

Химия дисульфидов

И.В.Коваль

Украинский химико-технологический университет

Украина, 320005 Днепрпетровск, просп. Гагарина, 8, факс (0562)47–3316

Систематизированы и обобщены результаты исследований в области химии дисульфидов за последние годы. Рассмотрены строение, методы синтеза, физико-химические и химические свойства дисульфидов. Библиография — 151 ссылка.

Оглавление

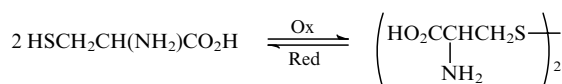
I. Введение	776
II. Строение и физико-химические свойства дисульфидов	777
III. Методы синтеза дисульфидов	778
IV. Реакции с участием дисульфидов	780

I. Введение

Дисульфиды играют важную роль в живых организмах. Известно,¹ что при формировании третичной структуры белков ковалентные дисульфидные связи обеспечивают образование поперечных сшивок, значительно более прочных, чем гидрофобные взаимодействия и водородные связи. Дисульфидная поперечная сшивка делает относительно постоянным то расположение пептидных цепей, которое первоначально образовалось за счет более слабых связывающих сил. Биохимическая важность дисульфидной связи определяется также уникальностью природы системы тиол–дисульфид, в которой связь S–S может образовываться в условиях, приемлемых для биологических процессов — посредством дисульфидного обмена с участием глутатиона.²



Цистин, который содержит дисульфидную связь, является составной частью аэробных систем.¹ Он образуется посредством легкого окисления цистеина.

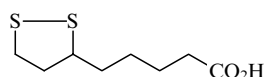


И.В.Коваль. Действительный член Украинской технологической академии, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии высокомолекулярных соединений УХТУ. Телефон (0562)47–2491
Область научных интересов: иминирование соединений двухвалентной серы *N*-галогенорганическими соединениями, синтез кремний-содержащих мономеров и полимеров на их основе.

Дата поступления 11 января 1994 г.

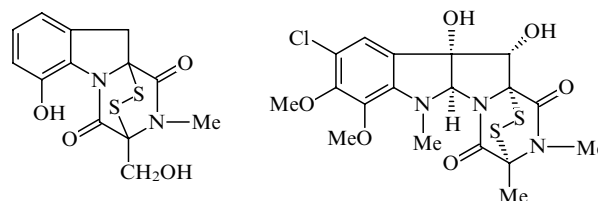
В гормоне инсулине дисульфидные связи цистина связывают две различные пептидные цепи, одна из которых содержит 21, а вторая — 30 аминокислотных остатков.¹ Состав и форма белка волос обусловлены в значительной степени связями S–S цистина, и на этом основана химическая перманентная завивка волос.¹ Сначала волосы обрабатывают восстановителем, чтобы разрушить связи S–S и превратить их в сульфгидрильные группы. Волосы, белки которых уже не имеют поперечных связей, легко принимают необходимую форму благодаря регенерации поперечных связей S–S белков в результате окисления воздухом или химическим окислителем, которая сохраняется длительное время.

Липовая кислота



участвует в окислительном декарбоксилировании α-оксокислот и является общим звеном в двух основных биохимических процессах, в которых участвует тиол-дисульфидная система: перенос электрона и генерирование тиоэфирных связей.^{2,3}

Такие дисульфиды, как глиотоксин и споридесмин



являются основными представителями группы метаболитов грибов.¹ Многие дисульфиды входят в состав различных природных продуктов. Так, например, (–)-бис-(3-ацетоксиундецен-5-ил)дисульфид выделен из гавайских морских водорослей рода *Dictyopteris*.⁴ Ди-*n*-пропилдисульфид является компонентом смеси веществ, обуславливающих специфический запах лука.²

Некоторые дисульфиды могут использоваться как ускорители вулканизации каучуков,⁵ переносчики цепи в радикальных процессах полимеризации,⁶ биологически активные вещества,⁷ комплексообразователи.⁸ Очень важной областью применения дисульфидов является тонкий органический синтез. Лабильность связи S—S в дисульфиде, ее способность расщепляться под действием как нуклеофильных, так и электрофильных реагентов, а также активный реакционный центр с переменной валентностью (сера) наделяют дисульфиды свойствами весьма ценных синтонов, широко используемых в многоступенчатых органических синтезах, и, в частности, для введения сульфидной функции.

Интерес, проявляемый со стороны многих исследователей, вызвал в свое время появление ряда обзорных работ^{2,3,9–15}, отражающих в той или иной степени состояние химии дисульфидов на тот период. К сожалению, в этих работах практически не отражены реакции, протекающие с повышением валентности серы, и, в частности, реакции окислительного иминирования и образования сульфониевых комплексов. В то же время с момента опубликования этих работ накопилось много новых экспериментальных данных по химии дисульфидов, которые обобщены в этом обзоре. Литература охвачена по 1992 год включительно.

II. Строение и физико-химические свойства дисульфидов

Для изучения строения дисульфидов, а также основных характеристик связи S—S в дисульфиде были привлечены практически все возможные физико-химические методы исследования.^{2,3,15–17} В частности, установлено,^{2,15,16} что молекулы дисульфидов имеют зигзагообразную форму с двугранным углом X—S—S—X, равным ~ 90°.

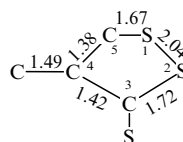
Наиболее прочные связи между двумя одинаковыми атомами образуют элементы третьего периода V—VII групп периодической системы, что объясняют¹⁷ вкладом *p*—*π*- и *d*—*π*-взаимодействий. Благодаря этим взаимодействиям связь S—S в дисульфиде намного прочнее связей O—O, Se—Se, Te—Te в изоструктурных пероксидах, диселенидах и дителлуридах. Значения энергии диссоциации связи S—S для некоторых дисульфидов приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, строение алкильных групп, непосредственно связанных с серой, в дисульфиде мало влияет на прочность связи S—S. Большее влияние на прочность этой связи оказывают арильные радикалы, что объясняется участием *p*-электронов серы в сопряжении с *π*-электронами бензольного ядра (*p*,*π*-сопряжение). Энтальпия связи S—S составляет 63 ккал·моль⁻¹. Значения длин связей S—S в некоторых дисульфиде представлены в табл. 2.

Сравнивая значения длин связей S—S, приведенные в табл. 2, с расчетными значениями, полученными по уравнению Полинга,³ можно оценить долю двоевязанности связи S—S. Для 4-метил-1,2-дителиацклопент-4-ен-3-тиона она составляет 20%, что указывает на ароматический характер таких тритионовых соединений и, как следствие, на их высокую устойчивость, об этом же говорят данные анализа 1,2-дителиолан-3-тиона.

Таблица 1. Значения энергии диссоциации связи S—S (см.^{3,17}).

Дисульфид	$E_{\text{дис}}, \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
PhS—SPh	55.0 ± 1.5
FS—SF	60.0 ± 4.0
PhS—SMe	65.0 ± 1.5
HS—SH	66.0 ± 2.0
EtS—SEt	70.0 ± 2.0
EtS—SMe	72.0 ± 2.0
MeS—SMe	74.0 ± 2.0



Связь C(5)—S(1) (1.67 Å) в 4-метил-1,2-дителиацклопент-4-ен-3-тионе значительно короче обычной связи C—S (1.83 Å), а связь C(4)—C(5) (1.38 Å) имеет практически такую же длину, что и связь C—C в ароматических углеводородах.

Строение концевых алкильных групп в дисульфиде почти не влияет на значение дипольных моментов, что, по-видимому, связано с сохранением конфигурации группировки C—S—S—C (см.³). Экспериментально найденные молекулярные рефракции некоторых дисульфидов значительно больше, чем вычисленные из атомных рефракций.³

Максимум поглощения в УФ-спектрах диалкилдисульфидов находится в области 240–280 нм. Он смещается в коротковолновую область при переходе от Me к Et, *i*-Pr и затем к *t*-Bu, что связано, как предполагают,³ с гиперконъюгацией. Максимум поглощения в УФ-спектрах пара-замещенных дифенилдисульфидов — *p*-XC₆H₄SSC₆H₄Y-*p* (X = H, Cl, NO₂, MeO; Y = NO₂, MeO) — находится в области 240–324 нм (ε = 4.07–4.34). С увеличением электроноакцепторных свойств заместителей в бензольном ядре наблюдается bathochromный сдвиг максимума поглощения. Валентные колебания связи S—S дисульфидов проявляются в области 470–503 см⁻¹ (см.³). Химический сдвиг протонов (δ) группы H₃C—S находится в области 2 м.д., а группы >CH—S — в области 3.2 м.д.¹⁸ УФ-Облучение дифенилдисульфида при –200°C приводит к образованию радикального продукта, спектр ЭПР которого характеризуется аксиально анизотропным *g*-фактором. По-видимому, это обусловлено локализацией неспаренного электрона на атоме серы в радикале PhS[•]. Спектр поглощения этого радикала содержит полосы 355 и 380 нм, а спектр люминесценции — 374 и 240 нм.¹⁷

При взаимодействии диарилдисульфидов с сильными акцепторами электронов (галогениды алюминия и галлия) происходит гомолитический разрыв связи S—S и образование стабильных радикал-комплексов — ArS[•]·MCl₃ (Ar = Ph, *p*-MeC₆H₄, *o*-NO₂C₆H₄, α-C₁₀H₇; M = Al, Ga), представляющих собой твердые глубокоокрашенные вещества, которые могут храниться в атмосфере азота в течение длительного времени.¹⁹ Предполагают, что донорно-акцепторная связь в

Таблица 2. Значения длины связи S—S (см.³).

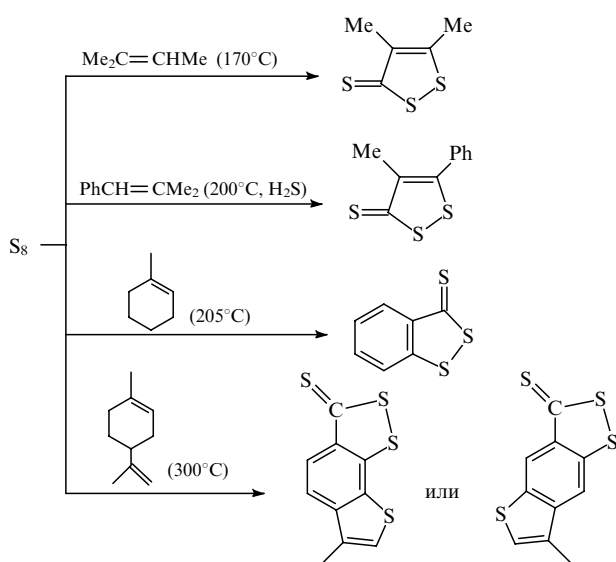
Соединение	Длина связи S—S, Å
	2.03
MeS—SMe	2.04
	2.04
HS—SH	2.04
ClS—SCl	2.05
CF ₃ S—SCF ₃	2.05
	2.09

радикал-комплексе образуется при участии неподеленной пары электронов атома серы. В отличие от диарилдисульфидов диалкилдисульфиды в аналогичных условиях образуют с указанными акцепторами комплексы состава 1 : 1 без гомолитического разрыва связи S—S. При взаимодействии радикал-комплексов с более сильными донорами электронов, например, с пиридином, происходит вытеснение тиольного радикала, который в результате рекомбинации образует дисульфид.

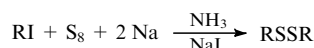
III. Методы синтеза дисульфидов

1. Синтезы на основе серы и ее неорганических производных

Применение серы в синтезе дисульфидов известно относительно давно.³ Так, например, препаративный метод синтеза *n,n'*-диаминодифенилдисульфида состоит в нагревании серы с анилином. Ряд циклических дисульфидов получен нагреванием серы с ненасыщенными углеводородами.³



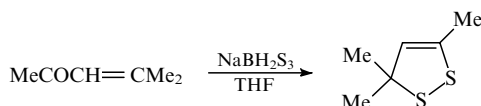
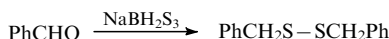
Одним из препаративных методов синтеза диалкилдисульфидов является взаимодействие серы с алкилиодидами и натрием в жидком аммиаке.²



Взаимодействие элементарной серы с триалкилборанами и последующий щелочной гидролиз продуктов также приводит к образованию диалкилдисульфидов.²



Под действием боргидрида натрия, содержащего серу, альдегиды и кетоны превращаются в дисульфиды, 1,2-эпоксиды — в бис-(2-гидроксиэтил)дисульфиды, а α,β -ненасыщенные кетоны — в циклические дисульфиды.^{2,20}



Взаимодействие алкилгалогенидов с серой в присутствии алкоксидов приводит к образованию соответствующих диалкилдисульфидов и диалкилтрисульфидов.²¹

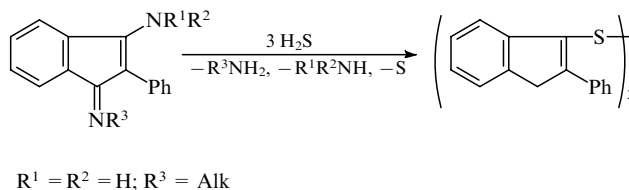


$$n = 2, 3$$

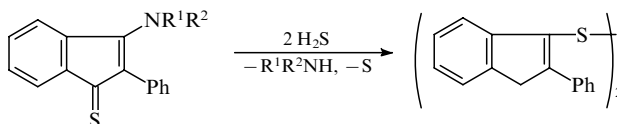
В литературе²² описан синтез алкинилдисульфидов, базирующийся на реакции элементарной серы с ацетиленидами лития с последующим сульфенилированием тиолятов лития сульфенилхлоридами.



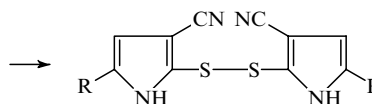
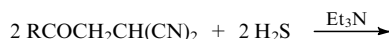
Из неорганических производных серы наиболее широкое применение в синтезе дисульфидов нашел дисульфид натрия. На основе реакций алкилирования и арилирования дисульфида натрия алкилгалогенидами и активированными арилгалогенидами, а также солями арильдиазония разработан целый ряд очень доступных в препаративном отношении методов синтеза диалкил- и диарилдисульфидов, описанных в справочной и учебной литературе. Аналогично на основе дисульфида натрия получают и диалкинилдисульфиды.²³ Из других неорганических производных серы в синтезе дисульфидов применяют также сероводород и монохлористую серу. Так, например, отмечается,^{24,25} что при взаимодействии сероводорода с 3-амино-2-фенилинден-1-иминами в спиртовой среде в присутствии пиперидина образуется бис(инденил)дисульфид.



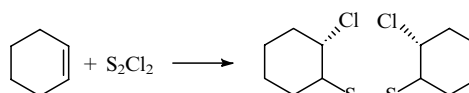
Этот же дисульфид получается при взаимодействии сероводорода с 3-амино-2-фенилинден-1-тионами.²⁵

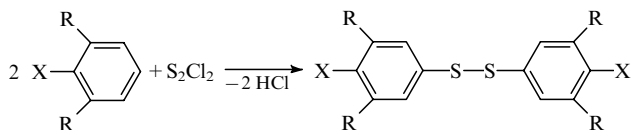


Реакция сероводорода с $(\beta,\beta$ -дицианоэтил)алкил(арил)-кетонами в среде органического растворителя в присутствии триэтиламина дает бис-(5-R-3-цианопиррол-2-ил)дисульфиды.²⁶

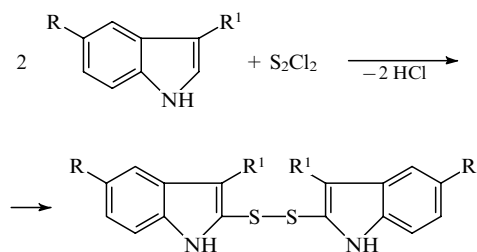


Применение монохлористой серы в синтезе дисульфидов базируется на реакциях ее присоединения к ненасыщенным связям,²⁷ а также на реакциях замещения с участием ароматических и гетероциклических соединений.^{2,3}





R = H, *t*-Bu; X = OH, NMe₂



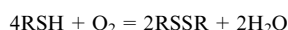
R, R¹ = Alk

Отмечается,²⁸ что взаимодействие малонового эфира с системой SF₄—HF—S₂Cl₂ приводит к образованию бис[ди-(этоксикарбонил)фторметил]дисульфида.

2. Синтез дисульфидов из тиолов

а. Окисление тиолов

Тиолы относительно легко окисляются различными окислителями до дисульфидов. На основе этой реакции разработан целый ряд весьма удобных в препаративном отношении методов синтеза дисульфидов. Очень часто в синтезе дисульфидов используют окисление тиолов кислородом, которое катализируется ионами металлов (Fe³⁺, Cu²⁺), УФ-облучением и другими инициаторами радикальных процессов. Несмотря на большое значение этой реакции в биологических процессах и важность ее для очистки нефтепродуктов от серы, механизм ее окончательно не выявлен.² Стехиометрическое уравнение этой реакции в основной среде выглядит следующим образом:

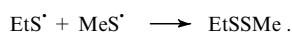
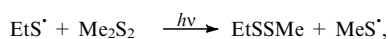
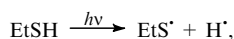


Флавины анаэробно окисляют избыток тиола в дисульфид с хорошим выходом, одновременно они восстанавливаются в дигидрофлавины.²

В качестве окислителей также используют пероксид водорода,³ треххлористое железо,³ гексацианоферрат калия,²⁹ гипогалогениды,²⁹ дисульфоталлоцианин кобальта,²⁹ трис(ацетилацетонат) марганца,²⁹ иод,³⁰ четыреххлористый углерод,³¹ *N*-хлорсоединения,^{32–34} дрожжи³⁵ и другие соединения.

б. Фотолиз тиолов

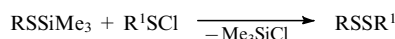
В случае синтеза несимметричных дисульфидов фотолизу подвергают как индивидуальные тиолы, так и их смеси с дисульфидами. Так, например, фотолиз смеси этантиола и диметилдисульфида приводит к образованию метилэтилдисульфида.³⁶



в. Сульфенилирование тиолов

Препаративным методом получения несимметричных дисульфидов является сульфенилирование тиолов сульфенилгалогенидами.^{29, 37–39}

Вместо тиолов иногда используют тиолаты щелочных металлов,²⁹ серебра,⁴⁰ а также алкил(арил)тиотриметилсиланы.⁴¹



R = Ph, PhCH₂; R¹ = Et, Ph, 4-MeC₆H₄

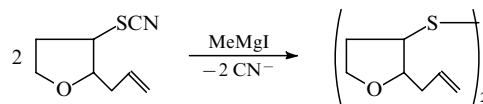
Сульфенилирование тиолов можно осуществлять также сульфенамидами,^{42–44} тиоловыми эфирами карбоновых кислот,² фосфонилдитиоформиатами,⁴⁵ фосфинсульфидами,⁴⁶ алкил(арил)дитиопиридин-*N*-оксидами⁴⁷ и другими соединениями двухвалентной серы.^{48, 49} Однако эти методы не нашли широкого применения, что обусловлено образованием побочных продуктов, затрудняющих выделение дисульфидов.

3. Синтез дисульфидов из тиоцианатов

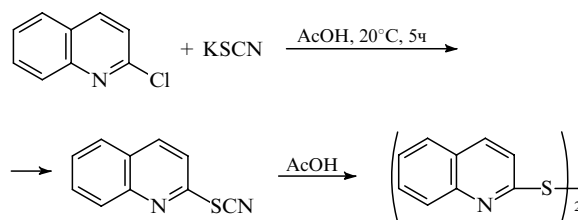
Симметричные дисульфиды относительно легко получаются при расщеплении тиоцианатов щелочью.³



Аналогичное расщепление 2-аллил-3-тетрагидрофурил-тиоцианата в присутствии метилмагнийиодида дает бис-(2-аллил-3-тетрагидрофурил)дисульфид.⁵⁰



Описан⁵¹ синтез ди(хинол-2-ил)дисульфида взаимодействием 2-хлорхинолина с роданидом калия в уксусной кислоте.



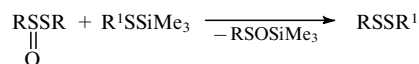
В реакции тиолов с дитиоцианом образуются сульфенилтиоцианаты, взаимодействие которых с тиолами приводит к дисульфидам. Такая последовательность реакций использована в синтезе производных цистина.²⁹



R = HO₂CCH(NH₂)CH₂; R¹ = HO₂CCH(NH₂)CH₂·HCl

4. Синтезы дисульфидов на основе соединений четырех- и шестивалентной серы

Для получения симметричных дисульфидов иногда используют восстановление сульфоновых кислот бромистым водородом или их хлорангидридов смесью трихлорсилана и трипропиламина.² Хлорангидриды ароматических сульфокислот относительно легко восстанавливаются до дисульфидов иодистым водородом в уксусной кислоте. Описано⁵² получение несимметричных дисульфидов взаимодействием тиоловых эфиров сульфоновых кислот с алкилтиотриметилсиланами.

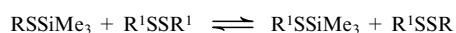


5. Другие методы получения дисульфидов

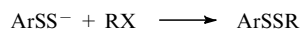
Несимметричные дисульфиды часто получают, используя реакцию тиол-дисульфидного обмена.² Так, например, при обработке тиолов избытком диметилдисульфида в присутствии триэтиламина образуются соответствующие метилалкилдисульфиды.



При взаимодействии силилсульфидов с дисульфидами происходит обмен RS-группами и образование несимметричных дисульфидов.⁵²



Несимметричные дисульфиды получены также действием галогеналканов на арилдисульфидные анионы, генерированные электрохимическим способом из тиолатных ионов.⁵⁴

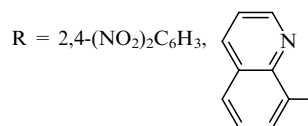
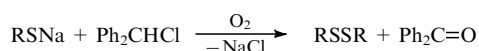


Ar = Ph, 2-NO₂C₆H₄, 4-NO₂C₆H₄; R = Alk

Отмечается⁵⁴, что алкокси- и ацетилоксидисульфиды образуются в результате раскрытия цикла и димеризации тиранов в спиртах и в уксусной кислоте в присутствии солей германия.

Иногда в синтезе симметричных дисульфидов используют монодисульфидизацию трисульфидов под действием фосфинов.² При этом в зависимости от природы фосфина происходит либо удаление терминального, либо центрального атома серы. Так, при применении трис(диметиламино)фосфина удаляется главным образом терминальный атом серы, в то время как трифенилфосфин вытесняет центральный атом серы. Поэтому с целью сохранения конфигурации в случае превращения трисульфида споридесмина в соответствующий дисульфид используют трифенилфосфин.

Дисульфиды образуются также при взаимодействии тиолов натрия с дифенилхлорметаном в спиртовой среде.⁵⁵



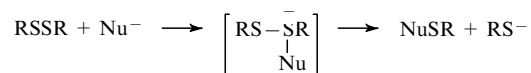
IV. Реакции с участием дисульфидов

Все реакции с участием дисульфидов можно разделить на три большие группы, а именно: 1) реакции, протекающие с расщеплением связи S—S; 2) реакции, протекающие с расщеплением связи C—S; 3) реакции, приводящие к повышению валентности серы.

1. Реакции, протекающие с расщеплением связи S—S

а. Расщепление под действием нуклеофильных реагентов

Расщепление связи S—S в дисульфидах под действием нуклеофильных реагентов протекает по механизму S_N2 (см.²).

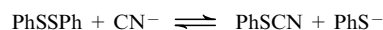


При отсутствии пространственных влияний порядок относительной S-нуклеофильности (тиофильности) для реакций с арилдисульфидами выражается следующим рядом: (EtO)₃P > R[−], HS[−], EtS[−] > PhS[−] > Ph₃P, CN[−] > SO₃^{2−} > >OH[−] > 2,4-(NO₂)₂C₆H₃S[−] > N₃[−] > SCN[−], I[−], PhNH₂.

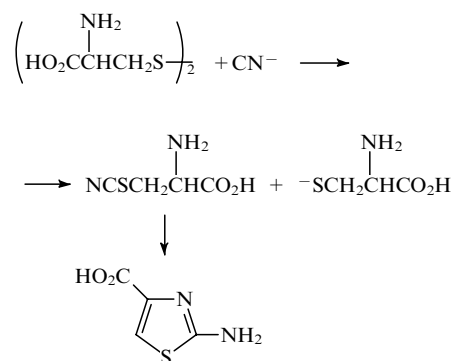
Этот ряд не совпадает с рядом относительной C-нуклеофильности и в значительно большей степени зависит от поляризуемости нуклеофила.²

Расщепление C-нуклеофилами. Расщепление дисульфидов под действием C-нуклеофилов хорошо изучено на примерах реакций с цианид-анионом и карбанионами, генерированными различными методами.

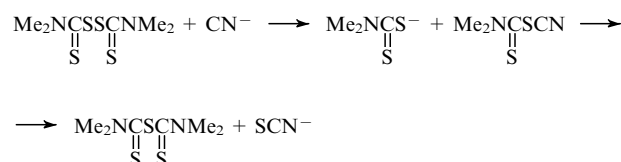
Скорость реакции расщепления дисульфидов цианид-анионом, а также состав и строение продуктов реакции обусловлены в первую очередь природой исходного дисульфида. Так, например, простые диалкилдисульфиды не реагируют с цианид-анионом, а дифенилдисульфид образует с ним равновесную смесь продуктов.



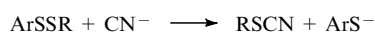
При взаимодействии цианид-аниона с цистином образуется 2-аминотиазолин-4-карбоновая кислота.²



Тетраметилтиурамдисульфид под действием цианид-аниона претерпевает монодисульфидизацию,³ которая протекает через стадию расщепления связи S—S.



Относительно гладко протекает расщепление несимметричных дисульфидов под действием цианид-аниона.³

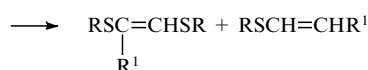
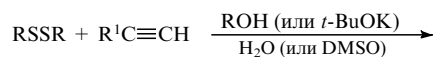


Ar = 2-NO₂C₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 2,4-(NO₂)₂C₆H₃; R = Alk

При этом скорость расщепления находится в прямой зависимости от ΔpK_a — разности значений pK_a тиолов, остатки которых входят в молекулу дисульфида. Расщепление дисульфидов с $\Delta pK_a = 1.8$ идет в одном направлении. Дисульфиды с $\Delta pK_a = 1.65 - 1.05$ могут атаковаться цианид-анионом по обоим атомам серы. Дисульфиды с $\Delta pK_a = 0$, т.е. симметричные дисульфиды, с цианид-анионом не реагируют.⁵⁶

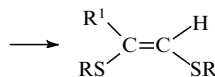
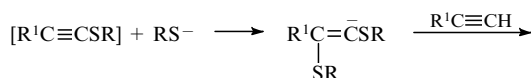
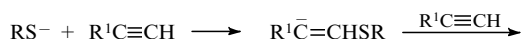
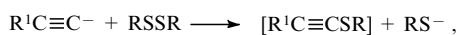
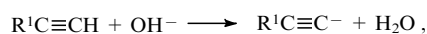
Состав и характер продуктов расщепления несимметричных дисульфидов цианид-анионом обусловлен также термодинамическими факторами, т.е. расщепление протекает с образованием термодинамически более стабильного тиолят-аниона. Существенную роль могут играть также электронный (атака цианид-аниона протекает по атому серы с более низкой электронной плотностью) и стерический факторы.

В присутствии сильных оснований (KOH, *t*-BuOK) диалкилдисульфиды реагируют с ацетиленом и его гомологами с образованием моно- и ди(алкилтио)этинов.^{57, 58}

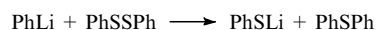


R = Et, *n*-Pr, *n*-Bu,; R¹ = H, *n*-Pr, *n*-Bu, *t*-Bu, Ph

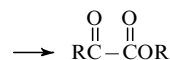
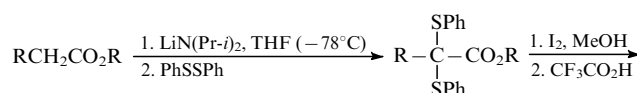
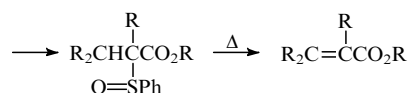
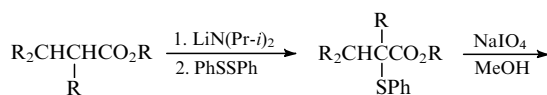
Механизм этой реакции включает стадию расщепления связи S—S ацетиленид-анионом.



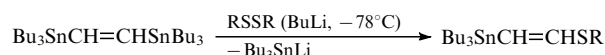
Расщепление связи S—S в дисульфидах под действием литийорганических соединений²⁷ так же как и в случае магнийорганических соединений²⁹ приводит к тиолятам и сульфидам.



Карбанионы, генерируемые действием (*i*-Pr)₂NLi, тоже расщепляют связи S—S в дисульфидах. Это — один из наиболее широко используемых в тонком органическом синтезе приемов введения сульфидной функции. Он применяется, например, в синтезах α,β -ненасыщенных карбонильных соединений и α -оксоэфиров.^{59, 60}

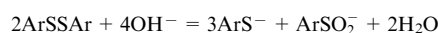


Описано⁶¹ нуклеофильное замещение трибутилстаннатной группы тиолят-анионом, полученным из дисульфидов действием бутиллития.



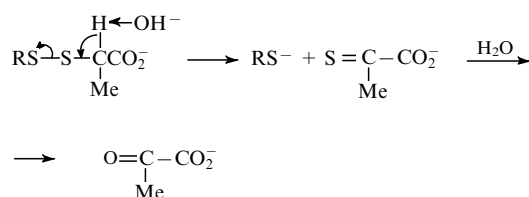
Присоединение дисульфидов по двойной связи циклопентадиена в присутствии гидроксида натрия⁶² также, очевидно, протекает через стадию расщепления связи S—S под действием карбаниона.

Расщепление *O*-нуклеофилами. Реакция дисульфидов с ионами OH⁻ в зависимости от строения исходного дисульфида может протекать по одному из трех механизмов.² При отсутствии в молекуле дисульфида активных α - или β -водородных атомов происходит нуклеофильное замещение у атома серы с образованием тиолят-аниона и сульфеновой кислоты,⁶³ которая диспропорционирует в сульфоновую кислоту.



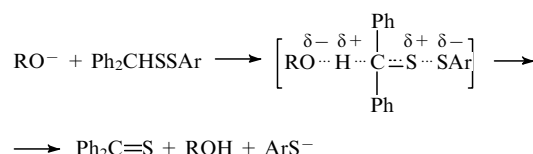
В случае несимметричных дисульфидов гидроксил-анион атакует атом серы, наиболее удаленный от электроноакцепторной группы, а расщепление происходит тем легче, чем более стабилен отщепляющийся анион.

При наличии кислого α -водородного атома возможна реакция 1,2-элиминирования с первоначальным образованием тиона, который гидролизует в кетон или изомеризуется в ентиол.²

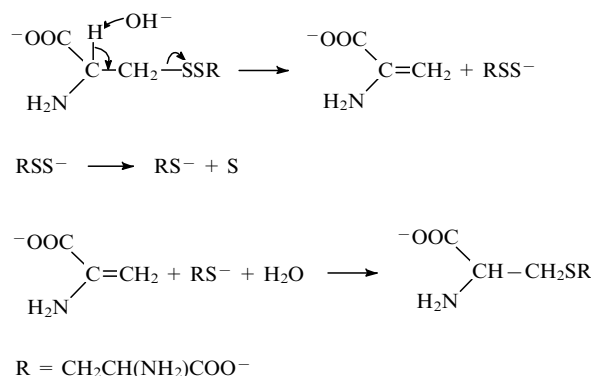


R = CHMeCO₂⁻

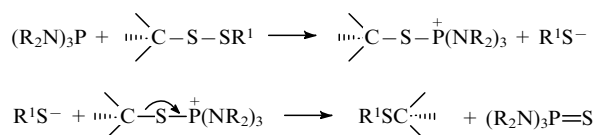
Аналогично протекает расщепление арилдифенилметилдисульфидов под действием алколят-аниона.²



В присутствии кислого β -водородного атома в результате 1,2-элиминирования образуется алкен и гидродисульфид-анион, который превращается в тиолят-анион и далее в сульфид.²

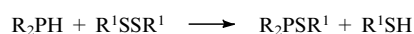
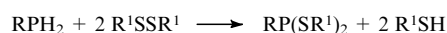


Расщепление Р-нуклеофилами. Состав и строение продуктов расщепления дисульфидов соединениями фосфора обусловлены природой фосфорорганического соединения. Так, расщепление дисульфидов в присутствии диалкиламино-фосфинов протекает с образованием тиоэфиров и диалкил-аминотиофосфатов.²⁷ Реакция проходит стереоспецифично с инверсией у одного из α -углеродных атомов.

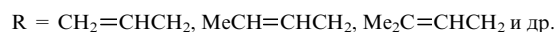
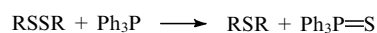


Симметричные диаллилдисульфиды более реакционноспособны, чем диалкилдисульфиды, а несимметричные дисульфиды вступают в реакцию даже при комнатной температуре.

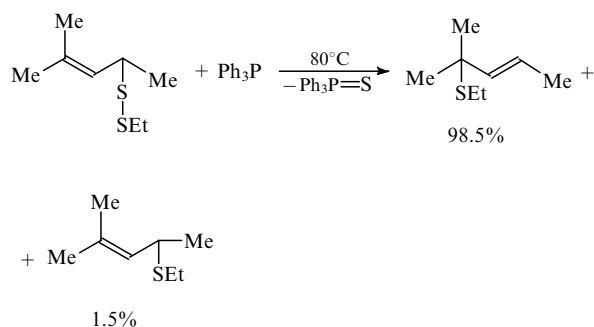
Первичные и вторичные фосфины превращают дисульфиды в тиолы.³



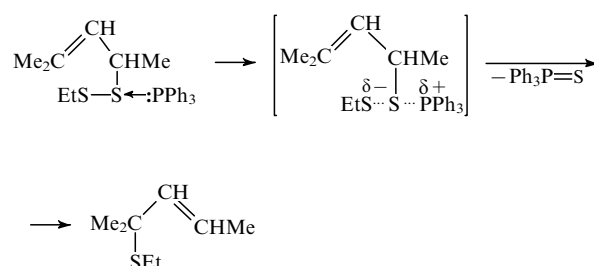
Трифенилфосфин в водном диоксане восстанавливает дисульфиды в тиолы;⁶⁴ одновременно образуется трифенилфосфиноксид, что обусловлено гидролизом катиона, образующегося на первой стадии реакции. В отсутствие растворителя образуется моносulfид и трифенилтиофосфат.³



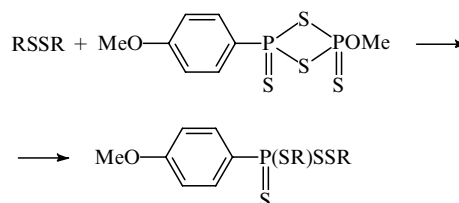
При нагревании диалкил- и алкилалкилдисульфидов с трифенилфосфином получается смесь двух сульфидов и трифенилтиофосфата.⁶⁵



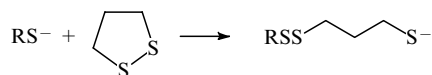
По мнению авторов работы⁶⁵, реакция идет через промежуточный поляризованный комплекс, образующийся в результате нуклеофильной атаки трифенилфосфина по одному из атомов серы, дальнейшее расщепление которого происходит по S_Ni -механизму с миграцией двойной связи.



Отмечается,⁶⁶ что взаимодействие дисульфидов с дитиадифосфетанами в безводном толуоле при 120–130°C протекает с образованием тритиолотионфосфонатов

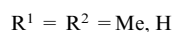
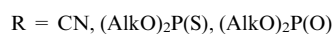


Расщепление S-нуклеофилами. Расщепление дисульфидов тиолят-анионом — реакция тиол-дисульфидного обмена — играет очень важную роль в биологических процессах. Предполагают,³ например, что проникновение бактериофага в животном организме через стенку прямой кишки происходит в результате расщепления связи S—S под действием тиолят-аниона. Несимметричные дисульфиды легче подвергаются расщеплению тиолят-анионом, чем симметричные. В этом случае важную роль играет термодинамический фактор, т. е. термодинамическая устойчивость вновь образующегося тиолят-аниона. Очень важную роль играет также и стерический фактор. Так, например, расщепление ди(*трет*-бутил)дисульфида происходит примерно в 10^6 раз медленнее, чем ди(*н*-бутил)дисульфида, что говорит в пользу S_N2 -механизма этой реакции. Аномально высокую реакционную способность в реакции с тиолят-анионом проявляют 1,2-дитиоланы, что объясняют³ снятием торсионного напряжения в результате раскрытия цикла.



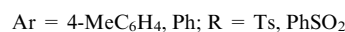
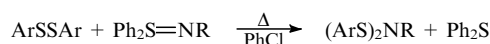
Такой аномальной реакционной способностью объясняется и поведение липоевой кислоты в биологических системах.

Расщепление *N*-нуклеофилами. Расщепление связи S—S в бис(диалкоксифосфонил)- и бис(диалкокситиофосфонил)дисульфидах в присутствии аминов приводит к сульфенамидам.⁶⁷

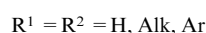
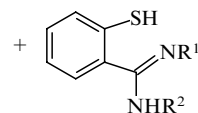
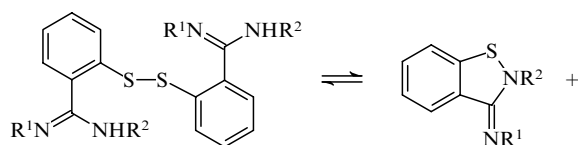


Реакционная способность аминов в этой реакции уменьшается в соответствии с их основностью в следующей последовательности: $\text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{Me}_3\text{N} > \text{NH}_3$.

Расщепление диарилдисульфидов (*N*-арилсульфонил)сульфилиминами в хлорбензоле приводит к образованию *N,N*-бис(арилтио)ареносульфамидов.⁶⁸

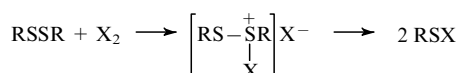


Диарилдисульфиды, содержащие в орто-положении амидинные группировки, при нагревании подвергаются расщеплению по связи S—S с участием более нуклеофильного атома азота амидинной группы.⁶⁹

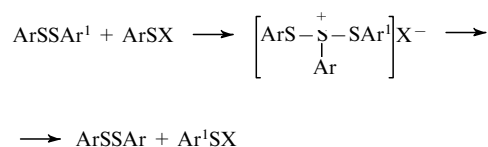


б. Расщепление связи S—S под действием электрофильных реагентов

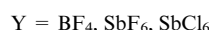
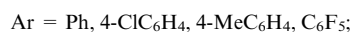
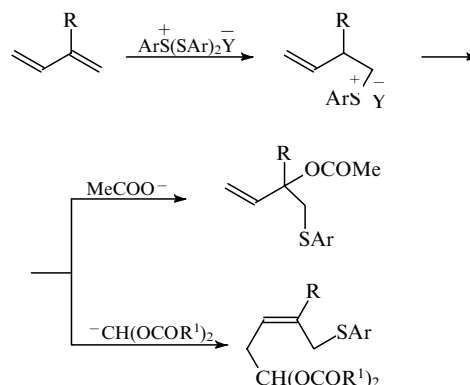
Расщепление связи S—S в дисульфидах под действием галогенов и галогенирующих агентов известно давно и хорошо изучено. На основе этой реакции разработан ряд препаративных методов получения сульфенилгалогенидов.^{70–72} Реакция протекает с образованием хлорсульфониевых интермедиатов, расщепление которых приводит к двум молекулам сульфенилгалогенида.⁷⁰



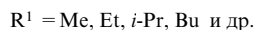
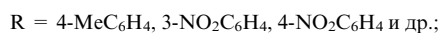
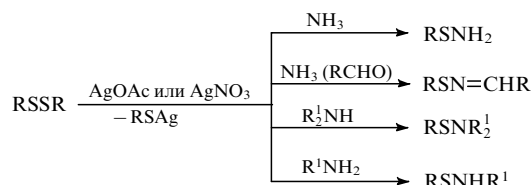
Взаимодействие дисульфидов с сульфенилгалогенидами в зависимости от условий может протекать различно. В отсутствие катализаторов диарилдисульфиды реагируют с арилсульфенилхлоридами с расщеплением связи S—S и обменом арилсульфенильных групп.²



В присутствии кислот Льюиса диарилдисульфиды и арилсульфенилгалогениды образуют комплексы $\text{ArS}^+(\text{SAr})_2\text{Y}^-$ ($\text{Y} = \text{SbCl}_6, \text{SbCl}_4, \text{SbF}_6, \text{BF}_4$), которые являются эффективными переносчиками арилтиокатиона в реакциях с олефинами.^{73–75}



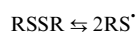
В синтезах различных сульфенамидов из дисульфидов для расщепления связи S—S широко используют совместное действие электрофильного и нуклеофильного реагентов (например, ионов Ag^+ и аминов).^{2, 76, 77}



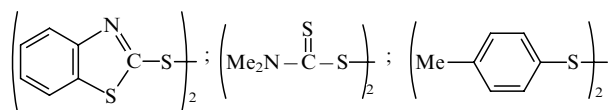
Отмечается,⁷⁸ что при нагревании в уксусном ангидриде дифенилдисульфид расщепляется, давая следующие продукты: PhSH , PhSAc , $(\text{PhS})_3\text{CMe}$.

в. Гомолитическое расщепление связи S—S

Многие дисульфиды проявляют термохромизм (обратимо окрашиваются при нагревании). Для объяснения этого явления было выдвинуто ошибочное предположение, что термохромизм обусловлен обратимой диссоциацией дисульфидов на тиольные радикалы, которые присутствуют в заметной концентрации.



При нагревании дисульфидов действительно происходит гомолиз связи S—S, однако, с очень малыми константами скорости (k), которые при 100°C имеют следующие значения:²

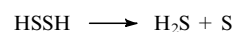
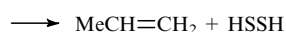
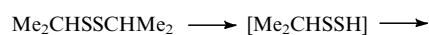


$$k = 8.3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1} \quad k = 5.5 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1} \quad k \leq 2 \cdot 10^{-8} \text{ c}^{-1}$$

Пиролиз диалкилдисульфидов в газовой фазе начинается при 200°C. При этом температура термического разложения снижается с ростом длины алкильных радикалов и степени их разветвленности.⁷⁹ Пиролиз диметилдисульфида в газовой фазе при 316–317°C и пониженном давлении (3.2–3.0 КПа) протекает с образованием сероводорода, этилена, серы и других продуктов. Полагают,²⁷ что пиролиз начинается с гомолитического расщепления связей S–S и C–S; образующиеся при этом радикалы MeS• и атомарная сера далее реагируют с исходным дисульфидом. (В глубоком вакууме диметилдисульфид диссоциирует на тиоформальдегид и метантиол.)



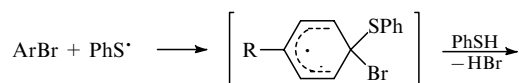
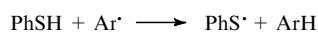
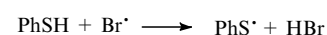
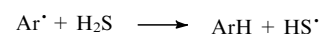
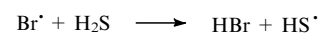
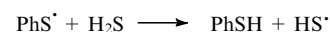
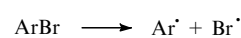
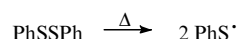
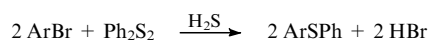
Судя по характеру конечных продуктов, импульсный вакуумный пиролиз диизопропилдисульфида при 500°C начинается с гомолитического разрыва связи C–S с образованием в качестве промежуточного продукта изопропилдисульфана, который затем разлагается на пропилен, сероводород и серу.⁸⁰



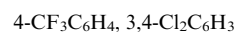
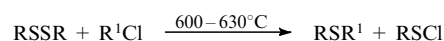
Пиролиз ди(*т*реп-бутил)дисульфида также начинается с гомолиза связи C–S и завершается образованием H₂S, CS₂, CH₄, CH₂=CH.^{27, 79} Следовательно, при переходе от диметилдисульфида к диизопропил- и ди(*т*реп-бутил)дисульфидам увеличивается вероятность расщепления связи C–S, что обусловлено снижением энергии диссоциации связи C–S в этом ряду.

Вакуумный пиролиз дифенил- и ди(нафт-2-ил)дисульфидов при 400–700°C протекает с образованием тиольных радикалов, что обусловлено гомолитическим расщеплением связи S–S (см.²⁷).

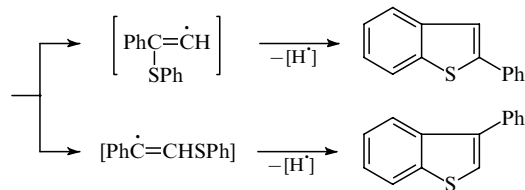
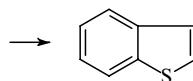
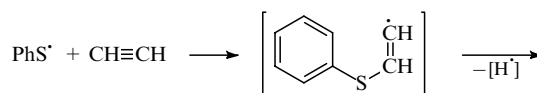
Тиольные радикалы, получаемые пиролизом дисульфидов, используются в органическом синтезе в качестве высокореакционноспособных интермедиатов. Так, например, тиольные радикалы, генерируемые из дифенилдисульфида в жидкой фазе при 125–230°C, реагируют с бромаренами в среде сероводорода с образованием соответствующих несимметричных сульфидов.⁸¹



Радикалы PhS• в этой реакции играют также роль переносчиков атомов водорода от H₂S к радикалам Br• и Ar•. Температура тиолирования бромаренов по этой схеме снижается при введении в бензольное кольцо π-дативного заместителя. Хлорпроизводные бензола, тиафена и нафталина реагируют с дисульфидами при более высоких температурах, чем бромпроизводные, что обусловлено более высокой устойчивостью связи C–Cl к термическому гомолизу.^{82–84}

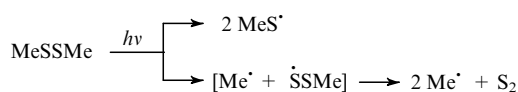


Тиольные радикалы, генерируемые термоллизом дифенилдисульфида при 550°C, с ацетиленом и фенилацетиленом образуют бензо[*b*]тиофен и 2- и 3-фенилбензо[*b*]тиофены соответственно.⁸⁵



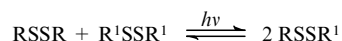
При более низких температурах присоединение фенил-тиольного радикала к фенилацетилену и другим гомологам ацетилена приводит к фенилвинилсульфидам.^{86, 87}

Газофазный фотолиз дисульфидов в зависимости от длины волны источника облучения может протекать с гомолитическим расщеплением как связи S–S, так и связи C–S.²⁷ Так, при облучении диметилдисульфида УФ-светом с длиной волны < 195 нм, отношение продуктов, образующихся в результате гомолиза связей C–S и S–S, составляет 1.35:1.

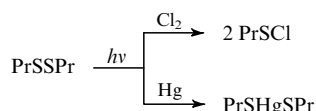


При использовании источников облучения с длиной волны 254 нм фотолиз связи C–S становится несущественным, если только алкильный радикал не стабилизирован соответствующими функциональными группами. Основным процессом в данном случае становится гомолиз связи S–S с образованием тиольных радикалов. Эти радикалы в

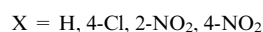
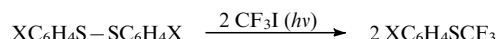
случае первичных и вторичных диалкилдисульфидов легко рекомбинируют в растворе, что используется в синтезе несимметричных диалкилдисульфидов.



Положение равновесия определяется природой алкильного радикала. В случае алкильных радикалов нормального строения отношение $\text{RSSR}_2 : \text{RSSR}^1 : \text{R}^1\text{SSR}^1$ составляет 1 : 2 : 1 (см.²⁷). Фотохимический гомолиз связи S—S в дисульфидах в присутствии хлора или элементарной ртути приводит соответственно к сульфенилхлоридам и тиолятам ртути.²⁷



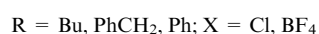
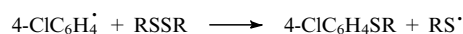
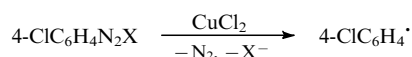
Генерированные при фотолизе диарилдисульфидов тиольные радикалы вступают в реакцию гомолитического замещения атома хлора в трихлор- и тетрахлорэтиленах, давая $\text{ArSCH}=\text{CCl}_2$, $\text{ArSCCl}=\text{CHCl}$, $\text{ArSCCl}=\text{CCl}_2$ (см.⁸⁸). В среде жидкого аммиака при УФ-облучении в кварцевой ампуле в течение 12 ч диарилдисульфиды реагируют с иодистым трифторметилом с образованием соответствующих арилтрифторметилсульфидов.⁸⁹



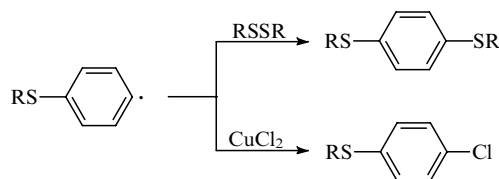
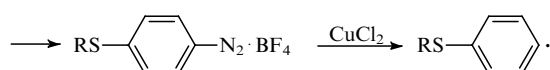
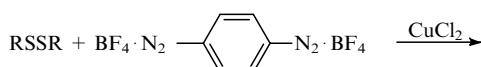
При длительном облучении дифенилдисульфида и его пара-хлорпроизводного образуется ряд побочных продуктов, поэтому выходы соответствующих сульфидов составляют 12 и 36% соответственно. Присутствие нитрогруппы затрудняет протекание побочных радикальных процессов, и выходы *n*- и *o*-нитрофенилтрифторметилсульфидов достигают 58 и 72%.

Гомолитическое расщепление связи S—S в дисульфидах происходит также в присутствии свободных радикалов и соединений, являющихся источниками свободных радикалов (пероксидов, диазо-, азосоединений и др.). Гомолитическое расщепление связи S—S в дисульфидах под действием свободных радикалов лежит в основе процесса переноса полимерной цепи в ходе радикальной полимеризации.⁶

Арильные радикалы, образующиеся в результате расщепления солей диазония, при реакции с симметричными дисульфидами дают сульфиды.⁹⁰



Борфториды бисфенилдиазония арилируют дисульфиды с образованием двух продуктов.⁹⁰

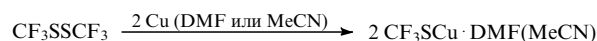


г. Восстановление дисульфидов

Восстановление дисульфидов протекает с расщеплением связи S—S и образованием тиолов.

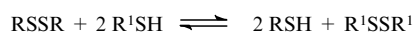


На основе этой реакции разработан ряд препаративных методов получения тиолов, описанных в учебной и справочной литературе. В качестве восстановителей используют цинк в уксусной, соляной и серной кислотах,⁷⁰ металлический натрий в ксилоле,⁷⁰ гидросульфид натрия в спирте,²⁹ литийалюминийгидрид в эфире или тетрагидрофуране,⁹¹ систему $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Et}_3\text{SiH}$.⁹² Бис(трифторметил)дисульфид относительно легко восстанавливается в присутствии порошка активированной меди в диметилформамиде⁸⁹ или ацетонитриле.⁹³



В диметилформамиде реакция протекает экзотермично и завершается за 1 ч, в то время как в ацетонитриле восстановление идет в течение 14–16 ч. Легкость расщепления связи S—S в бис(трифторметил)дисульфиде в присутствии меди объясняют⁹³ высокой окислительной способностью этого соединения.

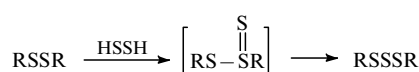
Традиционный метод восстановления дисульфидных связей в белках заключается в обработке белка большим избытком тиола. При этом осуществляется реакция тиол-дисульфидного обмена.²



В настоящее время для этих целей используют дитиотрент — $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SH}$. Восстановление цистина в цистеин в живых организмах в основном осуществляется действием фермента глутатионцистин-оксидоредуктазы.²

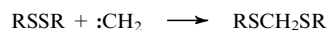
д. Внедрение серы и других реагентов по связи S—S

Некоторые циклические сульфиды и дисульфиды при взаимодействии с дигидродисульфидом превращаются в трисульфиды. Предполагают,² что реакция осуществляется путем внедрения серы по связи S—S, а не путем нуклеофильного замещения у атома углерода.



Такое предположение подтверждается в некоторой степени и тем, что превращение споридесмина (S_2 -мостик) в споридесмин Е (S_3 -мостик) в присутствии дигидродисульфида протекает с сохранением конфигурации.

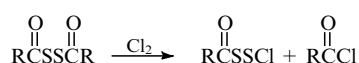
Внедрение карбенов по связи S—S дисульфидов приводит к образованию тиоацеталей.⁹⁴



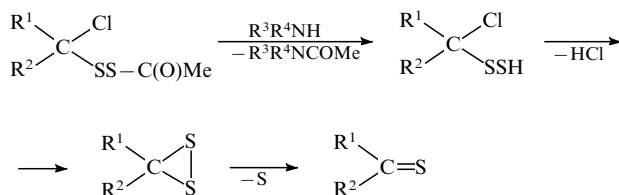
2. Реакции, протекающие с расщеплением связи C—S

Расщепление связи C—S менее характерно для дисульфидов, чем расщепление связи S—S. Иногда расщепление связи S—S сопровождается также и расщеплением связи C—S, что уже отмечалось в случае фотолиза и термолиза дисульфидов.

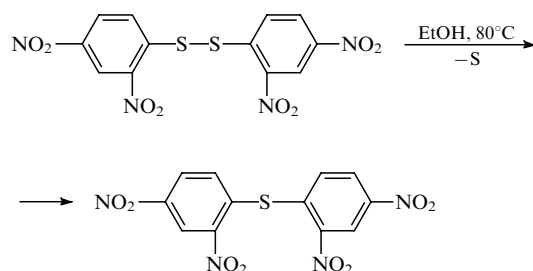
Наиболее склонны к расщеплению связи C—S дисульфиды, содержащие у атома серы легко уходящие группы, такие как RCO, PhCH₂, HOOCCH₂, 2,4-(NO₂)₂C₆H₃ и др. Так, например, при действии хлора на диацилдисульфид, расщепляется не S—S-, а C—S-связь с образованием ацилдисульфидов.⁷²



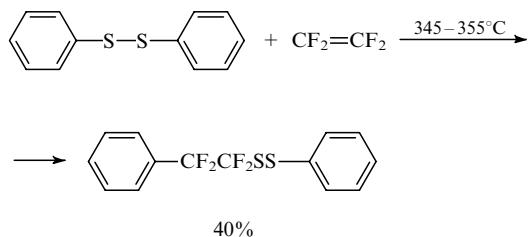
У α-хлоралкилацетилдисульфидов под действием вторичных аминов происходит расщепление связи C—S с образованием α-хлоралкилдисульфонов, которые в результате отщепления хлористого водорода превращаются в нестабильные циклические дисульфиды.⁹⁵



2,2',4,4'-Тетранитродифенилдисульфид при нагревании в спирте легко превращается в соответствующий сульфид, что обусловлено расщеплением связей C—S и S—S (см.⁹⁶).

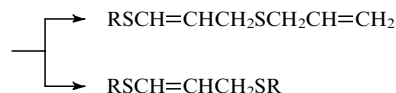
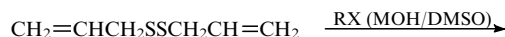


Описано⁹⁷ термическое внедрение тетрафторэтилена по связи C—S дифенилдисульфида с образованием β-фенил(тетрафторэтил)фенилдисульфида.



Расщепление связи C—S происходит также в процессе различных перегруппировок дисульфидов. Так, диаллилдисульфид и его замещенные под действием суперосновной системы ДМСО—МОН (М=К, Na) перегруппировываются

с образованием тио-аниона CH₂=CHCH₂SSCH₂CH=CHS[−] (см.⁹⁸). В этих же условиях дисульфиды RSSCHCH=CH₂ (R = Et, Pr) подвергаются перегруппировке с образованием соответствующих тио-анионов, последующее алкилирование которых алкилиодидами приводит к бисульфидам RSCH₂CH=CHSR¹ (R¹ = Pr, *i*-Pr). Алкилирование диаллилдисульфидов алкилгалогенидами в сверхосновной системе ДМСО—NaOH (KOH) приводит к 1-алкилтио-3-аллилтио-1- и 1,3-ди(алкилтио)пропам.⁹⁹

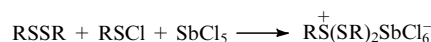


В аналогичных условиях 1-алкилтио-2,3-бутадиены перегруппировываются в 2-алкилтио- и 1-алкилтио-1,3-бутадиены.⁹⁹

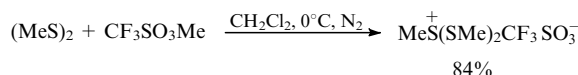
3. Реакции, протекающие с повышением валентности серы

а. Образование сульфониевых комплексов

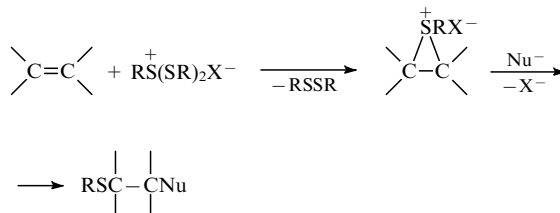
Как уже отмечалось, взаимодействие дисульфидов с сульфенилгалогенидами в присутствии кислот Льюиса приводит к образованию сульфониевых комплексов, в которых сульфониевый катион стабилизирован анионоидным фрагментом кислоты Льюиса.^{27, 73–75}



Комплексы аналогичного строения образуются также при взаимодействии дисульфидов с алкиловыми эфирами трифторметансульфонокислоты.¹⁰⁰

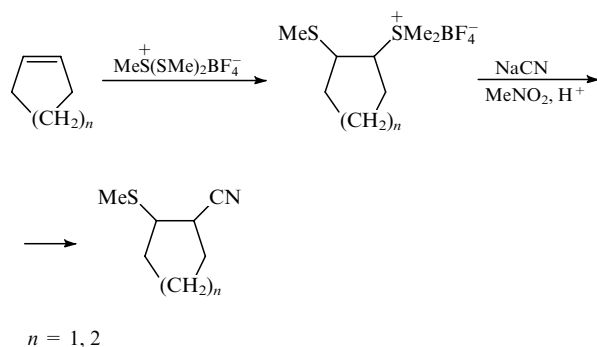


Такие комплексы нашли применение в органическом синтезе в качестве переносчиков группы RS⁺. Взаимодействие сульфониевых комплексов с олефинами может протекать по-разному. В одних случаях реакция идет с образованием эписульфониевых ионов, которые раскрывают цикл под действием нуклеофильных реагентов с образованием сульфидов.^{100–102}

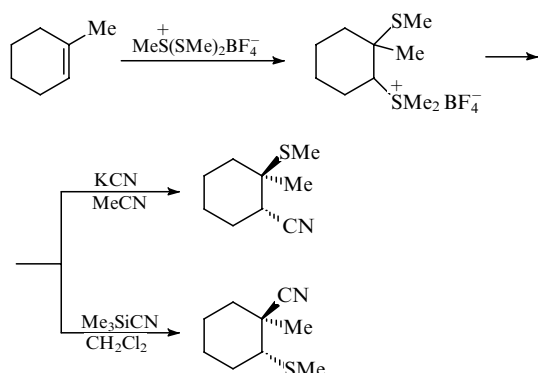


R = Alk, Ar; X = CF₃SO₂, SbCl₆, BF₄ и др.

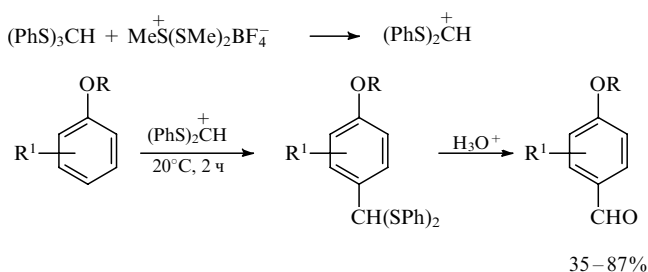
В других, например, присоединение сульфониевых комплексов к циклоолефинам приводит к образованию аддуктов, которые в реакциях с нуклеофилами ведут себя подобно солям эписульфония. На основе этой реакции разработан общий мягкий метод цианосульфенилирования.²⁷



В зависимости от условий реакции с нуклеофилами, возможно получение обоих региоизомеров.²⁷

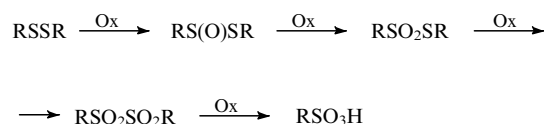


С использованием сульфониевых комплексов и тиацеталей разработан метод региоселективного формилирования фенолов и нафтолов.¹⁰³

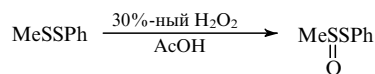


б. Окисление дисульфидов

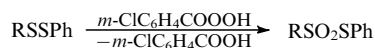
В зависимости от природы окислителя и условий проведения реакции окисление дисульфидов может приводить к образованию тиолсульфинатов, тиолсульфонатов, дисульфонов и сульфокислот.



Симметричные тиолсульфинаты образуются в результате окисления симметричных дисульфидов пероксикислотами, метаперодатом натрия, персульфатом аммония или фотосенсибилизированным окислением в присутствии метиленового голубого.⁷⁰ Несимметричные тиолсульфинаты образуются при окислении несимметричных дисульфидов 30%-ным пероксидом водорода в уксусной кислоте.¹⁰⁴ При этом окисление протекает региоселективно по более нуклеофильному атому серы.



Применение избытка пероксида водорода приводит к тиолсульфонатам, которые образуются также при окислении дисульфидов холодной азотной кислотой и пентаоксидом ванадия⁷⁰ или хлором в уксусной кислоте с последующим гидролизом.¹⁰⁵ Окисление несимметричных дисульфидов *m*-хлорпербензойной кислотой также протекает региоселективно по более нуклеофильному атому



серы.¹⁰⁶

Окисление дисульфидов RSSR (R = Me, Bu, Ph, PhCH₂) системой H₂O₂—Na₂WO₄ в присутствии ацетилтриметиламмонийхлорида приводит к образованию дисульфонов RSO₂SO₂R с выходом 46–81%.¹⁰⁷

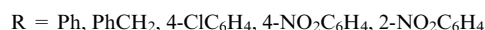
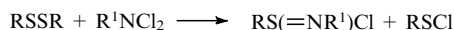
Под действием горячей азотной, хромовой, пермуравьиной кислот или перманганата калия дисульфиды окисляются в сульфокислоты.² Реакция дисульфидов с анион-радикалом [•]O—O[•], генерируемым из KO₂ и безводного 18-краун-6-эфира в сухом пиридине при 25°C, приводит к образованию смеси RSO₂[•] и RSO₃[•] (см.¹⁰⁸).

Стандартный метод расщепления дисульфидных связей в белках — обработка их пермуравьиной кислотой. При этом цистеиновые и цистиновые остатки после гидролиза превращаются² в цистеиновую кислоту HO₂CCH(NH₂)CH₂SO₃H. Хлорирование дисульфидов хлором в уксусной кислоте приводит к образованию хлорангидридов сульфоновых¹⁰⁹ или сульфоновых кислот.²

в. Окислительное иминирование дисульфидов

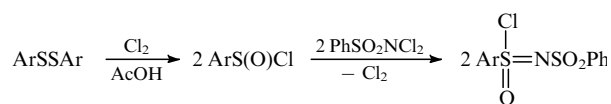
Превращения, сопровождающиеся окислением элемента и образованием иминогруппы, принято называть окислительным иминированием.¹¹⁰ Окислительное иминирование дисульфидов *N*-хлор- и *N,N*-дихлорсоединениями может приводить к образованию хлорангидридов, амидов и эфиров иминосульфиновых кислот.

Образование хлорангидридов иминосульфиновых кислот. При взаимодействии дисульфидов с *N,N*-дихлорамидами или *N,N*-дихлораминами в безводных апротонных органических растворителях при соотношении реагирующих веществ 1:1 образуются хлорангидриды *N*-замещенных

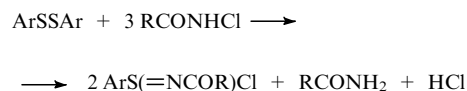


иминосульфиновых кислот и сульфенилхлориды.^{112–115}

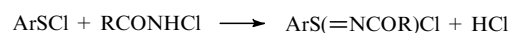
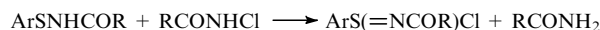
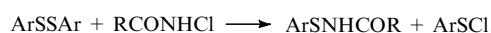
В случае несимметричных дисульфидов образующиеся сульфенилхлориды содержат более электроакцепторные радикалы, так как окислительному иминированию подвергается атом серы с более высокой электронной плотностью. Образующиеся сульфенилхлориды в более жестких условиях могут реагировать далее с *N,N*-дихлорсоединениями с образованием *N*-замещенных хлорангидридов иминосульфиновых кислот, поэтому в препаративных целях реакцию проводят в одну стадию без выделения сульфенилхлоридов. При взаимодействии диарилдисульфидов с хлором в уксусной кислоте с последующей обработкой реакционной смеси *N,N*-дихлорамидом бензолсульфокислоты образуются хлорангидриды *N*-(бензолсульфонил)арениминосульфокислот.¹¹⁶



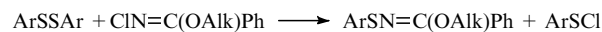
В случае реакции дисульфидов с *N*-хлорамидами карбоновых кислот получаются хлорангидриды *N*-ацилиминосульфиновых кислот.¹¹⁷



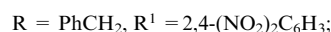
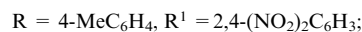
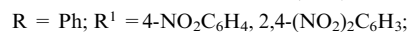
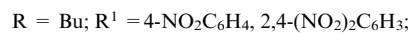
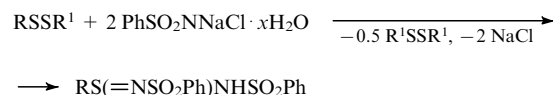
Реакция протекает постадийно. Сначала при соотношении реагентов 1:1 образуются *N*-ацилсульфенамиды и сульфенхлориды, которые далее реагируют с *N*-монохлорамидом.



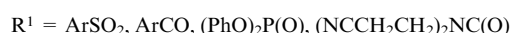
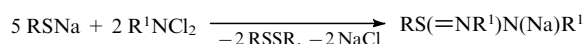
Аналогично при взаимодействии диарилдисульфидов с алкиловыми эфирами *N*-хлорбензолкарбоксимидовой кислоты при соотношении реагентов 1:1 образуются соответствующие алкиловые эфиры *N*-(арилтио)бензолкарбоксимидовой кислоты и арилсульфенилхлориды. Последние далее реагируют с *N*-хлориминоэфиром, давая хлорангидриды *N*-(бензоил)арениминоссульфиновых кислот.¹¹⁸



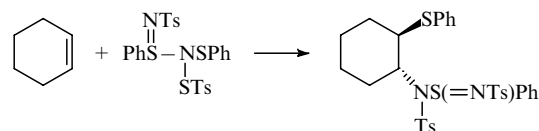
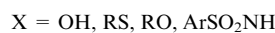
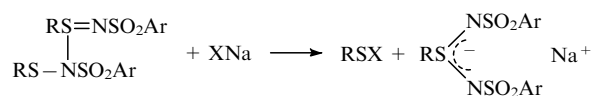
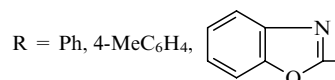
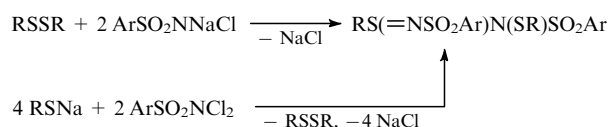
Окислительное иминирование дисульфидов натрийхлорамидами сульфокислот в водных средах приводит к амидам иминосульфиновых кислот.^{119–121} При этом, как и в случае окисления тиолов до дисульфидов,¹²² реакционная способность дисульфидов по отношению к натрийхлорамидам сульфокислот находится в прямой зависимости от pK_a соответствующих тиолов, остатки которых образуют дисульфиды. Следовательно, кислотные свойства тиолов можно использовать в качестве количественного критерия для оценки реакционной способности дисульфидов по отношению к натрийхлорамидам сульфокислот. Действительно, как показано в литературе,¹²¹ дисульфиды, для которых pK_a соответствующих им тиолов лежат в области 7–11, относительно легко иминируются натрийхлорамидами сульфокислот. Снижение pK_a тиолов до 5–6 приводит к уменьшению скорости реакции иминирования и выхода амидов иминосульфиновых кислот. Дисульфиды, pK_a соответствующих тиолов которых ниже 5, не иминируются натрийхлорамидами сульфокислот. Такие дисульфиды содержат, как правило, сильные электроноакцепторные группы у атома серы, понижающие ее нуклеофильность. Иминирование несимметричных дисульфидов натрийхлорамидами сульфокислот протекает региоселективно, по более нуклеофильному атому серы.¹²³ С точки зрения кислотных свойств соответствующих тиолов это означает, что pK_a тиола, остаток которого иминируется, выше, чем тиола, остаток которого удаляется. Этот остаток образует симметричные дисульфиды.



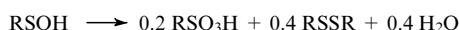
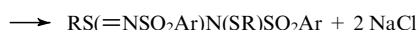
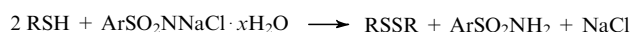
Взаимодействие *N,N*-дихлорсоединений с тиолятами натрия, в результате которого получаются натриевые соли амидов иминосульфиновых кислот,^{125–133} протекает через стадию образования дисульфидов.



В инертных растворителях в отсутствие влаги диарилдисульфиды реагируют с натрийхлорамидами сульфокислот с образованием *N*-арилтио-*N,N'*-бис(арилсульфонил)арилсульфинамидов,^{134–136} которые получают также при взаимодействии тиолятов натрия с дихлорамидами сульфокислот при соотношении реагирующих веществ 2:1 (см.^{137–140}). Эти соединения нашли применение в органическом синтезе в качестве переносчиков группы ArS^+ в реакциях с нуклеофильными реагентами¹³⁸ и ненасыщенными соединениями.¹³⁵

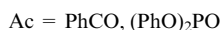
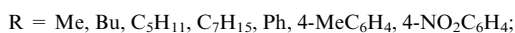
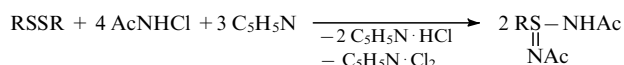


По мнению авторов работ^{124, 133, 138}, *N*-арилтио-*N,N'*-бис(арилсульфонил)арилсульфинамиды являются промежуточными соединениями в реакциях дисульфидов с натрийхлорамидами сульфокислот в водных средах, а также тиолятов натрия с дихлорамидами сульфокислот при соотношении реагирующих веществ 5:2. В этой связи последовательность превращений в случае иминирования тиолов натрийхлорамидами сульфокислот выглядит следующим образом:

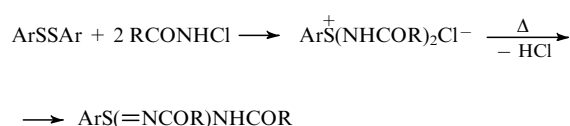


Введение в реакцию еще одного моля натрийхлорамида сульфокислоты может привести к образованию дополнительного количества амида иминосульфиновой кислоты, однако дисульфид полностью не исчезает из реакционной смеси, так как он снова образуется в результате диспропорционирования сульфеновой кислоты. Образование значительного количества побочных продуктов естественно снижает выход амидов иминосульфиновых кислот, который, как правило, в этом случае не превышает 60%.

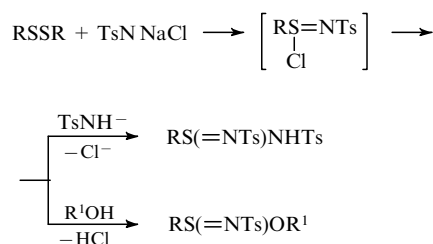
Взаимодействие дисульфидов с *N*-хлорамидами карбоновых^{117, 141, 142} и фосфоновых кислот¹⁴³ в безводных органических растворителях (CH_2Cl_2 , CCl_4) в присутствии пиридина приводит к образованию *N,N'*-дизамещенных амидов иминосульфиновых кислот.



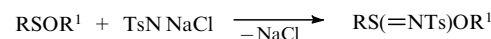
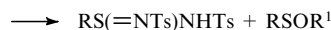
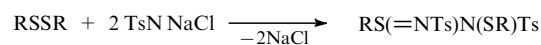
В отсутствие оснований и при соотношении реагирующих веществ 1 : 2, образуются диазасульффониевые соли, которые разлагаются при нагревании с образованием *N,N'*-бис(ацил)-сульфинамидинов.¹¹⁷



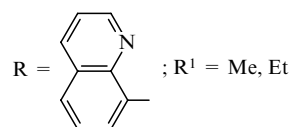
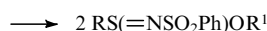
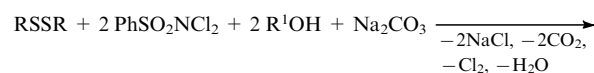
Образование эфиров иминосульфиновых кислот. Взаимодействие дисульфидов с натрийхлорамидами сульфокислот в спиртовых средах приводит к образованию смеси амидов и алкиловых эфиров иминосульфиновых кислот.¹⁴⁴ Образование эфиров иминосульфиновых кислот, по мнению авторов работы¹⁴⁴, обусловлено взаимодействием промежуточно образующихся хлорангидридов иминосульфиновых кислот со спиртами.



По мнению же авторов работы¹²⁴, образование эфиров иминосульфиновых кислот в этом случае обусловлено иминированием эфиров сульфеновых кислот, образующихся в результате расщепления *N*-(*R*-сульфенил)-*N,N'*-бис(арил-сульфонил)сульфинамидинов в присутствии спиртов.



Отмечалось^{145, 146} образование алкиловых эфиров иминосульфиновых кислот при взаимодействии дисульфидов с *N,N'*-дихлорамидами сульфокислот в присутствии щелочей в спиртовых средах.



4. Применение дисульфидов

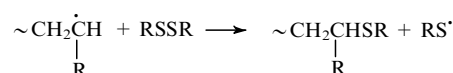
а. Биологическая активность

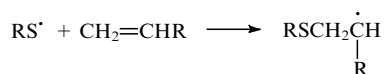
Дисульфиды в значительно меньшей степени представлены в ряду биологически активных препаратов по сравнению с другими соединениями двухвалентной серы. Гораздо чаще их используют в качестве исходных или промежуточных продуктов в производстве биологически активных веществ.⁷ Однако встречаются и отдельные представители дисульфидов, обладающие относительно высокой биологической активностью. Так, например, отмечается,^{2, 3} что 1-метилтиопропилпропенил- и *втор*-бутил-3-метилтиоаллилдисульфиды, выделяемые из смолы *Asa foetida*, проявляют относительно высокую инсектицидную активность. Глиотоксин и споридесмин обладают антигрибковой, антибактериальной и антивирусной активностью.¹⁴⁷

б. Применение дисульфидов в полимерной химии

Некоторые дисульфиды и, в частности, ди-(2-бензтиазол-лил)дисульфид нашли широкое применение в качестве ускорителей вулканизации каучуков.⁵ Ди-(*о*-бензамидофенил)-дисульфид используют в качестве ускорителя пластификации резин, а ди-(2,4-диметилфенил)дисульфид — в качестве ускорителя регенерации резин.¹⁴⁸

Дисульфиды — хорошие переносчики полимерной цепи в реакциях радикальной полимеризации,⁶ так как образующийся в результате передачи цепи тиильный радикал является относительно активным и принимает участие в зарождении новой цепи.





Способность дисульфидов к переносу полимерной цепи характеризуется константой переноса (C), которая равна отношению константы скорости переноса (K_f) к константе роста цепи (K_p)

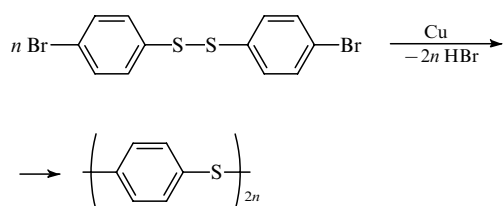
$$C = K_f / K_p$$

Чем больше константа переноса, тем легче дисульфиды подвергаются атаке свободного радикала.

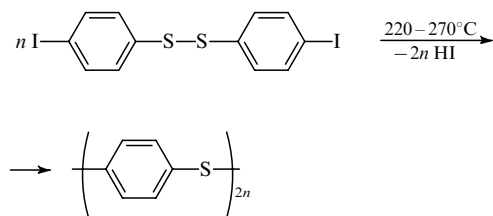
Значения констант переноса цепи дисульфидов ниже, чем у соответствующих пероксидных соединений. Так, например, константа переноса цепи для дибензоилдисульфида в 5 раз ниже, чем для пероксида бензоила, что объясняется, с одной стороны, меньшей прочностью связи О—О в пероксидах по сравнению с прочностью связи S—S в дисульфидах, а с другой стороны, иным механизмом передачи цепи в случае пероксидных соединений. Для дисульфидов основной реакцией является расщепление связи S—S под действием макро-радикала, а для пероксидных соединений — отрыв водорода.

Отмечается,¹⁴⁹ что диглициламинодифенилдисульфиды являются инициаторами, позволяющими получать гидрофобные (полиметилметакрилат, полистирол) и гидрофильные (поли-*N*-метилметакриламид) макроинициаторы с широким набором молекулярных масс, которые могут быть использованы для синтеза блок-сополимеров типа А—В—А.

В литературе¹⁵⁰ описан синтез поли-1,4-фениленсульфида, в котором в качестве мономера используют бис-(4-бромфенил)дисульфид.



Синтез проводят в кипящей смеси хинолина с пиридином в присутствии эквимолекулярных количеств порошка меди. Реакция протекает в течение 8 ч с образованием полифениленсульфида с молекулярной массой ≤ 4000 и выходом 76%. Описан синтез поли-(*n*-фениленсульфида) термоллизом бис-(4-иодфенил)дисульфида.¹⁵¹



Термоллиз проводят при температуре 220–270°C в среде дифенилового эфира. Образующийся полимер имеет молекулярную массу 20000 и обладает высокой механической прочностью и термостойкостью.

* * *

Таким образом, исследования в области химии дисульфидов в последние 10–15 лет в основном были направлены как на дальнейшее развитие уже известных методов синтеза дисульфидов, так и на поиск новых (синтезы на основе алкилтиотриметилсиланов, тиоцианатов, сульфенилтиоцианатов и др.) Большое внимание уделялось изучению реак-

ционной способности дисульфидов и, в частности, реакциям, протекающим с образованием сульфениевых комплексов и иминосоединений четырехвалентной серы. Начатые ранее исследования по применению дисульфидов в полимерной химии в последние годы получили дальнейшее развитие.

Литература

1. Д.Эпликвист, Ч.Де Пуи, К.Райнхарт. *Введение в органическую химию*. Мир, Москва, 1985
2. Д.Р.Хогг. В кн. *Общая органическая химия*. Т.5. (Под ред. Д.Бартона, У.Д.Оллиса). Химия, Москва, 1983. С. 445
3. С.Оаэ. *Химия органических соединений серы*. Химия, Москва, 1972. С.155
4. Y.Kishi, S.Nahatsuka, T.Fukuyama, M.Havel. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6493 (1973)
5. Г.А.Блох. *Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров*. Химия, Ленинград, 1973. С.25
6. В.Р.Говарикер, Н.В.Висванатхан, Дж.Шридхар. *Полимеры*. Наука, Москва, 1990
7. Н.Н.Мельников, К.В.Новожилова, Т.Н.Пылова. *Химические средства защиты растений*. Химия, Москва, 1980
8. Ю.А.Банковский. *Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных*. Зинатне, Рига, 1978
9. A.J.Parker, N.Kharasch. *Chem. Rev.*, **59**, 583 (1959)
10. O.Foss. In *Organic Sulfur Compound*. V.1. (Ed. N.Kharasch). Pergamon Press, Oxford, 1961. Ch.8, 9
11. М.Шмидт. В кн. *Полисульфиды*. Мир, Москва, 1965. С.25
12. J.L.Kice. In *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*. V.1. (Ed. A.Senning), Dekker, New York, 1971. Ch.6
13. A.L.Fluhart. In *The Chemistry of the Thiol Group*. Part 2. (Ed. S.Patai). Interscience, London, 1974. Ch.13
14. G.Capozzi, G.Modena. In *The Chemistry of the Thiol Group*. Part 2. (Ed. S.Patai), Interscience, London, 1974. Ch.17
15. Л.А.Сорокина. Автореф. дис. канд. хим. наук. КГУ, Казань, 1975
16. Л.А.Сорокина, С.Г.Вульфсон, Л.М.Катаева, А.Н.Верещагин, Е.Г.Катаев, Р.И.Винокурова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2371 (1977)
17. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина. *Успехи химии*, **59**, 1338 (1990)
18. К.Райд. *Курс физической органической химии*. Мир, Москва, 1972
19. Е.Н.Гурьянова, И.П.Ромм, Л.А.Ганюшин, А.А.Вязгина. В кн. *IX Международ. симп. по химии органических соединений серы*. (Тез. докл.). Рига, 1980. С.188
20. H.Violla. *Z. Chem.*, **27**, 15 (1987)
21. М.Г.Воронков, А.Н.Мирскова. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **30**, 294 (1985)
22. K.Norkjarr, A.Senning. In *Abstracts of Reports at Int. Symp. on Organic Chemistry of Sulfur*. Caen, 1992. P.28
23. С.В.Амосова, В.В.Насырева, М.В.Сигалов. *Журн. орг. химии*, **28**, 927 (1992)
24. В.А.Усов. *Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим.*, **1**, 94 (1986)
25. В.А.Усов, Л.В.Тимохина, М.Г.Воронков. *Успехи химии*, **55**, 1761 (1986)
26. И.В.Моисеева, П.М.Лукин, О.Е.Насакин, В.Н.Романов, В.А.Тафеенко, А.Х.Булат, П.А.Шарбатян. *Химия гетероцикл. соединений*, 277 (1992)
27. *Химия органических соединений серы*. (Под ред. Л.И.Беленького). Химия, Москва, 1989
28. Л.А.Алексеева, А.И.Бурмаков, Д.В.Иванов, Б.В.Куншенко, Н.Н.Муратов, В.О.Омаров. В кн. *XVI Украинская конф. по органической химии*. (Тез. докл.). Тернополь, 1992. С.185
29. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **62**, 813 (1993)
30. H.Bock, P.Pittmeyer. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **68**, 261 (1992)
31. M.Heydenreich, I.Kühn, R.Runge, E.Wenschuh. *Sulfur Lett.*, **2**, 65 (1989)
32. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. *Вопр. химии и хим. технологии*, **54**, 24 (1979)
33. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **15**, 1004 (1979)

34. И.В.Коваль, А.В.Харченко, М.М.Кремлев. *Вопр. химии и хим. технологии*, **54**, 29 (1979)
35. K.Rao Rama, S.H.M.Sampath. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1**, 507 (1991)
36. Yu.A.Razskazovsky, M.Ya.Melnikov. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **46**, 129 (1981)
37. N.B.Islam, H.Kwart, S.Khan. *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 509 (1985)
38. R.M.De Marinis, W.M.Bryan. *J. Org. Chem.*, **42**, 2024 (1977)
39. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **60**, 1645 (1991)
40. T.Endo, H.Tasai, T.Ishigami. *Chem. Lett.*, 813 (1975)
41. D.N.Harpp, B.T.Friedlander, C.Larsen, K.Steliou, A.Stockton. *J. Org. Chem.*, **43**, 3481 (1978)
42. V.Vielsen, B.Jensen, A.K.Jensen, A.Senning. *Sulfur Lett.*, **10**, 165 (1989)
43. L.Craigne, M.Raban. *Chem. Rev.*, **4**, 689 (1989)
44. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **59**, 681 (1990)
45. A.Bulpin, S.Masson. *J. Org. Chem.*, **57**, 4507 (1992)
46. M.Wada, M.Kanzaki, M.Fujiwara, K.Kajihara, T.Erabi. *Repts Asahi Glass. Found.*, **57**, 31 (1990); *РЖХим.*, 4Ж388 (1992)
47. D.H.R.Barton, Chen Chen, G.M.Wall. *Tetrahedron*, **47**, 6127 (1991)
48. H.R.Derek Barton, R.H.Hesse, A.C.O'Sullivan, M.M.Pechet. *J. Org. Chem.*, **56**, 6697 (1991)
49. M.Ohtani, M.Narisada. *J. Org. Chem.*, **56**, 5475 (1991)
50. Ю.Н.Поливин, Р.А.Караханов, Т.С.Шевелева, В.И.Келарев, А.А.Братков. *Металлоорг. химия*, **5**, 1364 (1992)
51. C.Iijima, E.Hiyoshi, A.Miyashita. *Chem. Pharm. Bull.*, **40**, 1090 (1992)
52. G.Capozzi, S.Menichetti, A.Rosi. In *Abstracts of Reports at Int. Symp. on Organic Chemistry of Sulfur*. Caen, 1992. P.33
53. M.Benaichoucke, G.Bosser, J.Paris. In *Abstracts of Reports at Int. Symp. on Organic Chemistry of Sulfur*. Caen, 1992. P.92
54. N.Iranpoor, J.Owji. *Tetrahedron*, **47**, 149 (1991)
55. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, И.С.Панченко. *Вопр. химии и хим. технологии*, **84**, 54 (1987)
56. R.G.Hiskey, F.I.Carroll. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4644 (1961)
57. С.В.Амосова, Н.К.Гусарова, Б.А.Трофимов. В кн. *XII Науч. сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей* (Тез. докл.) Рига, 1971. С.322
58. Б.А.Трофимов, Н.К.Гусарова, А.С.Атавин, С.В.Амосова, А.В.Гусаров, Н.И.Казанцева, Г.А.Калабин. *Журн. орг. химии*, **9**, 8 (1973)
59. В.М.Trost. In *Organic Sulfur Chemistry: Structure, Mechanism and Synthesis*. (Ed. C.J.M.Stirling). Butterworths, London, 1975. P.252
60. E.Vedejs, D.A.Engler. *Tetrahedron Lett.*, **17**, 3487 (1976)
61. V.Farina, S.I.Hauck. *J. Org. Chem.*, **56**, 4317 (1991)
62. K.Hartke, K.-H.Lee, W.Massa, B.Schwarz. *Liebigs Ann. Chem.*, 243 (1991)
63. D.R.Hogg, A.Robertson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1125 (1979)
64. L.E.Overman, E.M.O.Connor. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 771 (1976)
65. А.В.Анисимов, Е.А.Викторова, Т.А.Данилова. *Молекулярные перегруппировки сероорганических соединений*, Изд-во МГУ, Москва, 1989
66. И.С.Низанов, Л.А.Альметкина, Э.С.Батыева, В.А.Альфонсов, А.Н.Пудовик. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1932 (1992)
67. Н.Н.Мельников, Б.А.Хаскин, Н.А.Торгашева. *Журн. общ. химии*, **45**, 2856 (1972)
68. S.Oae, Y.Tsushida, K.Tsujihara, N.Furukawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 2856 (1972)
69. Г.Безхаген, В.Гайгер. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы*. (Тез. докл.) Рига, 1980. С.124
70. Вейганд-Хильгетат. *Методы эксперимента в органической химии*. Химия, Москва, 1968
71. T.Nagase, K.Akama, S.Ozaki. *Chem. Lett.*, **8**, 1385 (1988)
72. Ю.Г.Гололобов, Н.И.Гусарь. *Сульфенилхлориды*. Наука, Москва, 1989
73. А.С.Гыбин, В.А.Смит, В.С.Богданов, М.З.Кример, Ю.Б.Кальян. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы*. (Тез. докл.) Рига, 1980. С.47
74. М.З.Кример, Ю.Б.Кальян, В.А.Смит. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы*. (Тез. докл.) Рига, 1980. С.48
75. M.C.Caserio, J.K.Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3231 (1982)
76. F.A.Davis, J.A.Friedman, E.W.Kluger, T.B.Skibo, E.R.Fretz, A.P.Milicia, W.C.Le Masters, M.D.Bentley, J.A.Lacadie, I.B.Douglass. *J. Org. Chem.*, **42**, 967 (1977)
77. F.A.Davis, A.J.Friedman, U.K.Nadir. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2844 (1978)
78. M.Aslam, K.G.Davenport, W.F.Stansbury. *J. Org. Chem.*, **56**, 5955 (1991)
79. H.Bock, S.Mohmand. *Angew. Chem.*, **89**, 105 (1977)
80. G.Martin, N.Barroeta. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1421 (1976)
81. Л.К.Паперная, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **26**, 147 (1990)
82. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова. *Журн. орг. химии*, **18**, 1736 (1982)
83. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова. *Журн. орг. химии*, **22**, 846 (1986)
84. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина. *Успехи химии*, **59**, 1338 (1990)
85. Э.Н.Сухомазова, Э.Н.Руссавская, Н.В.Корчевин, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **25**, 1506 (1989)
86. L.Benati, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2103 (1991)
87. L.Benati, C.P.Montevecchi, P.Spagnolo. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1659 (1992)
88. А.В.Мартынов, А.Н.Мирскова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **20**, 23 (1984)
89. Л.М.Ягупольский. *Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями*. Наукова думка, Киев, 1988
90. Б.В.Копылова, Л.В.Яшкина, Р.Х.Фрейдлина. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы*. (Тез. докл.) Рига, 1980. С.68
91. Э.Балд. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы*. (Тез. докл.) Рига, 1980. С.267
92. M.Eckert-Maksic, D.Margetic. *Energy Fuels*, **5**, 327 (1991)
93. S.Munavalli, I.D.Bossmann, K.Rohzbaugh, P.C.Ferguson, Fu-Lian Hsu. *Heteroatom Chem.*, **3**, 189 (1992)
94. L.Field, C.H.Banks. *J. Org. Chem.*, **40**, 2774 (1975)
95. А.Сеннинг. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы*. (Тез. докл.) Рига, 1980. С.9
96. Б.И.Степанов, В.Я.Родионов, Т.А.Чибисова. В кн. *XIII Науч. сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей*. (Тез. докл.) Рига, 1974. С.272
97. К.В.Дворникова, А.М.Максимов, В.Е.Платонов, Г.Г.Якобсон. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы*. (Тез. докл.) Рига, 1980. С.170
98. С.В.Амосова, В.В.Насырева. В кн. *XVIII Конф. по химии и технологии органических соединений серы*. (Тез. докл.) Казань, 1992. С.14
99. С.В.Амосова, Г.К.Мусорин, В.В.Насырева, В.В.Кейко. В кн. *VI Междунар. конф. по органическому синтезу*. (Тез. докл.) Москва, 1986. С.72
100. K.Okuma, T.Koike, I.S.Yamamoto, H.Takeuchi, Y.Kazuki, O.Masaaki, H.Ohta. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2375 (1992)
101. G.Capozzi, O.De Lucchi, V.Lucchini, G.Modena. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2603 (1975)
102. G.Capozzi, O.De Lucchi, V.Lucchini, G.Modena. *Synthesis*, **10**, 677 (1976)
103. I.Degani, R.Fochi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1133 (1978)
104. S.Oae, T.Takata, H.Y.Kim. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2484 (1982)
105. G.J.Kasperek, J.G.Kasperek. *J. Org. Chem.*, **43**, 3393 (1978)
106. A.Bhattacharya, A.G.Hortmann. *J. Org. Chem.*, **43**, 2728 (1978)
107. A.V.Anisimov, R.M.Ahmad, A.V.Tarakanova. In *Abstracts of Reports at Int. Symp. on Organic Chemistry of Sulfur*. Caen, 1992. P.142
108. T.Tahata, Y.H.Kim, S.Oae. *Tetrahedron Lett.*, **9**, 821 (1979)
109. J.T.Maricich, L.V.Hoffman. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7770 (1974)
110. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **59**, 1409 (1990)
111. Е.С.Левченко, Л.В.Будник. *Журн. орг. химии*, **9**, 212 (1973)
112. Т.Н.Дубинина, Л.Н.Марковский, Е.С.Левченко. *Журн. орг. химии*, **13**, 1621 (1977)
113. Е.С.Левченко, Л.В.Будник, Т.Н.Дубинина. *Журн. орг. химии*, **14**, 1846 (1978)
114. Е.С.Левченко, Л.В.Будник, Т.Н.Дубинина. *Журн. орг. химии*, **13**, 212 (1977)

115. L.M.Yagupolski, R.Yu.Garlyauskajte, N.V.Kondratenko. *Synthesis*, **8**, 749 (1992)
116. V.N.Khabashesku, N.S.Zefirov. *Phosphorus Sulfur*, **1**, 87 (1976)
117. Е.С.Левченко, Т.Н.Дубинина, Л.В.Будник. *Журн. орг. химии*, **19**, 2158 (1983)
118. Е.С.Левченко, Т.Н.Дубинина, С.В.Середа, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, И.Е. Болдескул. *Журн. орг. химии*, **23**, 86 (1987)
119. M.M.Campbell, G.Johnson. *Chem. Rev.*, **78**, 65 (1978)
120. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **14**, 111 (1978)
121. И.В.Коваль, М.М.Кремлев, В.А.Алексенко. *Вопр. химии и хим. технологии*, **75**, 111 (1984)
122. M.S.Kharasch, W.Nudenberg, G.J.Mantell. *J. Org. Chem.*, 524 (1951)
123. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. *Вопр. химии и хим. технологии*, **64**, 17 (1980)
124. Е.С.Левченко. *Укр. хим. журн.*, **55**, 929 (1989)
125. М.М.Кремлев, И.В.Коваль. *Журн. орг. химии*, **5**, 2014 (1969)
126. М.М.Кремлев, И.В.Коваль, А.В.Харченко. *Вопр. химии и хим. технологии*, **30**, 36 (1972)
127. А.В.Харченко, М.М.Кремлев, И.В.Коваль. *Вопр. химии и хим. технологии*, **48**, 6 (1977)
128. А.В.Харченко, М.М.Кремлев, И.В.Коваль. *Вопр. химии и хим. технологии*, **45**, 24 (1976)
129. А.В.Харченко, М.М.Кремлев, И.В.Коваль. *Журн. орг. химии*, **13**, 459 (1977)
130. А.В.Харченко, И.В.Коваль, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **15**, 443 (1979)
131. И.В.Коваль, Н.Д.Бородавко. *Журн. орг. химии*, **17**, 2022 (1981)
132. Р.П.Науменко, И.В.Коваль, М.М.Кремлев, Л.И.Бондарь, С.И.Гусейнов. *Вопр. химии и хим. технологии*, **82**, 12 (1986)
133. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **2**, 410 (1986)
134. Е.С.Левченко, Б.В.Будник. *Журн. орг. химии*, **11**, 2293 (1975)
135. D.H.R.Barton, M.R.Britten-Kelly, D.Ferreira. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1090 (1978)
136. Е.С.Левченко, Н.П.Пелькис. *Журн. общ. химии*, **57**, 2744 (1986)
137. А.с. 245771 СССР; *Бюл. изобрет.*, **20** (1969)
138. М.М.Кремлев, И.В.Коваль. *Журн. орг. химии*, **6**, 1457 (1970)
139. А.с. 384827 СССР; *Бюл. изобрет.*, **25** (1974)
140. И.В.Коваль. *Вопр. химии и хим. технологии*, **59**, 58 (1980)
141. А.В.Харченко, И.В.Коваль, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **13**, 2385 (1977)
142. И.В.Коваль, А.В.Харченко, М.М.Кремлев. *Вопр. химии и хим. технологии*, **57**, 83 (1979)
143. А.В.Харченко, И.В.Коваль, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **16**, 754 (1980)
144. E.Fischer. *Sulfur Lett.*, **6**, 191 (1987)
145. И.В.Коваль, Р.П.Науменко, М.М.Кремлев, А.Ю.Романенко. *Журн. орг. химии*, **22**, 457 (1986)
146. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, Т.Г.Панасенко, А.Ю.Романенко, Р.М.Науменко, И.С.Панченко. В кн. *XV Украинская республиканская конф. по органической химии. (Тез. докл.)* Ужгород, 1986. С.320
147. Y.Kishi, S.Nakatsuga, T.Fukuyama, M.Havel. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6493 (1973)
148. Г.Н.Шалыгина, Г.Ф.Шалыгин, З.Н.Нудельман. В кн. *Справочник резинщика*, Химия. Москва, 1971. С.279
149. Б.М.Шабсельс, Г.Д.Рудковская, Г.П.Власова. *Высокомолекулярное соединения*, **30**, 278 (1988)
150. P.A.Lovell, R.H.Still. *Br. Polym. J.*, **22**, 2737 (1990)
151. S.H.Allan, Y.Z.Wang. *Macromolecules*, **24**, 333 (1991)

CHEMISTRY OF DISULFIDES

I.V.Koval'

Ukrainian Chemical-Technology University

8, Gagarina Prosp., 320005 Dnepropetrovsk, Ukraine, Fax +7(0562)47-3316

The results of investigations in the field of disulfides chemistry for the last years have been systematised and generalised. The structure, physical and chemical properties of disulfided as well as method of their synthesis have been considered.

Bibliography — 151 references.

Received 11th January, 1994