M.Gabor, M.S.Abbady. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **69**, 7 (1992)
176. В.А.Потапов, С.В.Амосова, П.А.Петров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2456 (1992)
177. P.Hamel, N.Zajac, Y.Girard, J.G.Atkinson. In *The XVth International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur. (Abstracts of Reports)*. Caen, 1992. P. 39
178. T.Yoshigami, T.Fuchigami. *Chem. Lett.*, **10**, 1995 (1992)
179. K.Manabu, H.Tamejiro. *Synlett.*, 909 (1991)
180. S.Thea, G.Cevasco. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2865 (1988)
181. А.А.Миронова, И.И.Малетина, В.В.Орда, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **26**, 549 (1990)
182. А.И.Н.Лобuschangue, J.S.Malherbe, C.J.Meyer, D.F.Schneider. *Tetrahedron Lett.*, 3571 (1976)
183. А.В.Анисимов, Е.А.Викторова, Т.А.Данилова. *Молекулярные перегруппировки сераорганических соединений: Органические сульфиды*. МГУ, Москва, 1989
184. P.Brownbridge, S.Warren. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 820 (1975)
185. H.Takahata, T.Yamazaki, K.Aoc. *J. Org. Chem.*, **50**, 4648 (1985)
186. А.В.Анисимов, В.С.Бабайцев, Е.А.Викторова. *Журн. орг. химии*, **17**, 1316 (1981)
187. А.В.Анисимов, В.Ф.Ионова, Е.А.Викторова. *Химия гетероцикл. соединений*, 186 (1978)

188. Р.Г.Аухариева, В.С.Бабайцев, Е.А.Викторова. *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия*, **23**, 50 (1982)
189. H.Kwart, N.A.Johnson, T.Eggerichs, T.J.George. *J. Org. Chem.*, **42**, 172 (1977)
190. H.Kwart, N.A.Johnson. *J. Org. Chem.*, **42**, 2855 (1977)
191. J.F.Biellman, J.B.Ducep, D.Schirlin. *Tetrahedron*, **36**, 1249 (1980)
192. S.V.Amosova, G.K.Musorin. In *The XVth International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur. (Abstracts of Reports)*. Caen, 1992. P. 124
193. J.F.Biellmann, J.L.Schmitt. *Tetrahedron Lett.*, 4615 (1973)
194. А.В.Анисимов, Г.Н.Мулин, Л.В.Можаяева, Н.Б.Казенкова, Е.А.Викторова. *Химия гетероцикл. соединений*, 744 (1984)
195. E.Vedejs, M.J.Arnost, J.R.Hagen. *J. Org. Chem.*, **44**, 3230 (1979)
196. J.K.Kim, M.L.Kline, M.C.Caserio. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6243 (1978)
197. D.Bariller, L.Morin, D.Paguer, P.Riout, M.Vazeux, C.G.Andrieu. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 688 (1977)
198. E.Nagaschima, K.Suzuki, M.Sekuja. *Tetrahedron Lett.*, 2587 (1981)
199. H.Kwart, W.H.Miles, A.G.Horgan, H.D.Kwart. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1757 (1981)
200. Р.Г.Аухариева, Т.А.Данилова, А.В.Анисимов, Е.А.Викторова. *Химия гетероцикл. соединений*, 611 (1981)
201. А.В.Анисимов, В.Ф.Ионова, Е.А.Викторова. *Журн. орг. химии*, **13**, 2624 (1977)
202. С.М.Панова, А.В.Анисимов, Е.А.Викторова. *Химия гетероцикл. соединений*, 181 (1982)
203. А.В.Анисимов, В.С.Бабайцев, С.Я.Гробовенко, Т.А.Данилова, Е.А.Викторова. *Химия гетероцикл. соединений*, 615 (1981)
204. А.В.Анисимов, В.Ф.Ионова, В.К.Говорек, В.С.Бабайцев, Е.А.Викторова. *Докл. АН СССР*, **244**, 106 (1979)
205. А.В.Анисимов, С.М.Панов, Е.А.Викторова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1195 (1982)
206. А.В.Анисимов, В.С.Бабайцев, Т.А.Колосова, Е.А.Викторова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1138 (1982)
207. А.В.Анисимов, С.М.Панов, Е.А.Викторова. *Докл. АН СССР*, **267**, 97 (1982)
208. А.В.Анисимов, С.М.Панов, В.Ф.Сизой, С.А.Непогодьев, Е.А.Викторова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1348 (1983)
209. А.М.Васильцов, А.И.Михалева, Р.Н.Нестеренко, Г.А.Калабин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1702 (1980)
210. K.Ogura, N.Yahera, T.Fugimori, M.Fujita. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4621 (1990)
211. S.Marumoto, I.Kuwajima. *Chem. Lett.*, **8**, 1421 (1992)

SULPHIDES: SYNTHESIS AND PROPERTIES

I.V.Koval'

Ukrainian Chemical-Technology University

8, Prosp. Gagarina, 320005 Dnepropetrovsk, Ukraina, Fax +7(056-2)47-3316

The results of recent research in the field of sulfides chemistry are arranged systematically and summarised. The structure and physico-chemical properties of sulfides and their methods of preparation and reactions with their participation are described.

Bibliography — 211 references.

Received 20th July 1994