

S-Катионоидные реагенты в органическом синтезе

И.В.Коваль

Украинский химико-технологический университет

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

Обзор посвящен методам генерирования, свойствам и применению в органическом синтезе соединений двух-, четырех- и шестивалентной серы, которые могут нести на атоме серы положительный заряд, таких как сульфениевые, сульфониевые и сульфоксониевые (оксосульфониевые) реагенты.

Библиография — 178 ссылок.

Оглавление

I. Введение	150
II. Сульфениевые катионоидные реагенты	150
III. Сульфониевые реагенты	152
IV. Сульфоксониевые (оксосульфониевые) реагенты	171

I. Введение

Последние 10–15 лет развитие химии органических соединений серы характеризуется широким применением S-катионоидных реагентов, играющих чрезвычайно важную роль активных интермедиатов во многих синтетических превращениях, таких, например, как селективное окисление спиртов, перенос различных функциональных групп, введение двойной углерод-углеродной связи, генерирование катион-радикалов, илидов и др. Чрезвычайно важную роль играют такие интермедиаты в процессах биологического метилирования, протекающих в живых организмах,^{1,2} а также в процессах расщепления пептидов по метиониевым звеньям.

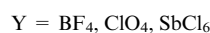
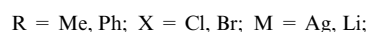
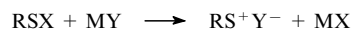
Большинство из S-катионоидных реагентов в обычных условиях являются нестабильными, поэтому генерирование и использование их осуществляется, как правило, *in situ* в процессе химического превращения. Из всех известных в настоящее время S-катионоидных интермедиатов наиболее хорошо изучены сульфониевые соли, для которых разработаны удобные препаративные методы синтеза, всесторонне изучены физико-химические свойства, найдены области их синтетического применения. Некоторые из сульфониевых солей, например, диметилбромсульфонийбромид, диметилхлорсульфонийхлорид, диметил(*N*-сукцинил)сульфонийхлорид и др., вошли в справочную литературу по препаративной органической химии как важные реагенты для органического синтеза.

Интерес, проявляемый к сульфониевым солям, вызвал в свое время появление ряда обзорных работ,^{1–3} полностью отражающих состояние химии сульфониевых солей на тот период, однако к настоящему времени появилось много

новых S-катионоидных реагентов, которые и будут рассмотрены в настоящем обзоре (рассмотрена литература по 1993 год включительно).

II. Сульфениевые катионоидные реагенты

К сульфениевым катионоидным реагентам относятся комплексы общей формулы RS^+Y^- , в которых сульфениевый катион RS^+ ($R = \text{Alk}, \text{Ar}$) стабилизирован анионоидной частью Y^- типа BF_4 (см.^{4–9}), $SbCl_6$ (см.¹⁰), ClO_4 (см.^{11–13}) и др.



По мнению авторов работы¹⁴, вопрос о строении этих комплексов остается не решенным. В связи с относительно низкой стабильностью сульфениевых катионоидных реагентов их генерируют *in situ* в инертных органических растворителях (хлористый метилен, нитрометан, дихлорэтан) при низких температурах ($-50 \div -20^\circ\text{C}$). В основу их синтеза положена реакция обмена.

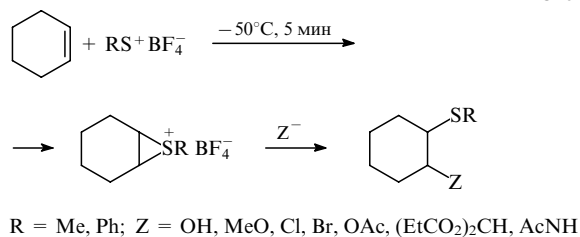
Образующиеся растворы сульфениевых катионоидов относительно устойчивы в указанном интервале температур и используются в синтезе полифункциональных сульфидов. Эти синтезы базируются на реакции электрофильного присоединения сульфениевых катионоидных реагентов к алкенам и последующем взаимодействии промежуточно образующихся эписульфониевых катионов с нуклеофильными реагентами, вводимыми в реакционную среду на последней стадии.^{4,5}

Применение сульфениевых катионоидных реагентов в реакции с алкенами делает возможным проведение электрофильного присоединения в две стадии, причем стадии присоединения электрофила RS^+ и нуклеофила Z^- разделены во времени и независимы друг от друга (схема 1). Следует отметить, что в случае присоединения катионоидных сульфениевых реагентов к алкенам с разветвленной структурой имеется возможность направить реакцию присоединения в сторону получения продуктов с перегруппированным скелетом. Так, например, образующийся в реакции *трет*-бутил-

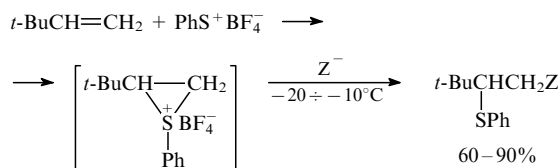
И.В.Коваль. Действительный член Украинской технологической академии, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии высокомолекулярных соединений УХТУ. Область научных интересов: иминирование серосодержащих соединений *N*-галогенорганическими соединениями, синтез кремнийсодержащих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

Дата поступления 21 июня 1994 г.

Схема 1

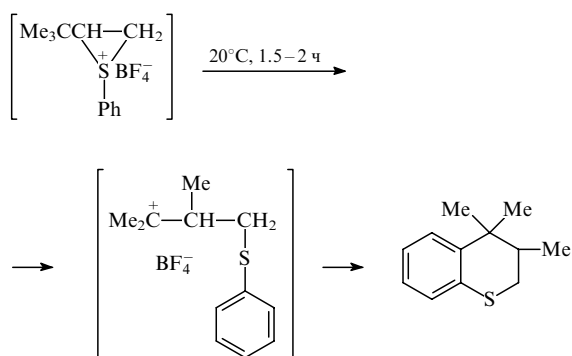


этилена с комплексом $\text{PhS}^+ \text{BF}_4^-$ эписульфониевый ион при $-20 \div -10^\circ\text{C}$ реагирует с нуклеофилами, давая полифункциональные сульфиды с выходом 60–90%.⁴

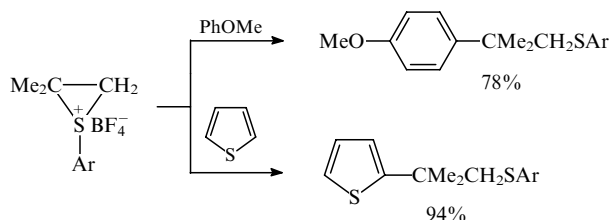


$\text{Z} = \text{OH, OMe, MeCO}_2, \text{H, (EtCO}_2)_2\text{CH, NEt}_2$

Однако, если полученный при -20°C раствор эписульфониевого комплекса выдержать при 20°C в течение 1.5–2 ч, то основным продуктом реакции независимо от природы нуклеофила Z будет 3,4,4-триметилтиохроман,⁴ что обусловлено перегруппировкой эписульфониевого комплекса при повышенной температуре в промежуточный карбкатион, который и участвует в реакции алкилирования.

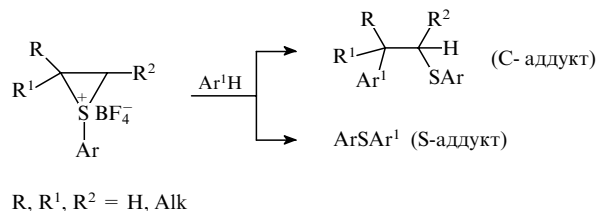


Показано,^{9,15} что стабильные S-арилэписульфониевые комплексы способны реагировать не только с активными нуклеофилами, но и с ароматическими π -донорами, что значительно расширило границы применения сульфенильных катионоидных реагентов в синтезе полифункциональных сульфидов. Так, например, взаимодействие эписульфониевых комплексов с некоторыми ароматическими и гетероциклическими соединениями протекает в отсутствие катализаторов в мягких условиях ($-20 \div 0^\circ\text{C}$) по общей схеме реакции Фриделя–Крафтса с образованием арил(гетарил)-замещенных сульфидов.¹⁵

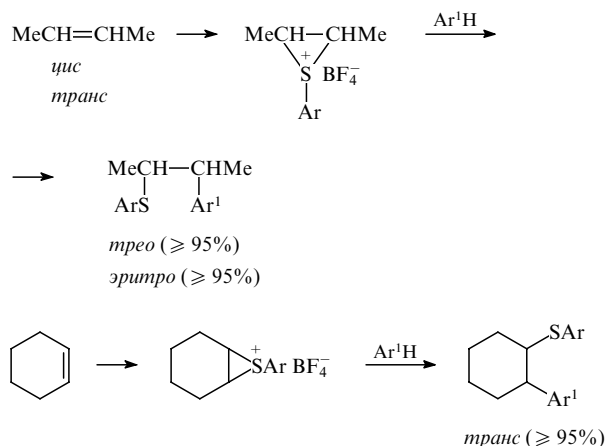


Следует однако отметить, что реакции эписульфониевых комплексов с ароматическими соединениями протекают

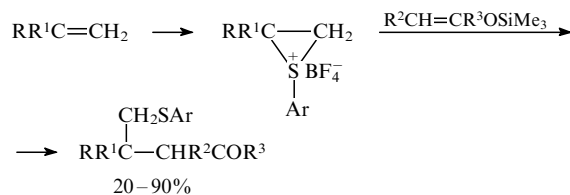
неоднозначно, особенно в случае неактивированных ароматических соединений. Это обусловлено амбидентностью эписульфониевого катиона, который может реагировать с ароматическим π -донором с участием как атома углерода (с образованием C-аддуктов), так и атома серы (с образованием S-аддуктов).¹⁵



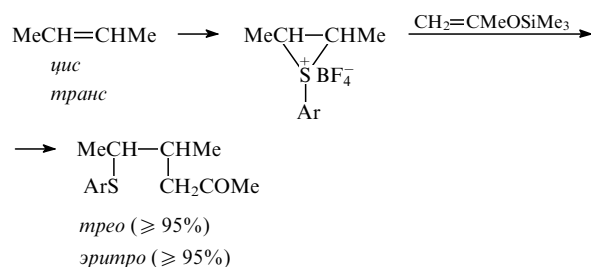
Варьирование природы заместителя при атоме серы в некоторой степени устраняет этот недостаток. Так, в реакции S-метилэписульфониевого комплекса с ароматическими соединениями выход S-аддуктов не превышает 5–10%.⁹ При взаимодействии несимметричных эписульфониевых комплексов с ароматическими соединениями образуются исключительно аддукты марковниковского типа, а в случае эписульфониевых комплексов, полученных из *цис*- или *транс*-бут-2-ена и циклогексена, стереохимия образующихся продуктов соответствует стереоспецифичному *анти*-раскрытию эписульфониевого цикла ароматическим π -донором, что по мнению авторов работ^{15,16} указывает на то, что реакция протекает через промежуточное образование мостикового иона карбеня, а не открытого β -арилтиокарбеня.



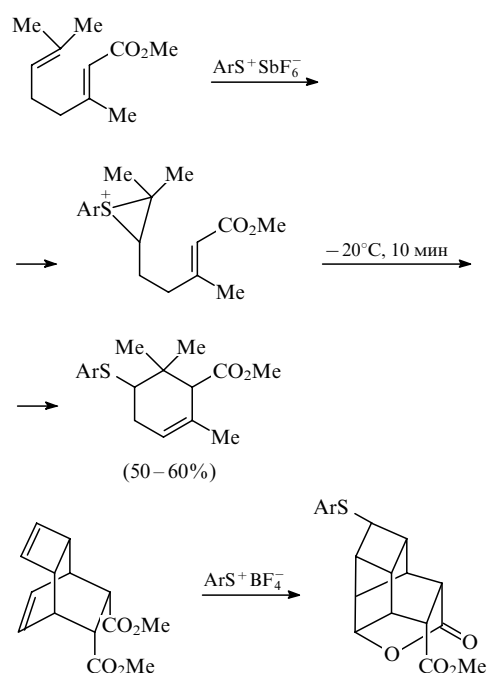
Активными π -донорами в реакциях с эписульфониевыми комплексами оказались триметилсилиловые эфиры енолов. Как показано в работах^{9,16} эписульфониевые комплексы взаимодействуют с такими эфирами уже при -30°C (1–2 ч), давая γ -карбонилзамещенные сульфиды, структура которых соответствует марковниковскому и *транс*-стереоспецифичному раскрытию эписульфониевого цикла нуклеофилом.



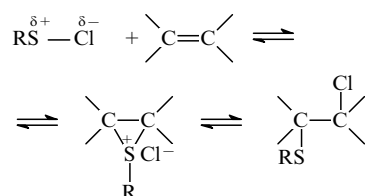
$\text{R} = \text{Me, Ph, H; R}^1 = \text{H, Me; R}^2 = \text{H; R}^3 = \text{Ph; R}^2 + \text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_4-$



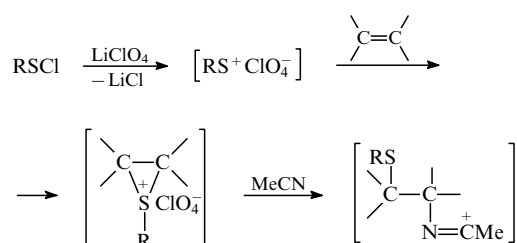
При взаимодействии сульфениевых катионоидных реагентов с диенами промежуточно образующийся эписульфониевый катион может реагировать с π -электронной системой второй двойной связи, давая циклические продукты.⁹



Известно,¹ что присоединение сульфенхлоридов к алкенам протекает по механизму Ad_E2 , в котором катионным интермедиатом является эписульфониевый катион — слабый электрофил, — который не реагирует со слабыми нуклеофилами.

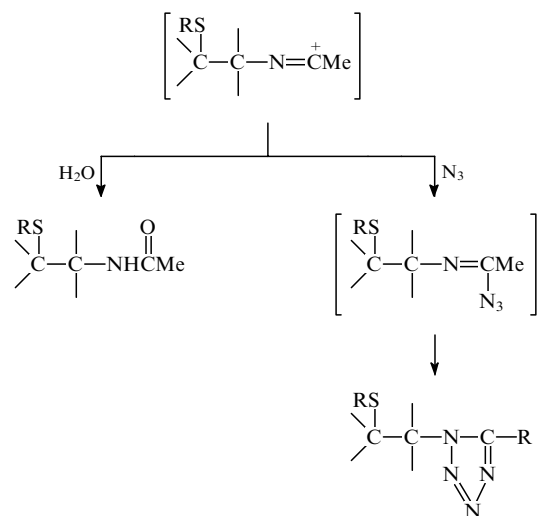


В этой связи представляет особый интерес разработанный авторами работ¹¹⁻¹³ метод сопряженного присоединения сульфенхлоридов к алкенам в присутствии сильного электрофила, например перхлората лития. В данном случае



сульфенхлорид реагирует даже с таким слабым нуклеофилом, как ацетонитрил.

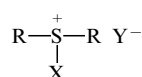
Образующийся при этом иммониевый ион при действии различных реагентов превращается в конечные продукты.



R = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2-NO₂C₆H₄, 2,4-(NO₂)₂C₆H₃

III. Сульфениевые реагенты

Характерной особенностью соединений двухвалентной серы, например сульфидов, является их способность к реакциям с электрофильными реагентами, что обусловлено наличием свободной пары электронов у атома серы, благодаря которой он может принимать участие в образовании третьей ковалентной связи. Возникающий на атоме серы положительный заряд, стабилизируется, как правило, отрицательным зарядом аниона. Образующиеся при этом соединения носят общее название сульфениевых солей и в зависимости от природы групп, окружающих сульфениевый центр, разделяются на несколько типов: триалкил(арил)-, галоген-, амино-, алкокси-, ароксид-, ацилокси-, алкил(арил)тиосульфениевые соли и др.



R = Alk, Ar; Y = Cl, Br, BF₄, ClO₄ и др.;

X = Alk, Ar, Cl, Br, I, F, OAc, NR'₂, OR', SR' (R' = Alk, Ar).

1. Триалкил(арил)сульфениевые соли

а. Методы получения триалкил(арил)сульфениевых солей

Получение из сульфидов. Для получения триалкил(арил)-сульфениевых солей очень часто используют реакцию алкилирования (арилирования) сульфидов алкилгалогенидами,^{12,17-19} алкенами,^{2,20} эфирами сульфокислот,^{21,22} спиртами,²³ солями диазония,² оксония,² иодония (схема 2).²⁴

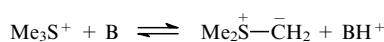
Относительно легко реагируют с алкилгалогенидами диалкилсульфиды, в то время как диарилсульфиды, а также сульфиды, содержащие у атома серы сильные электроноакцепторные группы, алкилируются алкилгалогенидами только в присутствии катализаторов (FeCl₃, AgBF₄ и др.). Так, например, несмотря на снижение нуклеофильности атома серы в арилтриформетилсульфидах их удалось прометилировать иодистым метилом в хлористом метиле в присутствии AgBF₄ (схема 3).^{25,26}

Образующиеся при этом диарилсульфониевые катион-радикалы являются инициаторами полимеризации алкенов.³³

При облучении сульфониевой соли (4-*t*-BuOCOOC₆H₄)₃S⁺CF₃SO₃⁻ светом с длиной волны 254 и 266 нм в MeCN или ДМФА в качестве первичных продуктов реакции фотолиза образуются сульфониевый катион-радикал (4-*t*-BuOCOOC₆H₄)₂S⁺ и трифтометансульфокислота, дальнейшее превращение которых приводит к сульфиду (4-HOC₆H₄)₂S и сульфониевым ионам (4-*t*-BuOCOOC₆H₄)₂S⁺ (C₆H₄OH-4), (4-HOC₆H₄)₃S⁺ и (4-HOC₆H₄)₂S⁺ (C₆H₄OOCOBu-*t*-4) (см.³⁴).

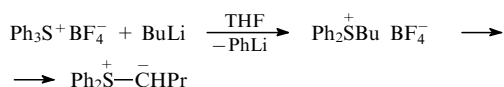
Описан фотолиз изомерных сульфониевых солей RMeS⁺PhSbF₆⁻ (R = 1-, 2-, 9-C₁₄H₉), протекающий при УФ-облучении в интервале длин волн от 260 до 400 нм.³⁵ Первичным актом фотолиза является гомолиз связи Me—S, сопровождающийся образованием сульфониевого катион-радикала PhRS⁺, взаимодействие которого с растворителем приводит к продуктам кислотного характера.

Генерирование сульфонийилидов. Депротонирование триалкилсульфониевых солей основанием В — один из наиболее распространенных методов генерирования сульфонийилидов.³⁶

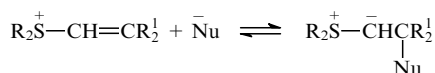


Подвижность протона алкильной группы сульфониевой соли зависит от многих факторов и в первую очередь от ее кислотности, природы растворителя, а также присутствия в растворе других веществ. Для увеличения подвижности используют различные сочетания оснований и растворителей, таких как водные растворы NaOH или KOH в присутствии тетраалкиламмонийгалогенидов,^{36, 37} KOH в диметилсульфоксиде,^{28, 30} гидрид натрия в тетрагидрофуране²⁸ или в ДМСО,³⁶ *трет*-бутиллитий в ТГФ,³⁸ *трет*-бутилат калия в ТГФ,^{2, 28} натрийдиметилсульфоксид в ДМСО или ТГФ.^{36, 39} При наличии сильных электроноакцепторных групп в α-положении алкилсульфониевой соли образование илида может происходить даже при действии органических оснований, таких, например, как 1,5-диазабицикло[5.4.0]ун-дец-5-ен.⁴⁰

В случае триарилсульфониевых солей при получении илида проводят замену одной арильной группы на алкильную (например, бутильную) с последующим ее депротонированием.³⁶

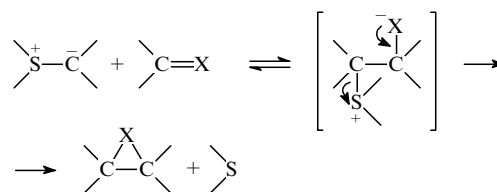


Сульфонийилиды получают также присоединением нуклеофильных реагентов к винилсульфониевым солям.²

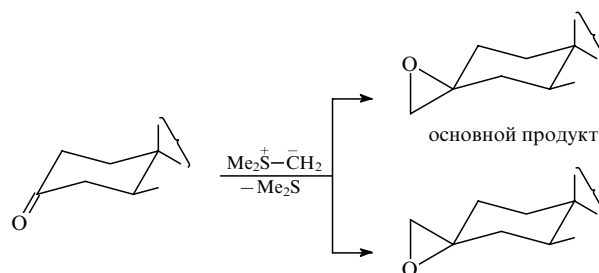


В случае R = Me, R¹ = H с реакцией присоединения конкурирует метилирование нуклеофила по S_N2 реакции.

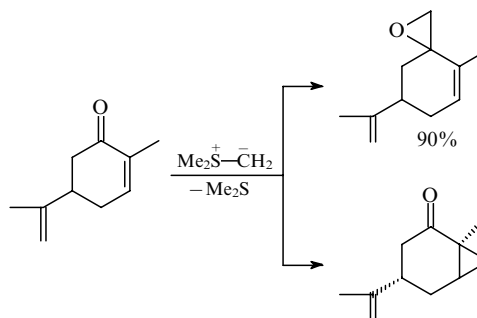
Высокая нуклеофильность углеродного атома илидной группы, а также склонность сульфониевого центра превращаться в легко уходящую сульфидную группу предопределили основное направление в использовании сульфонийилидов в органическом синтезе, а именно, перенос алкилиденовых групп на электрофильную двойную связь через промежуточное образование бетаина, который циклизуется путем прямого замещения у атома углерода.^{2, 41}



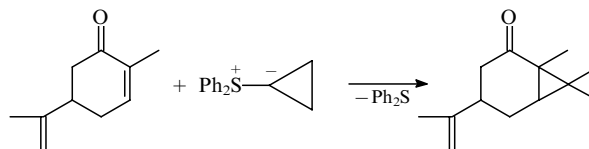
В зависимости от строения илида и алкена их присоединение друг к другу может приводить к образованию диастереомерных или структурно изомерных бетаинов. Циклизация таких бетаинов дает различное сочетание продуктов. Например, взаимодействие диметилсульфонийметилида с холестан-3-оном приводит к двум изомерным продуктам с преобладанием изомера с аксиальным расположением эпоксидного заместителя.²



Присоединение диметилсульфонийметилида к карвону приводит к двум различным продуктам с преобладанием эпоксида.²

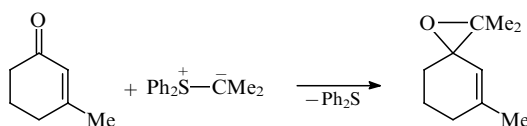


В то же время присоединение дифенилсульфонийциклопропилида к карвону протекает по связи C=C с образованием одного продукта.



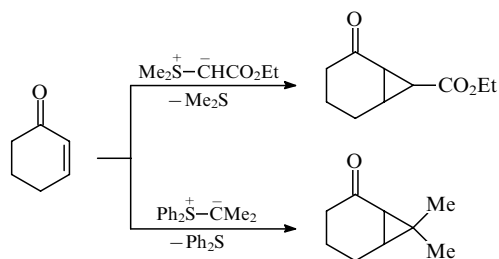
Присоединение диметилсульфонийэтоксикарбонилметилида и дифенилсульфонийдиметилметилида к циклогексен-2-ону также протекает по связи C=C (см.²) (схема 4).

Введение алкильной группы в положение 3 циклогексен-2-она приводит к изменению направления присоединения.²

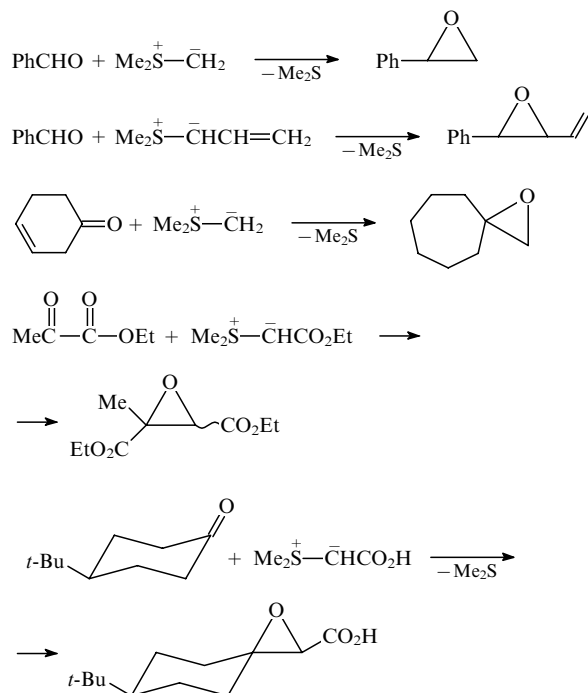


С учетом многообразия и легкой доступности альдегидов и кетонов их конденсация с илидами серы стала важнейшим

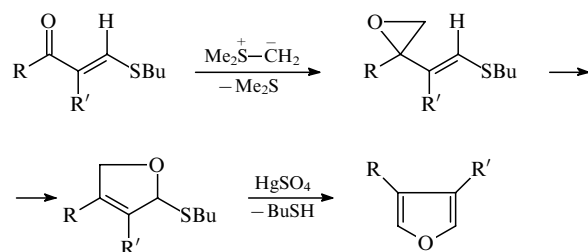
Схема 4



синтетическим методом получения оксиранов самой разнообразной структуры.^{2, 36, 42, 43}



При наличии в молекуле субстрата подвижного атома водорода может происходить раскрытие образующегося оксиранового цикла с последующим образованием пятичленного цикла, что используется в синтезе фуранов на основе диметилсульфонийметилда и ненасыщенных кетонов.²⁸

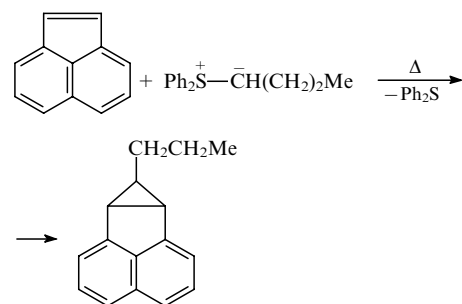
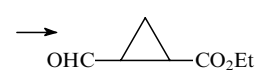
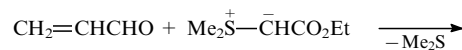
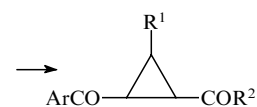
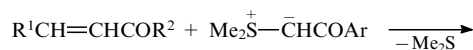


Доступность ненасыщенных соединений самой разнообразной структуры позволяет использовать илidy для синтеза циклопропанов (схема 5).

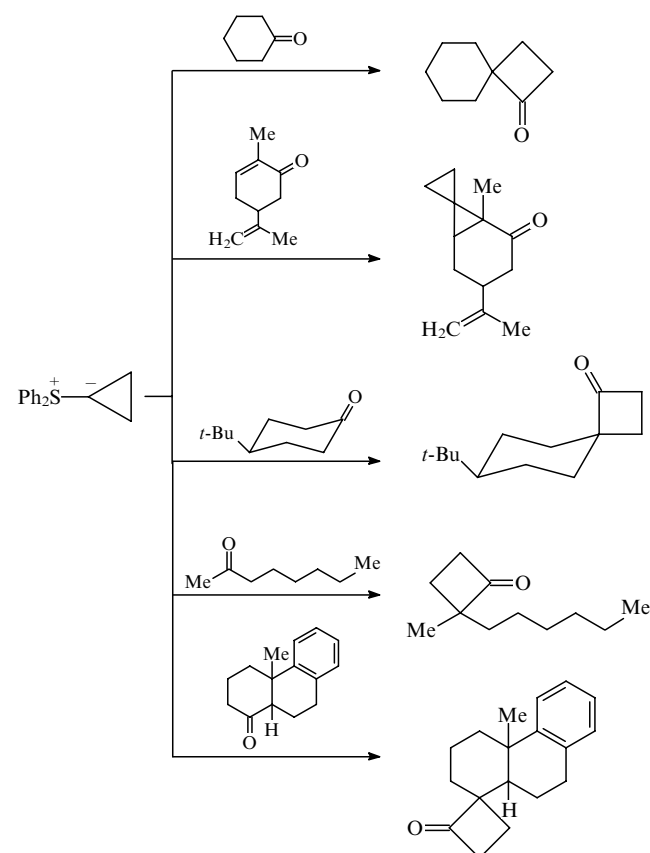
Предполагают,⁴⁴ что биосинтез циклопропанового кольца в ряде природных соединений происходит путем катализируемого медью переноса метиленовой группы из сульфонийметилда, образующегося из *S*-аденозилметионина.

Для переноса циклопропилиденовой группы в препаративной органической химии широко используют дифенил-

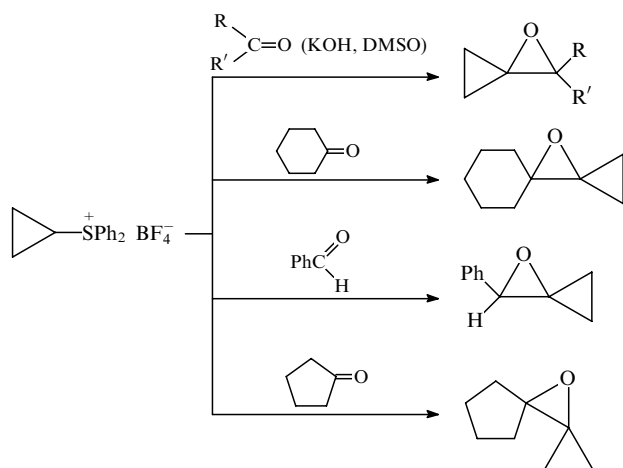
Схема 5



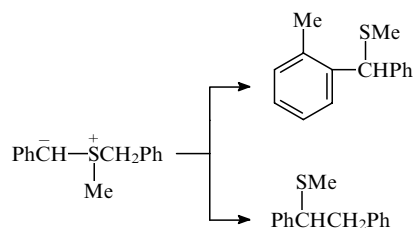
сульфонийциклопропилид, образующийся при обработке борфторида дифенилциклопропилсульфония натрийдиметилсульфоксидом в тетрагидрофуране.²⁸ При взаимодействии этого реагента с альдегидами и кетонами, а также с α,β -ненасыщенными кетонами получают спироциклоалканы и циклические кетоны.^{27, 28, 44, 45}



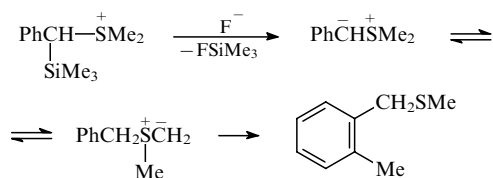
Промежуточными в некоторых из этих реакций являются оксаспиропентаны, которые удалось выделить при обработке карбонильных соединений борфторидом циклопропилдифенилсульфония.^{46, 47}



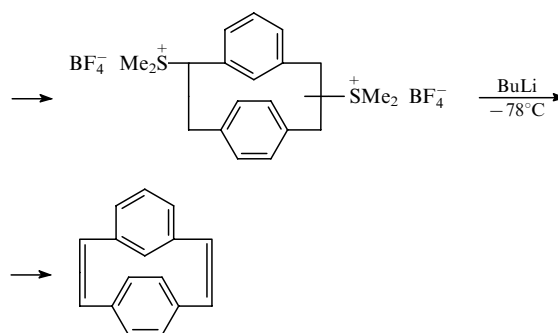
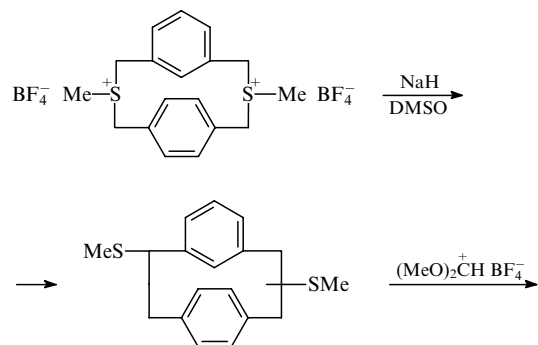
Склонность сульфонийилидов к перегруппировкам часто используется в синтезах различных сульфидов. Так, например, бензилсульфонийилиды в присутствии сильных оснований подвергаются [2,3]-сигматропной перегруппировке, а также перегруппировке по типу 1,2-сдвига с образованием соответствующих сульфидов.^{2, 15, 48, 49}



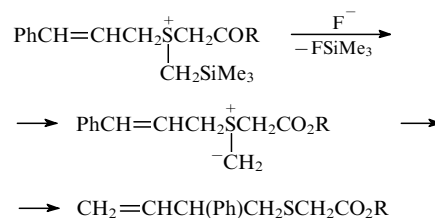
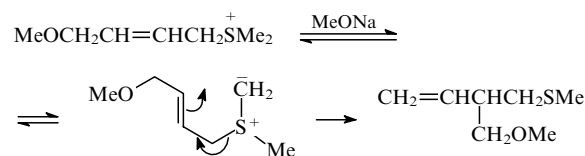
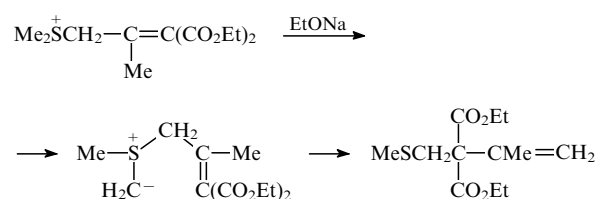
В литературе⁵⁰ описана [2,3]-сигматропная перегруппировка бензилсульфонийилида, образующегося в результате десилилирования под действием фтор-аниона α -триметилсиллбензилсульфониевой соли.



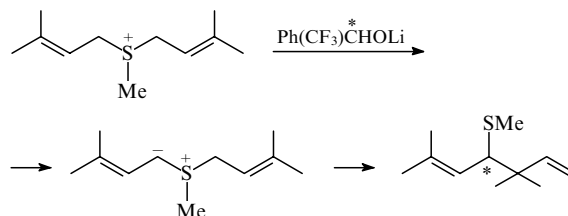
Перегруппировка бензилсульфонийилидов по типу 1,2-сдвига лежит в основе синтеза циклофанов.^{36, 51}



[2,3]-Сигматропные перегруппировки аллилсульфонийилидов, протекающие при нагревании или под действием основных агентов, используются в синтезах бут-3-енилсульфидов.^{52–54}

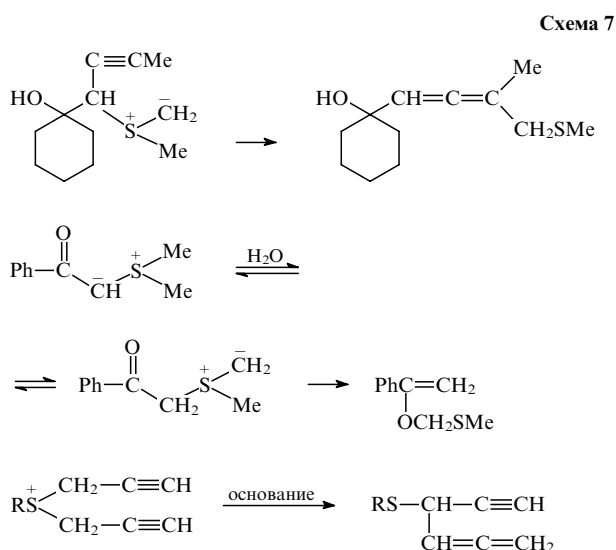
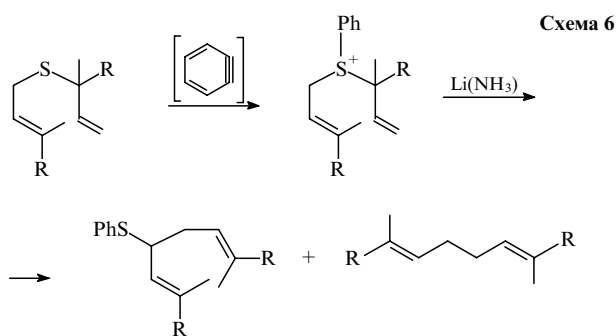


Так, [2,3]-сигматропная перегруппировка сульфонийилида, генерированного из *S*-метил-*S,S*-ди(α,α -диметилаллил)сульфонийфторбората, в присутствии оптически активного основания, привела к оптически активному сульфиду.⁵⁴

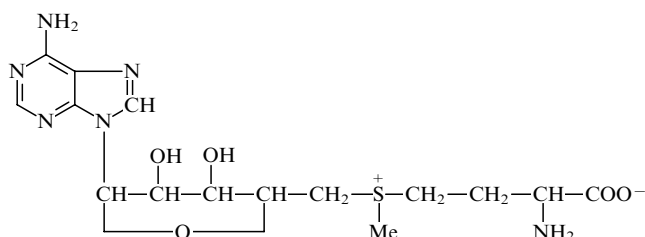


С использованием [2,3]-сигматропной перегруппировки соответствующего аллилсульфонийилида осуществлен синтез сквалена (схема 6).²

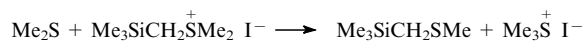
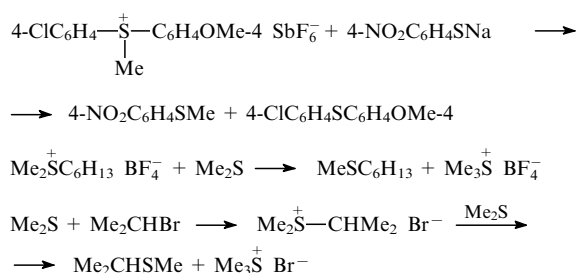
В аналогичных перегруппировках могут принимать участие также илиды и сульфониевые соли, содержащие тройные связи и гетероатомы (схема 7).^{36, 55}



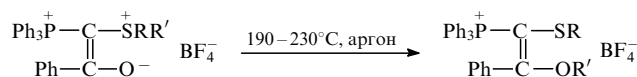
Перенос алкильных и ацильных групп. Высокая лабильность связи C—S в солях сульфония позволяет использовать их в качестве переносчиков алкильных групп, что нашло применение в реакциях биологического метилирования⁵⁶ и биомиметического транскилирования олефинов.⁵⁷ Полагают,¹ что в живых организмах метилирование происходит с участием аденозилсульфониевой соли метионина.



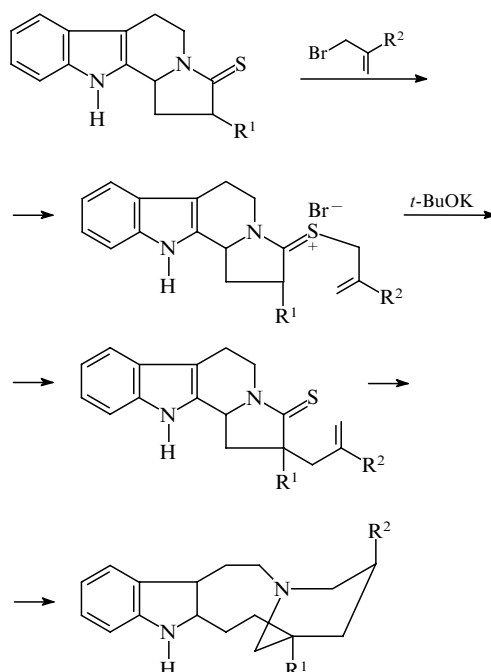
Перенос алкильной группы на атом серы тиолят-аниона^{56, 58, 59} или сульфидов^{17, 24, 60} используется в синтезах несимметричных сульфидов.



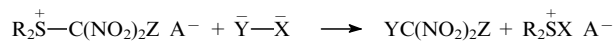
Примером внутримолекулярного переноса алкильной группы от сульфониевого центра к атому кислорода служит изомеризация диалкилсульфониевых солей, содержащих трифенилфосфониевую группу, которая протекает при 190–230°C в атмосфере аргона.⁶¹ При этом образуется преимущественно *E*-изомер соответствующего борфторида α,β-дизамещенного стирилтрифенилфосфония.



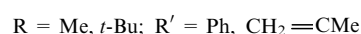
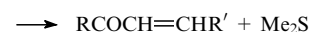
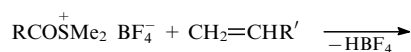
По типу внутримолекулярного переноса алкилаллильной группы протекает также тио-перегруппировка Кляйзена сульфониевых солей, используемых в синтезе некоторых алкалоидов.⁵⁴



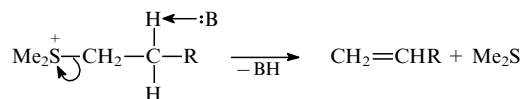
Отмечается,⁶² что сульфониевые соли, содержащие нитрогруппу у соседнего с сульфониевым центром атома углерода, способны расщепляться и в присутствии электрофильных реагентов. При этом расщепление протекает по связи S—C(NO₂) с переносом нитроалкильного фрагмента на электрофильную часть реагента.



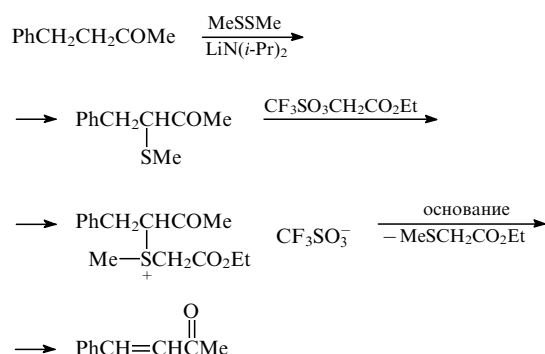
Показано,^{63–65} что диметилацетилсульфониевые соли $\text{RCOS}^+\text{Me}_2 \text{ BF}_4^-$ ($\text{R} = \text{Me}, t\text{-Bu}, \text{CF}_3$) в реакциях с алкенами, диенами и ацетиленами выступают в роли ацилирующих агентов, что используется в синтезе α,β-ненасыщенных кетон.



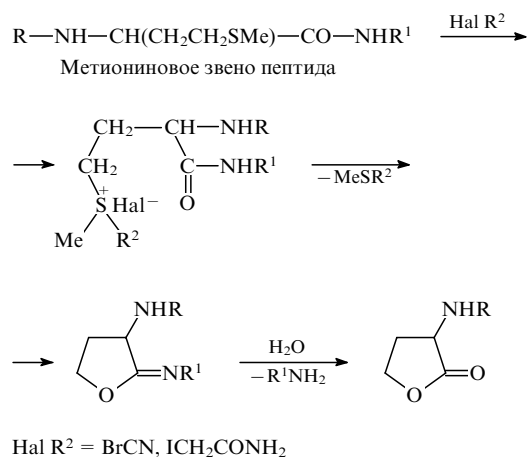
Элиминирование сульфониевой группы. Сульфониевый центр активирует β -водородные атомы в алкильных группах, кроме того, сульфониевая группа может быть уходящим нуклеофилом в реакциях элиминирования. Эти факторы и определили использование сульфониевых солей в синтезе ненасыщенных соединений.⁶⁶



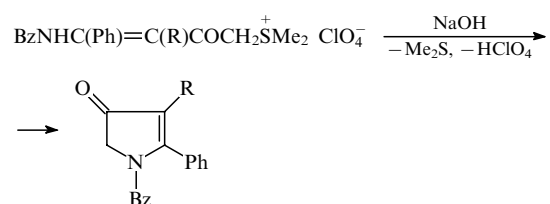
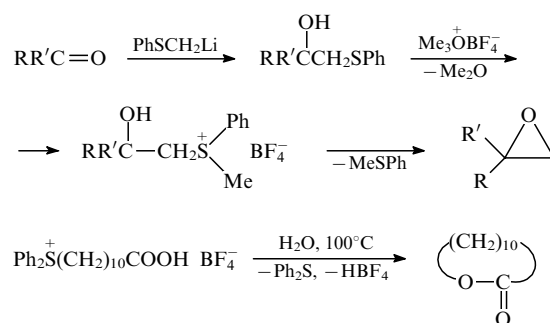
Превращение сульфидной функции в сульфониевую и удаление последней используется как метод введения двойной углерод-углеродной связи, например, в случае превращения насыщенных кетонов в α,β -ненасыщенные.^{66–68}



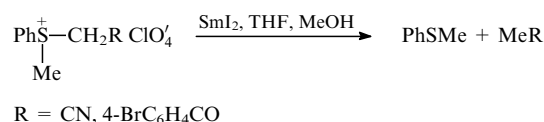
Одним из методов защиты карбоксильной группы является превращение ее в алкилтиометилэфирную $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{SR}$, которая является стабильной к действию слабых щелочей и восстановителей, что часто используется в пептидном и фосфатидном синтезах.⁶⁶ Для удаления алкилтиометильной группы ее сначала превращают в сульфониевую группу действием иодистого метила, а затем расщепляют слабым раствором щелочи. Относительно широкое распространение в органическом синтезе получило внутримолекулярное вытеснение сульфониевой группы другими нуклеофильными группами с образованием циклических продуктов. Так, например, разработан метод специфического расщепления пептидов по метиониновым звеньям, включающий внутримолекулярное вытеснение сульфониевой группы атомом кислорода соседней амидной группы.⁶⁶



Внутримолекулярное вытеснение сульфониевой группы используется также в синтезе оксиранов,² лактонов⁶⁸ и других гетероциклических соединений.⁶⁹



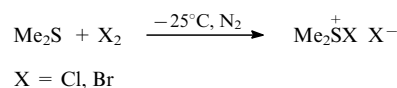
Восстановление сульфониевой группы дииодидом самария в тетрагидрофуране при 20°C в присутствии 2 экв MeOH приводит к образованию соответствующих углеводородов и сульфидов с количественным выходом.⁷⁰



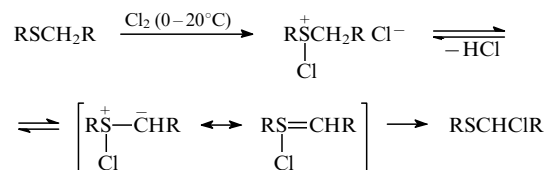
2. Галогенсульфониевые соли

а. Методы генерирования галогенсульфониевых солей

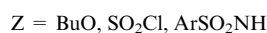
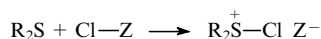
Генерирование из сульфидов. Взаимодействие сульфидов с галогенами является одним из наиболее распространенных методов генерирования галогенсульфониевых солей. Реакцию проводят при низких температурах (–50 ÷ –25°C) в среде безводных инертных растворителей (CCl₄, CH₂Cl₂, CHCl₃ и др).^{28, 71, 72}



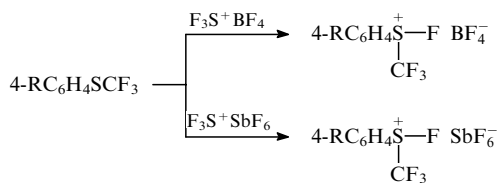
Полученные растворы галогенсульфониевых солей можно хранить в темноте без доступа влаги в течение нескольких недель. При более высоких температурах (0 ÷ 20°C) галогенирование алкилсульфидов галогенами приводит к образованию α -галогеналкилсульфидов,^{2, 73} а галогенсульфониевые соли являются промежуточными в этом процессе.



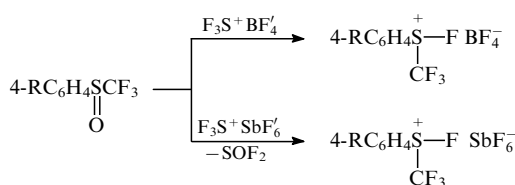
Кроме галогенов, в качестве галогенирующих агентов используют также *трет*-бутилгипохлорит,^{74–78} хлористый сульфур,⁷⁹ *N*-хлорамиды сульфокислот.^{76, 80, 81}



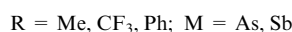
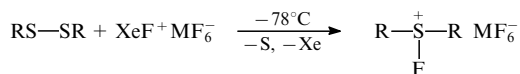
При действии комплексов $F_3S^+BF_4^-$ и $F_3S^+SbF_6^-$ на трифторметиларилсульфиды образуются фтор(трифторметил)арилсульфониевые соли.⁸²



Генерирование из сульфоксидов. Фтор(трифторметил)арилсульфониевые соли образуются также при действии комплексов $F_3S^+BF_4^-$ и $F_3S^+SbF_6^-$ на трифторметиларилсульфоксиды.⁸²



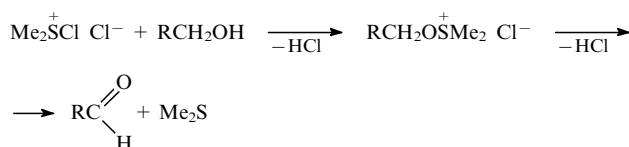
Генерирование из дисульфидов. Отмечается,⁸³ что при взаимодействии дисульфидов с комплексами $FXe^+MF_6^-$ ($M = As, Sb$) происходит расщепление связей $S-S$ и $C-S$ с образованием фторсульфониевых солей.



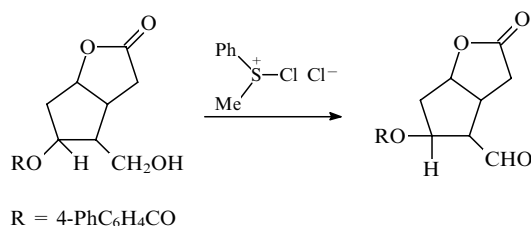
При взаимодействии комплекса $FXe^+SbF_6^-$ с сероводородом при $-78^\circ C$ образуется фторсульфониевая соль $H_2S^+F SbF_6^-$ (см.⁸³).

6. Применение галогенсульфониевых солей в органическом синтезе

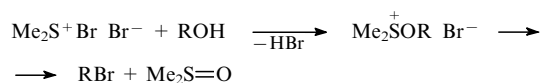
Окисление спиртов. Диметилхлорсульфонийхлорид широко используется в органическом синтезе в качестве мягкого окислителя первичных и вторичных спиртов до карбонильных соединений.²⁸



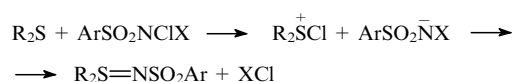
Метилфенилхлорсульфонийхлорид используется в качестве мягкого окислителя для превращения гидроксилатов в альдегидолактоны.²⁸



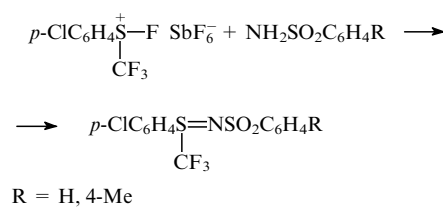
Получение алкилбромидов. Для замены OH -группы в спирте на бром широко применяют диметилбросульфоний-бромид.²⁸ С этой целью последний нагревают с избытком спирта в течение 4–5 ч при $80^\circ C$. Реакция протекает с обращением конфигурации.



Синтез сульфимидов (сульфилиминов). N -арилсульфонилсульфимиды^{80, 81, 84–89} получают реакцией сульфимидов с N -хлорамидами сульфокислот через промежуточное образование хлорсульфониевого катиона R_2S^+Cl и сульфонамид-аниона $ArSO_2N^-X$ ($X = H, Cl$).



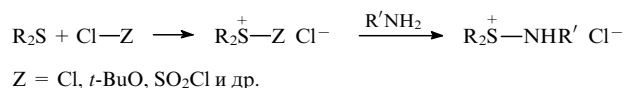
Фтор(трифторметил)арилсульфониевые соли при взаимодействии с амидами сульфокислот относительно легко образуют N -арилсульфимиды.^{26, 90}



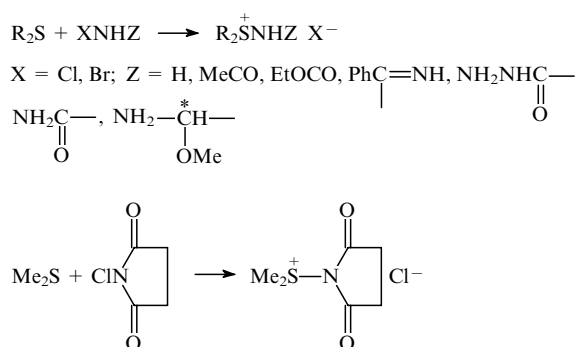
3. Аминосульфониевые соли

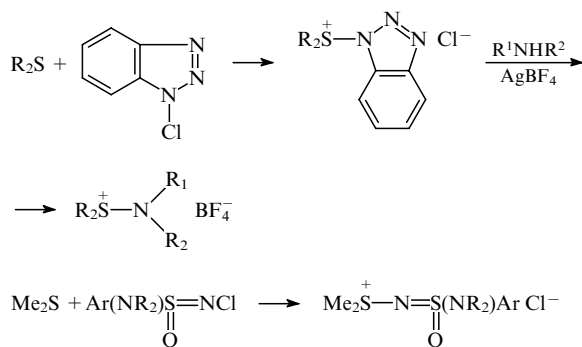
а. Методы генерирования аминсульфониевых солей

Генерирование из сульфидов. Разработано несколько вариантов генерирования аминсульфониевых солей из сульфидов. По одному из них сульфиды действием галогенирующих агентов превращают в сульфониевые соли, взаимодействие которых с аминами приводит к аминсульфониевым солям.^{80, 91–98}

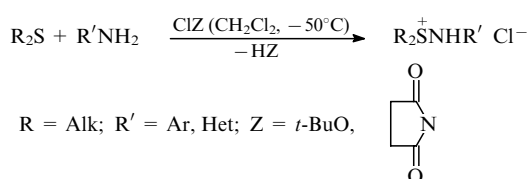


Другой метод базируется на реакции сульфидов с N -галогенсоединениями, такими как N -хлорамин,⁹⁹ N -бром-ацетамид,¹⁰⁰ N -хлоруретан,^{100, 101} N -хлорамидины,¹⁰² N -хлоргуанидины,¹⁰² N -хлормочевина и ее производные,^{103, 104} N -хлорсукцинимид,²⁸ N -хлорбензотриазин,¹⁰⁵ N -хлорамиды иминосульфокислот.¹⁰⁶

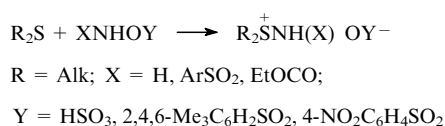




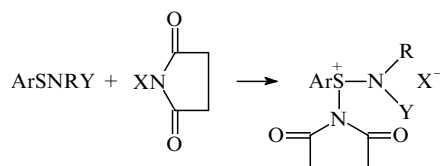
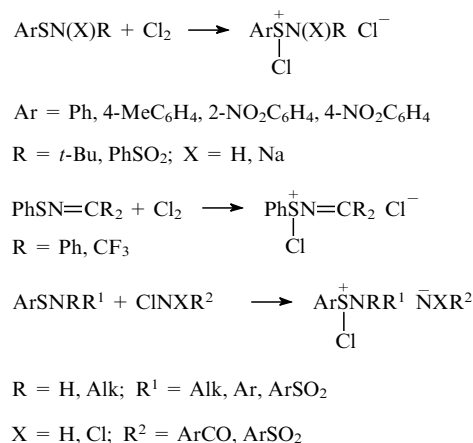
Одной из модификаций этих двух вариантов генерирования аминсульфониевых солей является галогенирование сульфидов в присутствии аминов такими галогенирующими агентами, как *N*-хлорсукцинимид^{107, 108} и *трет*-бутилгипохлорит.¹⁰⁹



Третий метод генерирования аминсульфониевых солей из сульфидов заключается во взаимодействии последних с некоторыми производными гидросилимина, например с гидросилиаминосерной кислотой⁸⁰ и *N*-арилсульфонил-*O*-*n*-нитрофенилсульфонил-,⁸⁰ *N*-этоксикарбонил-*O*-*n*-нитрофенилсульфонил-,⁸⁰ *O*-метилсульфонил-,¹¹⁰ (+)-(α-бромкамфор-*O*-сульфонил)гидросилиминами.¹¹¹

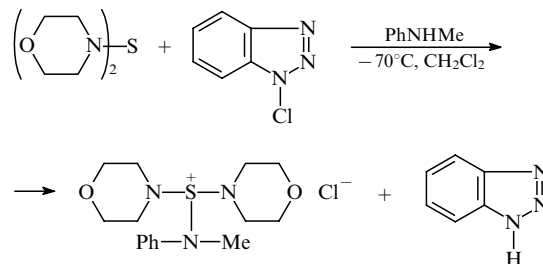


Генерирование из сульфенамидов. Отмечалось образование аминсульфониевых солей в качестве интермедиатов в реакциях сульфенамидов с хлором,^{112–116} *N*-хлор- и *N*-дихлорамидами,^{117–119} *N*-галогенсукцинимидами,^{120, 121} *N*-хлорбензотриазин¹²² и другими галогенирующими агентами.

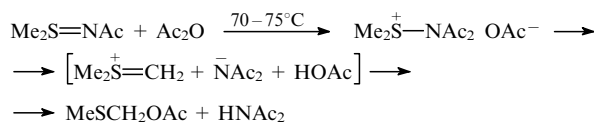


Ar = Ph, 2-NO₂C₆H₄

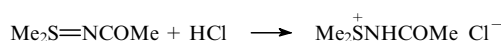
R = Me, PhSO₂; Y = Me, Na; X = Cl, Br



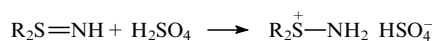
Генерирование из сульфимидов. *N*-Ацил-*S,S*-диметилсульфимиды при нагревании в уксусном ангидриде вступают в реакцию Пуммерера, которая протекает через промежуточную стадию генерирования аминсульфониевых солей.¹²³



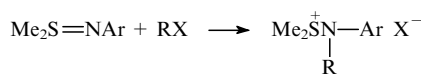
N-Ацетил-*S,S*-диметилсульфимид превращается в аминсульфониевую соль при взаимодействии с газообразным хлористым водородом.¹²⁴



Не замещенные по атому азота сульфимиды дают аминсульфониевые соли при взаимодействии с сильными минеральными кислотами, например с серной кислотой.¹²⁵



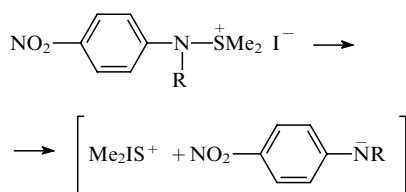
Неустойчивые аминсульфониевые соли получены при взаимодействии *N*-арилсульфимидов с алкилирующими или ацилирующими агентами.^{80, 81, 126}



R = Me, X = Cl; R = EtOCO, X = Cl;

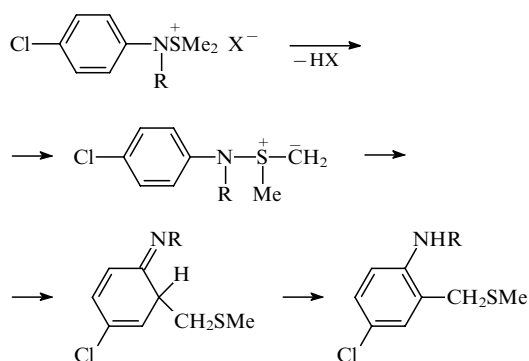
R = MeCO, X = MeOCO; Ar = *p*-NO₂C₆H₄, *p*-ClC₆H₄

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



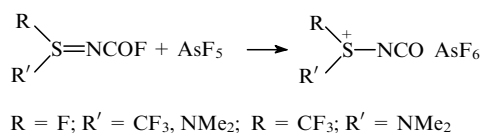
В случае слабых электроноакцепторных или электронодонорных заместителей анион X^- отрывает протон от MeS -группы, давая промежуточный илид. Илид затем претерпевает внутримолекулярную сигматропную перегруппировку, приводящую к нестабильным производным циклогексадиена, которые превращаются в более стабильные производные бензола.

Замена одной метильной группы у атома серы на этильную или пропильную не меняет направления отрыва протона — он отрывается по-прежнему от Me -группы, а при замене на бензильную группу — только от последней, что коррелирует со снижением кислотности в ряду $\text{PhCH}_2\text{S} > \text{MeS} > \text{AlkCH}_2\text{S}$.



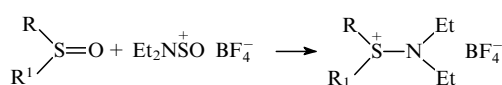
N-Арилсульфонилсульфимиды дают аминсульфониевые соли только при взаимодействии с высокоактивными ацилирующими и алкилирующими агентами, такими как оксониевые соли,^{80,81} метиловый эфир фторсульфоновой кислоты,¹²⁷ комплексы хлорангидридов карбоновых кислот с SbCl_5 (см.¹²⁷). Образующиеся в этом случае аминсульфониевые соли являются относительно устойчивыми и подвергаются дальнейшим превращениям лишь под действием минеральных и органических оснований (схема 8).

Показано,¹²⁸ что реакция фторкарбонилсульфимида с пятифтористым мышьяком протекает с отрывом фтор-аниона с образованием аминсульфониевой соли.

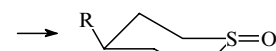
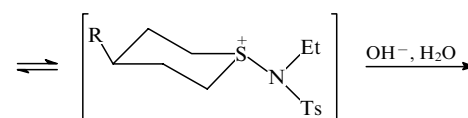
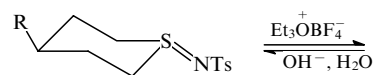
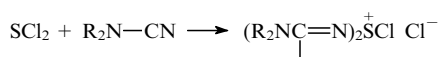


Другие методы генерирования. Среди других методов следует упомянуть

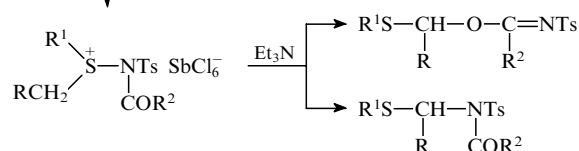
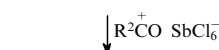
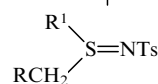
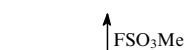
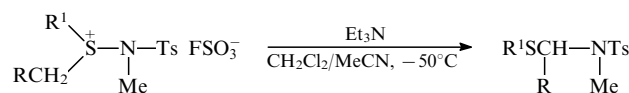
— взаимодействие сульфоксидов с солями *N*-сульфинилдиалкилиммония¹²⁹



— реакция двуххлористой серы с диалкилцианамидом¹³⁰



$\text{R} = t\text{-Bu}$

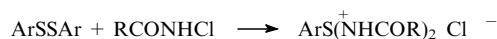


$\text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Et}$

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

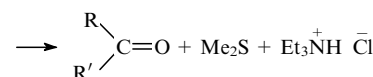
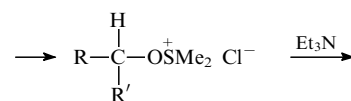
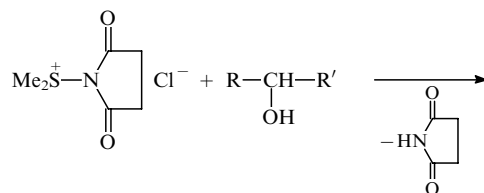
$\text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Ph}; \text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{Et}, \text{R}^2 = \text{Me}$

— взаимодействие дисульфидов с *N*-хлорамидами карбоновых кислот.¹³¹

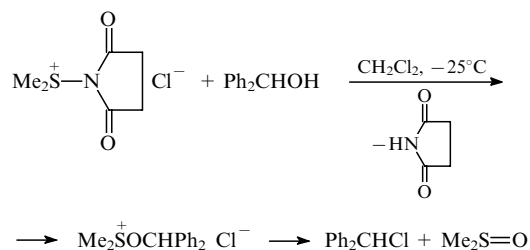


6. Применение аминсульфониевых солей в органическом синтезе

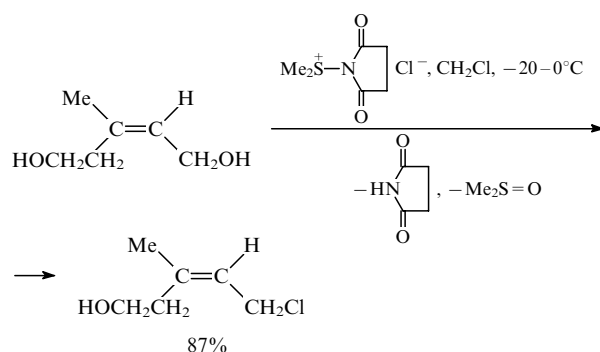
Диметил-*N*-сукцинилсульфонийхлорид (реагент Кори–Кима) нашел широкое применение в органическом синтезе как мягкий окислитель спиртов,²⁸ который в этом качестве превосходит диметилхлорсульфонийхлорид.



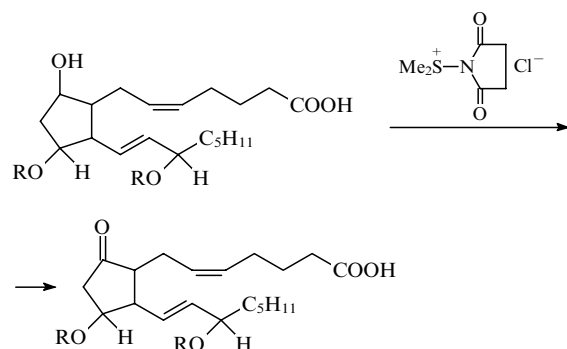
Как окислитель реагент Кори–Кима обладает большой избирательной способностью. Так, например, в отличие от первичных и вторичных алифатических спиртов, аллиловые и бензильные спирты не окисляются под действием этого реагента, а превращаются в соответствующие хлориды. При этом в случае бензгидрола выход бензгидрохлорида достигает 95%.²⁸



В тех же условиях циклогекс-1-ен-3-ол превращается в 3-хлорциклогексен с выходом выше 95%. Наглядным примером избирательности реагента Кори–Кима может служить также превращение *Z*-3-метилпент-2-ен-1,5-диола в аллильный монохлорид с выходом 87%.²⁸



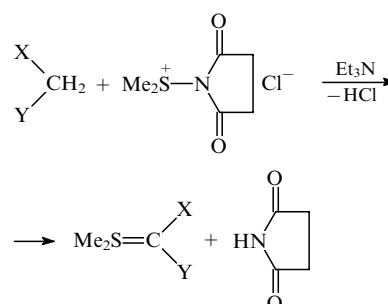
Реагент Кори–Кима используется также в улучшенном синтезе простагландинов для превращения гидроксильной группы в кетонную с выходом более 90%.²⁸



Генерирование илидов серы. В присутствии оснований диалкиламиносульфониевые соли могут претерпевать C-депротонирование с образованием аминосульфонилидов, что также используется в органическом синтезе. Так, например, превращение диалкиламиносульфониевых солей в аминосульфонилиды с последующей перегруппировкой последних применяется в ортоалкилировании анилинов¹³² и в синтезе индолов (схема 9).¹³³

Следует отметить, что в случае аминосульфониловых солей, содержащих атом водорода у атома азота, образование илидов серы может сопровождаться побочной реакцией — образованием сульфимидов. Перегруппировка аминосульфониловых солей в присутствии оснований, в результате которой образуются сульфиды,¹³⁴ также протекает через

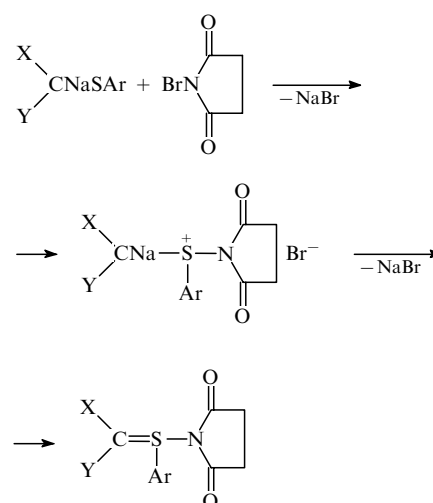
стадию генерирования сульфонилидов. Образование илидов серы наблюдалось также при взаимодействии реагентов Кори–Кима с СН-кислотами в присутствии триэтиламина.¹³⁵



X = Br, Ac, CN;

Y = Br, Ac, CO₂Et, CO₂Me, Ph

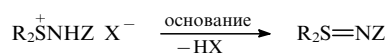
Как полагают авторы¹³⁶, взаимодействие натриевых солей арилтио-СН-кислот с *N*-бромсукцинимидом, в результате которого образуются устойчивые *S*-арил-*S*-сукцинимидосульфониимиды, протекает через стадию образования аминосульфониловых солей.



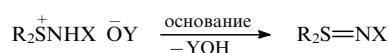
X = MeCO, Y = EtOCO, Ar = 2-NO₂C₆H₄;

X = PhSO₂, Y = Ph, Ar = 4-NO₂C₆H₄

Синтез сульфимидов. *N*-Депротонирование аминосульфониловых солей, содержащих атом водорода у атома азота, является одним из наиболее распространенных методов синтеза сульфимидов.^{80,81} В качестве депротонирующих агентов используют как органические, так и минеральные основания (Et₃N, NaOH и др.).



R = Alk, Ar, Het, X = Cl, Br; Z = H, MeCO, EtOCO и др.

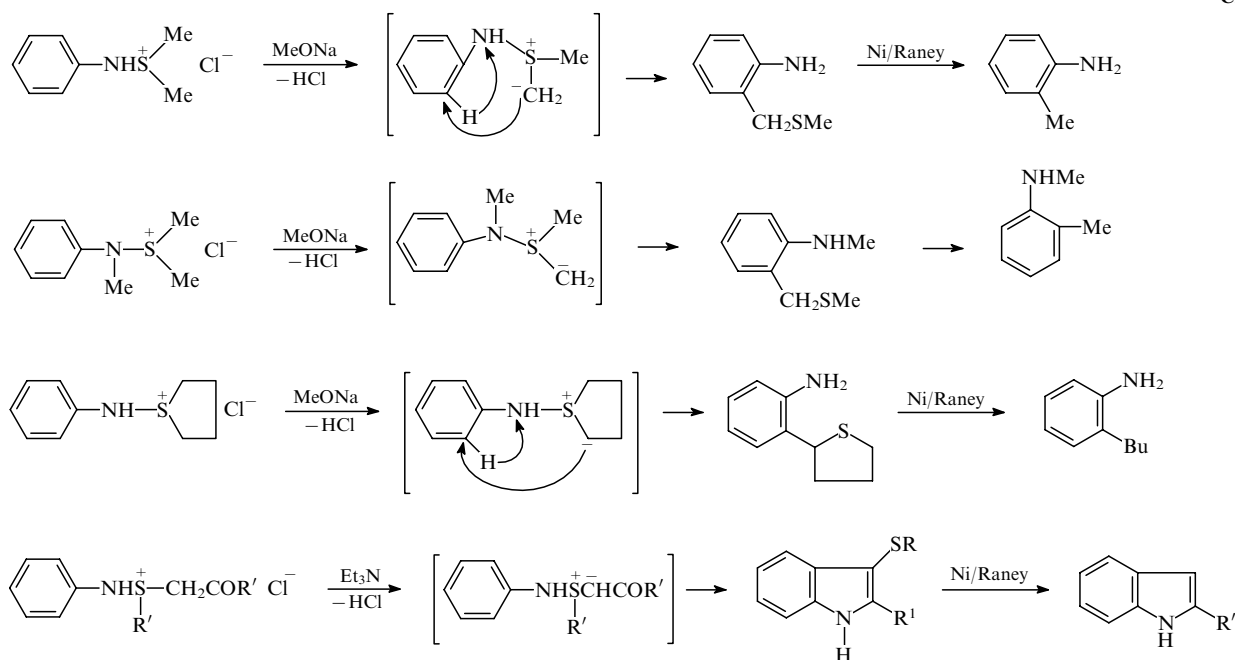


R = Alk, Ar; X = H, ArSO₂, EtOCO;

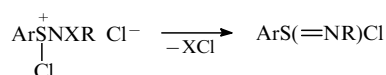
Y = HSO₃, 4-NO₂C₆H₄SO₂, 2,4,6-Me₃C₆H₂SO₂

Синтез производных иминосульфиновых кислот. Аминосульфониловые соли, образующиеся при хлорировании *N*-замещенных сульфенамидов¹¹² или их натриевых со-

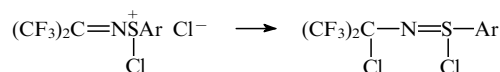
Схема 9



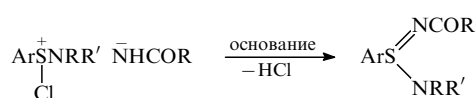
лей,¹¹³ легко превращаются в хлорангидриды иминосульфиновых кислот в результате отщепления HCl или NaCl.



R = *t*-Bu, PhSO₂, ArCO; X = Na, H



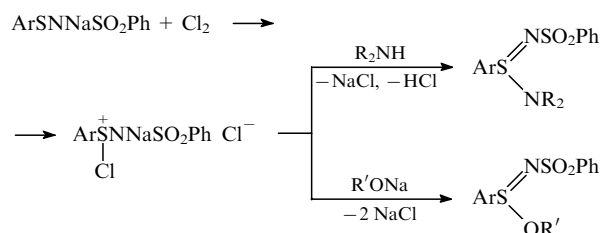
Дегидрохлорирование аминосульфониновых солей, образующихся при взаимодействии *N*-хлорамидов с сульфенамидами¹¹⁹ и дисульфидами,¹³¹ приводит к амидам иминосульфиновых кислот.



R = H, Alk; R' = Alk, Ar, RCO



Не исключено, что хлорирование натриевых солей *N*-арилсульфониларенсульфенамидов в присутствии различных нуклеофилов, в результате которого образуются амиды¹³⁷ и эфиры^{138, 139} иминосульфиновых кислот, также



Ar = 2-NO₂C₆H₄, 4-NO₂C₆H₄

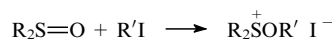
R = Et, Bu, C₅H₁₁; R' = Me, Et, Pr, *i*-Bu, *n*-Bu

протекает через стадию образования аминосульфониновых солей.

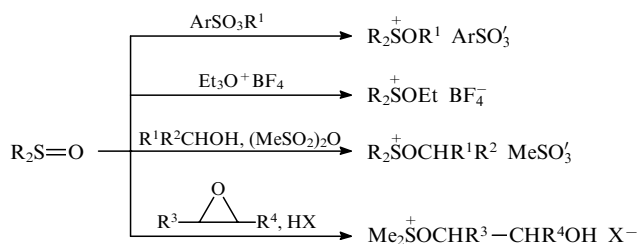
4. Алкокси-, арокси- и ацилоксисульфониновые соли

а. Методы генерирования алкокси-, арокси- и ацилоксисульфониновых солей

Генерирование из сульфоксидов. Наиболее распространенным методом генерирования алкоксисульфониновых солей является взаимодействие сульфоксидов с алкилгалогенидами.^{1, 2}



В качестве других алкилирующих агентов используют также алкиловые эфиры сульфокислот,²⁸ тетрафторборат триэтилоксония,² спирты (в присутствии ангидрида метансульфоновой кислоты),² эпоксы (в присутствии сильных кислот).²

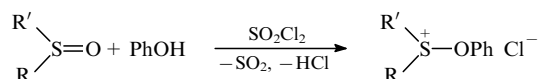


R = Alk, R¹ = Alk, Ar = 4-MeC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄;

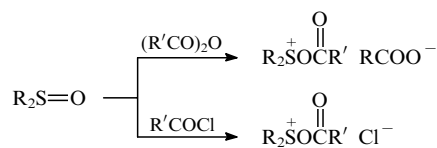
R² = Alk; R³ = H, Alk, Ph; R⁴ = H, Alk;

X = 2,4,6-(NO₂)₃C₆H₂SO₃

Описано¹⁴⁰ получение фенилоксисульфониновой соли взаимодействием сульфоксидов с фенолом в присутствии хлористого сульфурла.

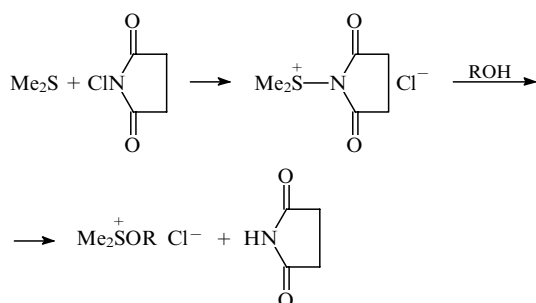
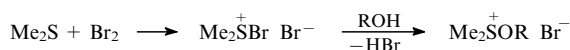


Взаимодействие сульфоксидов с ангидридами^{2,141,142} или галогенангидридами²⁸ карбоновых кислот приводит к образованию ацилоксисульфониевых солей.

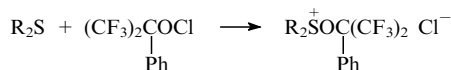


R = Me, Ph, CH₂=CH и др.; R' = Me, CF₃

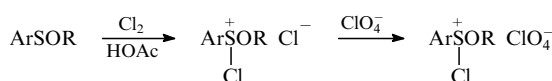
Генерирование из сульфидов. Разработано два альтернативных метода генерирования алкоксисульфониевых солей из сульфидов. По первому из них сульфид превращают в галоген- или в аминосульфониевые соли, которые подвергаются дальнейшей обработке спиртами.²⁸



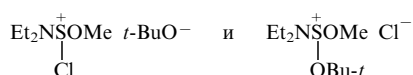
Второй метод заключается во взаимодействии сульфидов с алкилгипохлоритами.¹⁰⁵



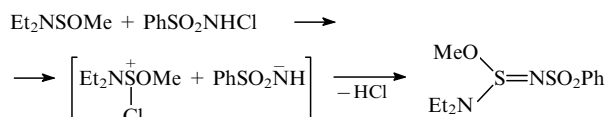
Генерирование из эфиров сульфеновых и сульфиновых кислот. Алкоксисульфониевые соли образуются при взаимодействии алкиловых эфиров сульфеновых кислот с хлором в уксусной кислоте.²



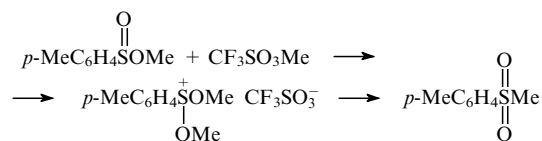
Отмечается,^{143,144} что окисление *O*-метил-*N,N*-диметиламиносульфенатов *tert*-бутилгипохлоритом до аминосульфенатов протекает через стадию образования алкоксисульфониевых солей.



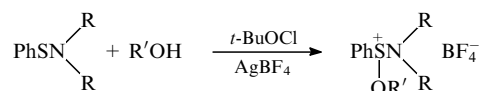
Очевидно, что и окислительное иминирование этих соединений натрийхлорамидами сульфокислот¹⁴⁵ также протекает через стадию генерирования алкоксисульфониевых солей.



Предполагают¹⁴⁶ образование диметоксисульфониевой соли в реакции алкилирования метил-*n*-толуолсульфината метиловым эфиром трифторметансульфокислоты.



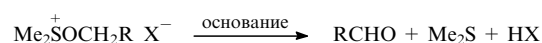
Генерирование из сульфенамидов. Показано,¹⁴⁷ что *N,N*-диалкиларенсульфенамиды реагируют с *tert*-бутилгипохлоритом в присутствии спиртов и AgBF₄ с образованием алкоксиарилдиалкиламиносульфониевых солей.



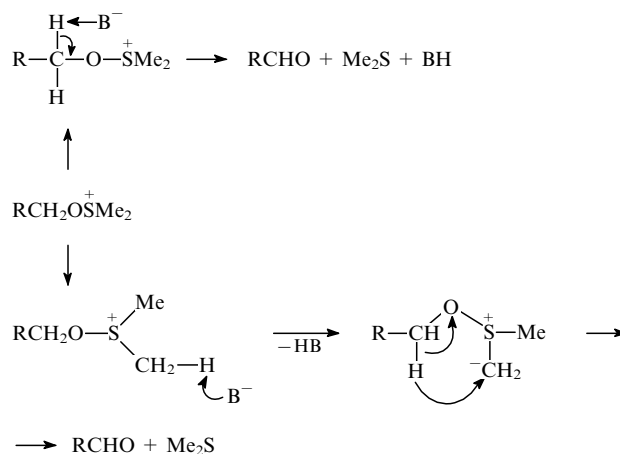
R = Me, (CH₂)₅, (CH₂)₂O(CH₂)₂; R' = Me, Et, *i*-Pr, *i*-C₆H₁₁

б. Применение алкоксисульфониевых солей в органическом синтезе

Синтез карбонильных соединений. Алкоксисульфониевые соли при обработке основаниями расщепляются, давая карбонильные соединения с относительно высокими выходами.



Это расщепление может протекать по двум направлениям.



На основе этой реакции разработан целый ряд удобных методов превращения первичных и вторичных спиртов, а также алкилгалогенидов и тозилатов в карбонильные соединения. Как правило, в этих методах используют алкоксисульфониевые соли на основе ДМСО, что очевидно связано с наибольшей их доступностью. Преимущество этих методов синтеза карбонильных соединений состоит не только в высоких выходах целевых продуктов, но и в том, что исключается переокисление альдегидной группы в карбоксильную, при этом не затрагиваются и другие легко окисляемые фрагменты, такие как C=C и C-S-C.

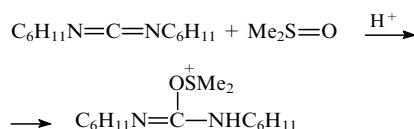
В зависимости от способа генерирования алкоксисульфониевых солей все эти методы могут быть разделены на несколько групп. К первой группе относятся методы, в которых алкоксисульфониевая соль образуется в результате

взаимодействия спирта с алкоксисульфониевой солью, генерируемой взаимодействием ДМСО с присутствующей в реакционной среде электрофильной частицей E^+ (см.²).



При этом необходимо, чтобы электрофильная частица реагировала с ДМСО быстрее, чем со спиртом, а группа ОЕ была бы легко уходящей. В качестве электрофильных реагентов наиболее часто используют дициклогексилкарбодиимид (ДЦК) в сочетании с источниками протонов, например, фторацетатом пиридиния, уксусным ангидридом, трифторуксусным ангидридом, ангидридом метансульфокислоты. В случае применения последних двух соединений спирт вводят в реакционную среду после реакции диметилсульфоксида с электрофилом. Окисление спиртов системой ДМСО—ДЦК включает три стадии:

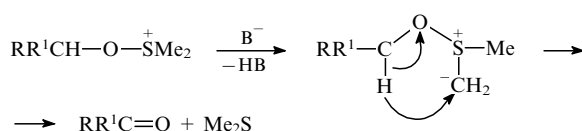
— активация ДМСО электрофилом с образованием первичной алкоксисульфониевой соли;



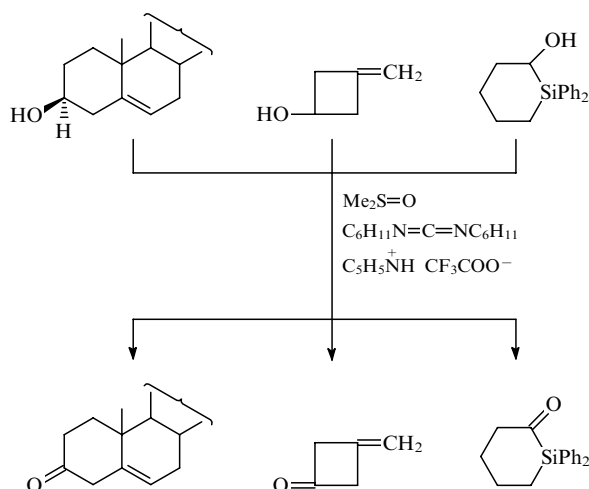
— взаимодействие алкоксисульфониевой соли со спиртом с образованием вторичной алкоксисульфониевой соли;



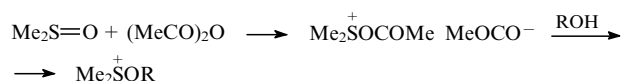
— разложение вторичной алкоксисульфониевой соли.



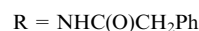
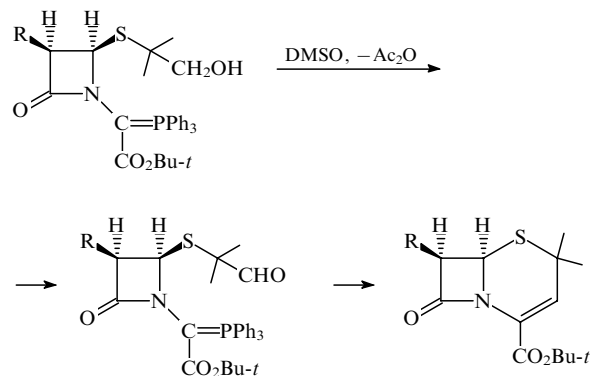
С использованием системы ДМСО—ДЦК осуществлено окисление холестерина, 3-метилциклобутанола и 1,1-дифенилсилилциклогексан-2-ола до соответствующих кетонов.²



В системе ДМСО— $(MeCO)_2O$ образующаяся ацилсульфониевая соль в результате взаимодействия со спиртом превращается в алкоксисульфониевую соль.²

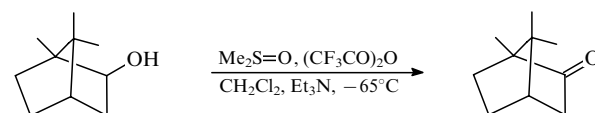
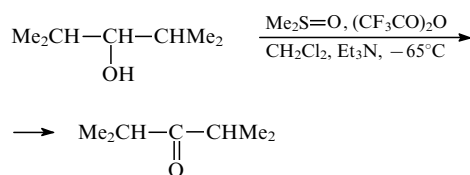


Эта система используется также при окислении углеводов, пространственно-затрудненных спиртов, а также спиртов с легко окисляемыми функциональными группами, такими как сульфидная и фосфорная. Так, например, превращение фосфорана, содержащего β -лактадную группировку, в бициклический продукт протекает в результате реакции Виттига с участием альдегидной группы, образующейся при окислении спиртовой группы системой ДМСО— $(MeCO)_2O$, без изменения фосфорановой и сульфидной функций.



К недостаткам этой системы следует отнести образование побочных продуктов — ацетатов и метилиометилвых эфиров.

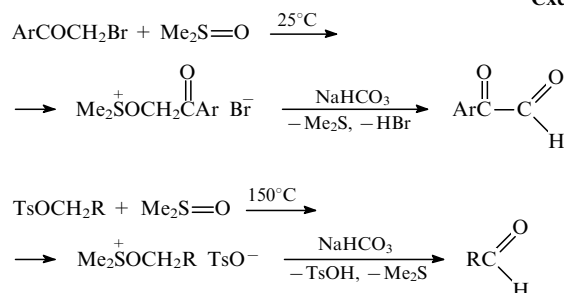
Из других методов следует отметить использование системы ДМСО—ангидрид метансульфоновой кислоты в ДМФА при окислении тестостерона в адрист-4-ен-2,17-дион и системы ДМСО—трифторуксусный ангидрид в CH_2Cl_2 .¹⁴⁸ Последний метод нашел применение при окислении стерически экранированных спиртов. Так, например, в присутствии этой системы 2,4-диметилпентан-3-ол и изоборнеол превращаются в диизопропилкетон и камфору с выходами 86 и 93% соответственно.¹⁴⁹



Ко второй группе методов синтеза карбонильных соединений на основе алкоксисульфониевых солей относятся методы, в которых генерирование алкоксисульфониевых солей осуществляется взаимодействием ДМСО с галогенпроизводными или тозилатами в присутствии $NaHCO_3$ или коллидина, которые не только разлагают промежуточную алкоксисульфониевую соль, но и нейтрализуют побочные кислые продукты (схема 10).²

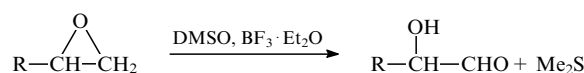
Эти методы особенно пригодны в случае галогенпроизводных и тозилатов, склонных к реакциям S_N2 -замещения (α -галогенированные сложные эфиры и кислоты, фенол- и бензилгалогениды, первичные алкилиодиды), сульфаты. Следует, однако, отметить, что при использовании вторич-

Схема 10

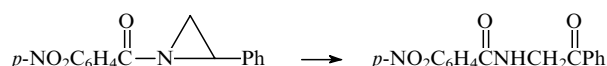


ных галогенпроизводных и тозилатов выходы карбонильных соединений невысоки из-за конкурирующих реакций элиминирования.

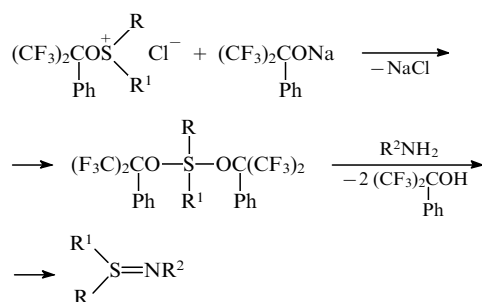
Третью группу составляют методы, в которых промежуточные алкоксисульфониевые соли являются продуктом взаимодействия ДМСО с трехчленными гетероцическими соединениями в присутствии кислых катализаторов. Так, например, при взаимодействии ДМСО с эпоксидами в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ образуются α -гидроксильные альдегиды.



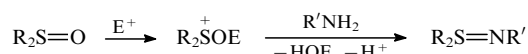
N-Ацилазиридины при нагревании в ДМСО при 115–120°C раскрывают цикл и превращаются в *N*-замещенные оксамиды.



Синтез сульфимидов. Разработано несколько методов получения сульфимидов на основе алкоксисульфониевых солей. Один из них заключается в превращении алкоксисульфониевых солей под действием алкоголятов в сульфураны, которые при взаимодействии с аминами образуют сульфимиды.¹⁰⁵

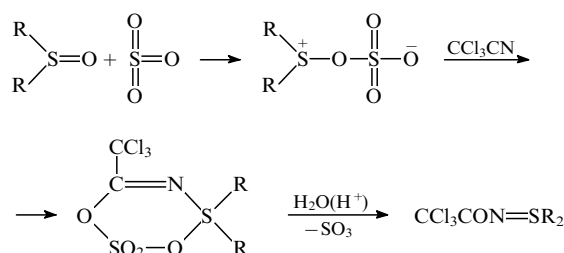


Другой метод основан на взаимодействии алкоксисульфониевых солей, генерируемых из сульфоксидов и активных электрофилов E^+ , с *N*-нуклеофилами.^{80, 81}

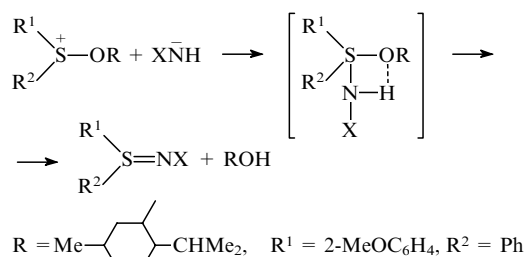


В качестве активирующих электрофилов применяют P_2O_5 , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, SO_3 , H_2SO_4 и BF_3 (см.^{80, 81}). В качестве *N*-нуклеофилов используют амины и амиды сульфо- и карбоновых кислот. Сульфониевые соли, образующиеся в реакции сульфоксидов с SO_3 , реагируют также с нитрилами с образованием сульфимидов.¹⁴⁹ Предполагаемый механизм реак-

ции включает атаку электронодефицитного атома углерода нитрильной группы на один из атомов кислорода сульфониевой соли, что имеет место только в случае нитрилов, содержащих сильные электроакцепторные группы.

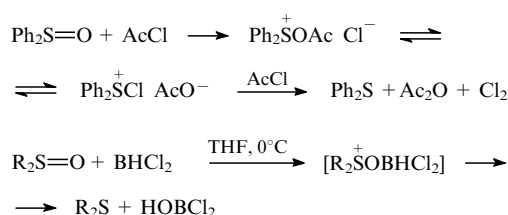


Описано¹⁵⁰ получение сульфимидов реакцией натрий-амидов сульфо- и карбоновых кислот с алкоксисульфониевыми солями. По мнению авторов, реакция является стереоспецифичной и протекает с сохранением конфигурации у атома серы, что обусловлено образованием промежуточного четырехчленного циклического соединения, стабилизированного внутримолекулярной водородной связью.



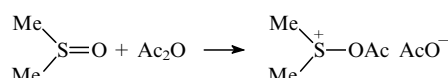
$\text{X} = \text{ArSO}_2, \text{CH}_2\text{ClCO}, \text{CHCl}_2\text{CO}, \text{CF}_3\text{CO}$

Синтез сульфидов. Разработано несколько методов синтеза сульфидов из сульфоксидов, включающих промежуточную стадию генерирования алкокси- или ацилокси-сульфониевых солей. Один из них сводится к восстановлению сульфоксидов избытком ацетилхлорида¹⁵¹ и дихлорбораном.¹⁵²

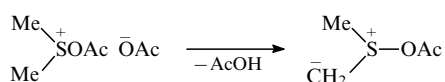


Однако этот метод не нашел широкого применения, так как были разработаны более эффективные и удобные пути восстановления сульфоксидов до сульфидов. Часто используются реакции образования сульфидов, отличающихся по структуре от тех, которые использовались для синтеза сульфоксидов. Одна из них основана на перегруппировке Пуммера, которая протекает при нагревании сульфоксидов в уксусном ангидриде.^{2, 153} Механизм этой перегруппировки включает следующие стадии:

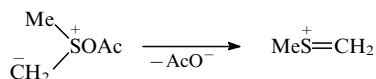
— образование ацилоксисульфониевой соли;



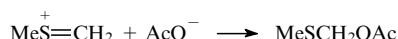
— превращение ацилоксисульфониевой соли в илид;



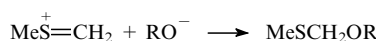
— образование сульфониевого катиона;



— взаимодействие сульфониевого катиона с ацетат-анионом.

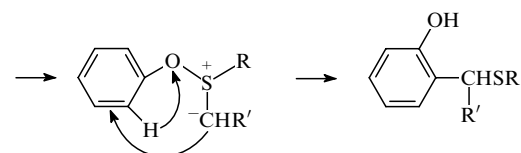
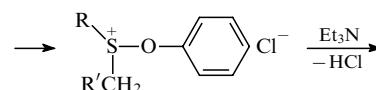
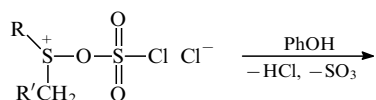
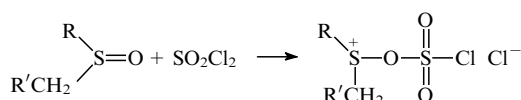


Присутствие в реакционной смеси алколят-анионов приводит к образованию метилтиометилового эфира, или алкоксиметил(метил)сульфида, что позволяет объяснить образование этого соединения в качестве побочного продукта при окислении спиртов системой ДМСО — (MeCO)₂O.

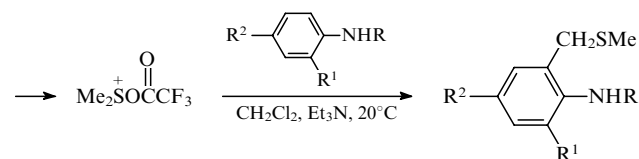


Региоселективность перегруппировки Пуммерера, наблюдаемая для несимметричных сульфоксидов, может быть предсказана на основании сравнения относительной кислотности двух α-протонов в ацилоксисульфониевой соли. С учетом легкости превращения сульфидов в сульфоксиды перегруппировка Пуммерера является очень важным методом превращения одних сульфидов в другие.

Другие методы превращения сульфоксидов в сульфиды базируются на внутримолекулярной перегруппировке арил-оксисульфониевых солей, протекающей через стадию генерирования илидов.¹⁴⁰ Конечным результатом такой 2,3-сигматропной перегруппировки является введение алкилтиометиленовой группы в орто-положение фенолов.



Аналогичным путем вводят алкилтиометиленовую группу в орто-положение ароматических аминов.¹⁴¹

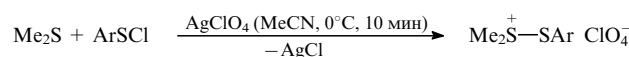


R = H, Me, Ph; R¹ = H, MeO; R² = H, Me, MeO

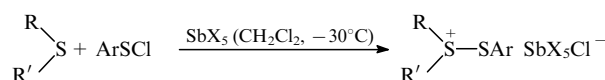
5. Алкил(арил)тиосульфониевые и алкил(арил)(бисалкил(арил))тиосульфониевые соли

а. Методы генерирования

Генерирование из сульфидов. Диалкилсульфиды и некоторые диарилсульфиды относительно легко реагируют с арилсульфенилхлоридами в присутствии перхлората серебра¹⁵⁴ или кислот Льюиса¹⁵⁵ с образованием диалкиларилтиосульфониевых солей.



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄

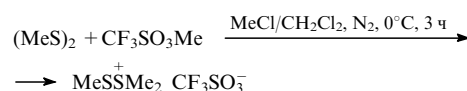


R = R' = Me, Ph; R = Me, R' = 4-ClC₆H₄; X = Cl, F

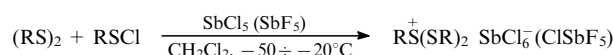
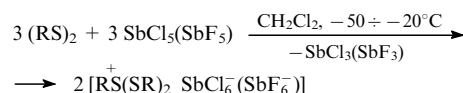
Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2,4,6-Me₃C₆H₂, 4-CF₃C₆H₄

Некоторые из этих солей являются относительно устойчивыми и могут быть выделены в кристаллическом состоянии и проанализированы с помощью спектроскопии ПМР и ЯМР.^{13С}¹⁵⁵

Генерирование из дисульфидов. Алкил(бисалкил)тиосульфониевые соли были получены также взаимодействием диалкилдисульфидов с метиловым эфиром трифторметансульфокислоты.¹⁵⁶



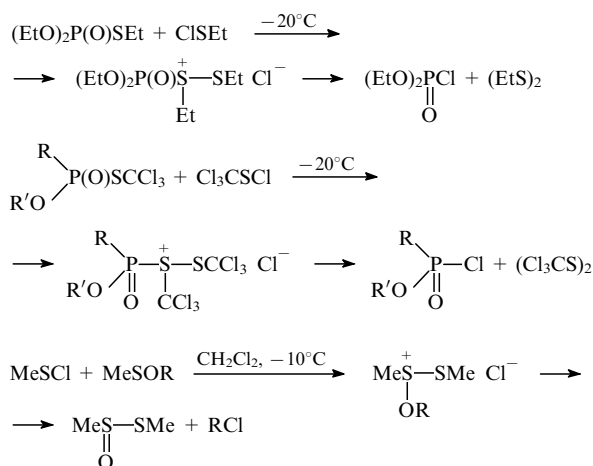
Взаимодействие диалкил-^{157, 158} и диарилдисульфидов^{159–161} с кислотами Льюиса (SbCl₅, SbF₅) или с сульфенилхлоридами приводит к образованию солей алкил(арил)(бисалкил(арил))тиосульфония.



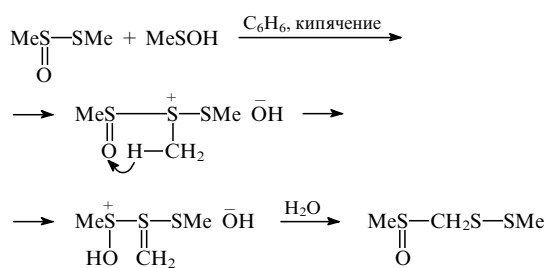
R = Me, Ph, 4-ClC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 2,4,6-Me₃C₆H₂

Полученные растворы солей сохраняются без изменения в течение нескольких часов при -50 ÷ -20°C. Постулируется образование интермедиатов аналогичного строения в процессе диспропорционирования дисульфидов в кислой среде.¹⁶²

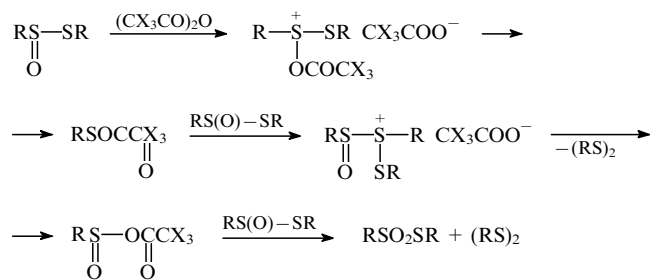
Другие методы генерирования. Образование алкилтиосульфониевых интермедиатов наблюдалось в реакциях алкилсульфенилхлоридов с тиолфосфатами¹⁶³ и сульфенатами.²



Предполагают,¹⁶⁴ что в случае термической диссоциации тиолсульфинатов при отсутствии перехватывающих реагентов образующиеся сульфеновые кислоты могут реагировать с тиолсульфинатами с образованием сульфинилтиосульфоновых интермедиатов, которые в результате перегруппировки Пуммерера превращаются в α -алкилсульфинилдисульфиды.



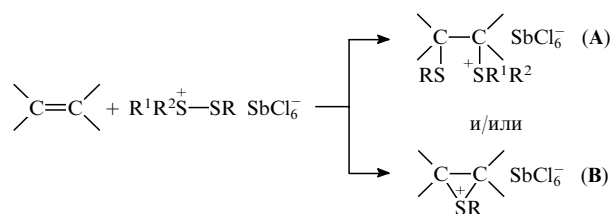
Вероятный механизм перегруппировки тиолсульфинатов под действием ангидридов трихлор- и трифторуксусных кислот, описанный в литературе,¹⁶⁵ также включает генерирование тиосульфоновых интермедиатов.



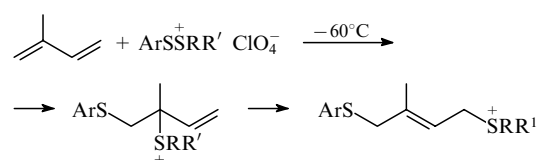
R = Me, PhCH₂; X = Cl, F

б. Применение алкил(арил)тиосульфоновых и алкил(арил)(бисалкил(арил))тиосульфоновых солей в органическом синтезе

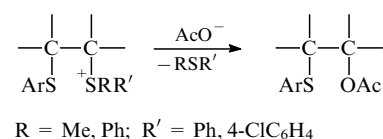
Отмечается,^{155, 157, 158, 166} что алкил(арил)тиосульфоновые соли являются эффективными реагентами-переносчиками группы RS⁺ на двойную связь в Ad_E-реакциях с такими олефинами, как циклогексен, 1-метилциклогексен, тетраметилэтилен, циклооктен, стирол, изопрен и др. Эти реакции протекают относительно легко уже при $-10 \div -30^\circ\text{C}$ и в зависимости от природы алкена или реагента приводят к образованию β -алкил(арил)тиозамещенных сульфоновых солей (A)^{155, 157, 158, 166} и/или S-алкил(арил)эписульфоновых солей (B).^{155–158}



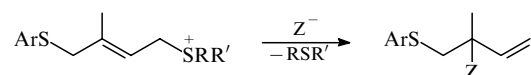
По данным авторов,¹⁵⁵ наиболее однозначно протекает взаимодействие алкенов с солями RR'S⁺–SAr SbCl₆[–] (R = R' = Me; Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2,4,6-Me₃C₆H₂, 4-CF₃C₆H₄, C₆F₅); RR'S⁺SAr SbCl₆[–] (R + R' = –(CH₂)₄–, Ar = 4-ClC₆H₄, 2,4,6-Me₃C₆H₂). В реакциях этих солей с циклогексеном, стиролом и изопреном наблюдалось образование только β -арилтиоалкилсульфоновых солей (A), легко выделяющихся в виде достаточно стабильных в твердом состоянии веществ. При этом соли, полученные из изопрена по данным спектров ПМР имеют строение 1,4-аддуктов, которые образуются в результате перегруппировки 1,2-аддуктов.



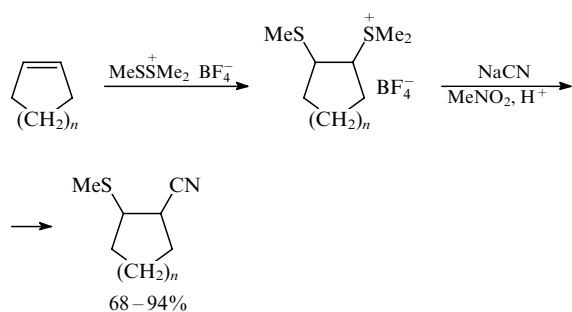
Образование эписульфоновой соли (B) наблюдалось в реакции (RR'S⁺–SC₆H₄Me-4)SbCl₆[–] (R = Me, R' = C₆H₄Cl-4) с циклогексеном, однако при замене метильной группы в S-арильном фрагменте исходной соли на CF₃ или Cl получается смесь солей (A) и (B) в соотношении 1:1. Это позволило авторам¹⁵⁵ сделать предположение о первичном образовании эписульфоновой соли (B), взаимодействие которой с имеющимся в реакционной среде сульфидом приводит к соли (A). При этом реакционная способность эписульфоновой соли (B) обусловлена характером заместителей в S-арильном фрагменте. По реакционной способности к нуклеофилам некоторые соли (A) близки к эписульфоновым солям (B). Так, реакция этих солей с ацетат-анионом приводит к соответствующим ацетокси-аддуктам.



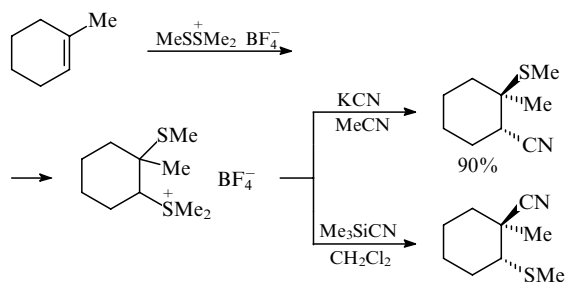
Своеобразно реагируют с ацетат-анионом и другими нуклеофилами соли типа (A) на основе изопрена. В этом случае реакция протекает исключительно по схеме S_N2 с образованием β -ацетоксисульфидов.



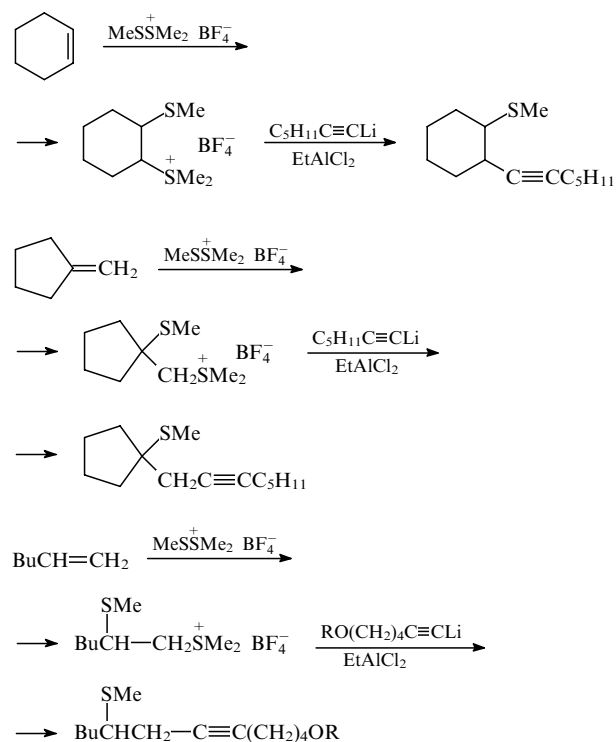
Отмечается,⁹ что β -алкил(арил)тиозамещенные соли (A) являются эффективными электрофилами для переноса β -алкил(арил)тиоалкильной группы в реакциях с анионными C-нуклеофилами. Так, например, было показано, что аддукты различных алкенов с реагентом MeSS⁺Me₂ BF₄[–] достаточно гладко реагируют с цианид-ионом, что позволило разработать общий метод цианосульфенилирования алкенов в мягких условиях.



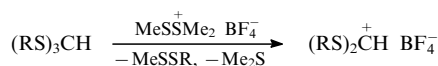
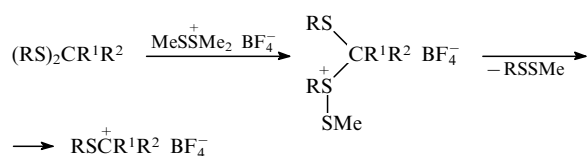
При изменении условий реакции возможно получение обоих региоизомеров.



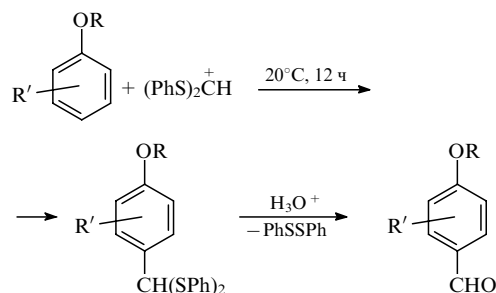
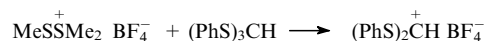
В качестве С-нуклеофилов используются также комплексы ацетиленидов с алюминийорганическими реагентами.⁹



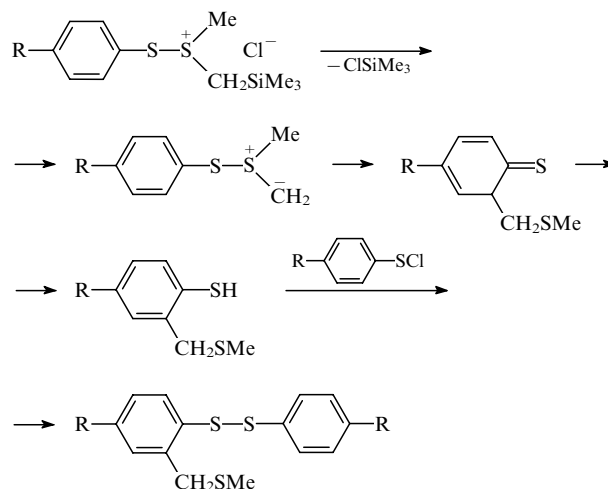
Одним из очень важных направлений использования алкил(арил)тиосульфониевых солей в органическом синтезе является генерирование α -тио-¹⁶⁷ и α,α -дитиозамещенных ¹⁶⁸ карбокатионных интермедиатов



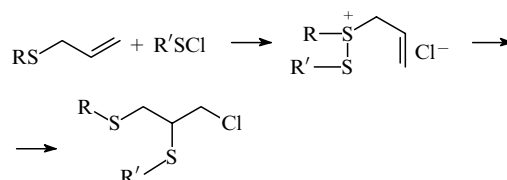
В региоселективном методе ¹⁶⁹ мягкого формилирования фенолов и нафтолов генерирование α,α -дифенилтиозамещенного карбкатиона осуществляется с помощью соли $\text{MeSS}^+ \text{Me}_2 \text{BF}_4^-$.



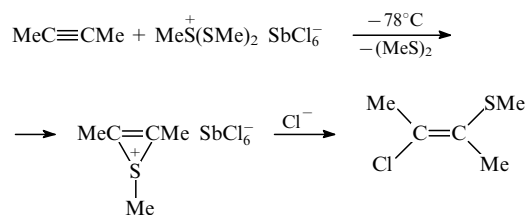
Перегруппировки алкил(арил)тиосульфониевых солей часто используются для синтеза различных серосодержащих соединений. Так, например, описана¹⁷⁰ спонтанная 2,3-сигматропная перегруппировка солей $RR'S^+ + SArcI^-$ ($R = Me$, $R' = CH_2SiMe_3$, $Ar = Ph$, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄), образующихся в реакции арилсульфенилхлоридов с метилтиометилтриметилсиланом. Как полагают авторы работы¹⁷⁰, перегруппировка протекает через стадию образования илидов.



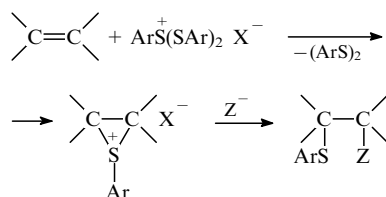
Интересен случай вырожденной 2,3-сигматропной перегруппировки, наблюдаемой при взаимодействии сульфенилхлоридов с аллилсульфидами.^{54, 171}



Хорошими переносчиками группы RS^+ в Ad_E -реакциях с ненасыщенными углеводородами являются также соли алкил(арил)(бисалкил(арил))тиосульфония. При взаимодействии таких солей с ацетиленовыми углеводородами образуются соли тиирения, которые реагируют с нуклеофилами с раскрытием цикла и образованием ненасыщенных сульфидов.¹⁷²



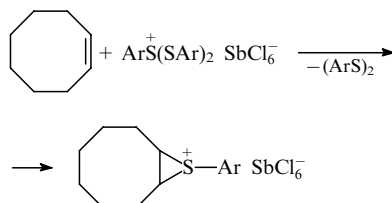
Соли арил(бисарил)тиосульфония уже при -60°C быстро реагируют с алкенами, давая соответствующие соли *S*-арил-эписульфония, которые при обработке нуклеофилами превращаются в β -замещенные арилтиоэфиры.^{159–161}



$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$

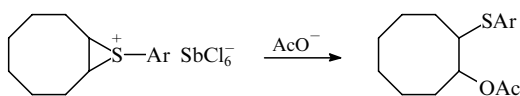
$\text{X} = \text{SbCl}_6^-, \text{SbF}_6^-, \text{Z} = \text{OAc}$

Наиболее подробно изучена реакция арил(бисарил)тиосульфониевых солей с циклооктеном. В этом случае авторам¹⁶¹ удалось выделить циклооктен-*S*-арилэписульфониевые гексахлорантимонаты в кристаллическом состоянии с выходом 100%.

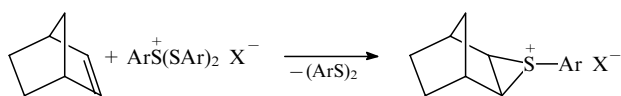


$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$

Реакция этих солей с ацетат-анионом приводит к образованию 2-ацетоксициклооктиларилсульфидов.



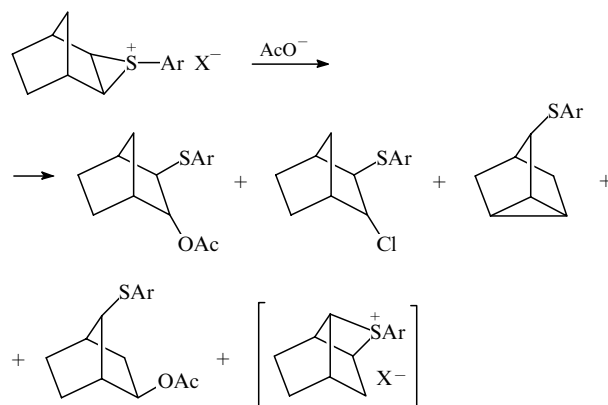
Были выделены в твердом состоянии и охарактеризованы также соответствующие норборнилиден-*S*-арилэписульфониевые соли.¹⁶¹



$\text{X} = \text{SbCl}_6^-; \text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$

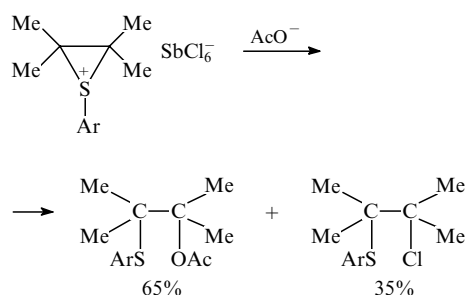
$\text{X} = \text{SbF}_6^-; \text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$

При взаимодействии этих солей с ацетат-анионом образуется смесь нескольких продуктов, что, по мнению авторов работы¹⁶¹, обусловлено их нестабильностью в растворе.

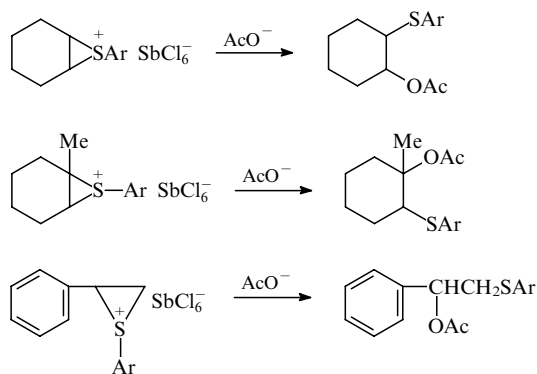


На состав и строение конечных продуктов этой реакции существенное влияние оказывает также природа исходной эписульфониевой соли. Так, например, в реакции норборнилиден-*S*-метилэписульфониевой соли с ацетат-анионом образуется лишь один продукт — 2-ацетокси-3-метилтионорборнан с выходом 95%.¹⁶¹

В реакции соли $\text{ArS}^+(\text{SAr})_2$ ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) с тетраметилэтиленом авторам¹⁶¹ удалось выделить эписульфониевую соль в кристаллическом состоянии с выходом 89%. При взаимодействии этой соли с ацетат-анионом образуется смесь двух продуктов — 2-ацетокси-2,3-диметил-3-метилтиобутана и 2,3-диметил-3-метилтио-2-хлорбутана.

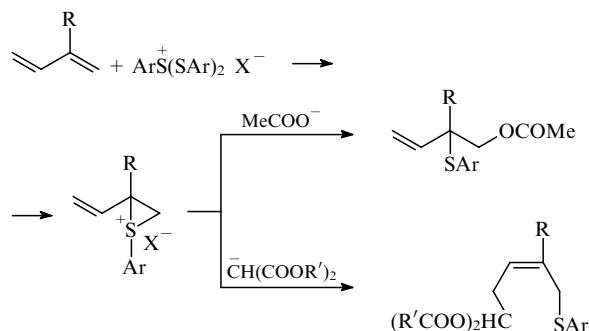


Эписульфониевые соли, образующиеся в реакции циклогексена, 1-метилциклогексена и стирола с реагентом $\text{ArS}^+(\text{SAr})_2 \text{SbCl}_6^-$ ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$), являются нестабильными, и выделить их в кристаллическом состоянии не удалось. Наличие этих солей доказано их реакцией с ацетат-анионом, в результате которой получены соответствующие β -ацетокситиоэфиры.



При взаимодействии арил(бисарил)тиосульфониевых солей с бутадиеном и изопреном¹⁷³ получены соответствующие *S*-арилэписульфониевые соли, которые были выделены в свободном состоянии. Они представляют собой гигроскопичные кристаллические вещества, стабильные при температуре ниже 0°C . Реакция этих солей с ацетат-анионом

приводит к 1,2-ацетоксиарилтио-аддуктам (выход до 90%), а их взаимодействие с натриймалоновым эфиром протекает по иной схеме с образованием 1,4-аддуктов (выход до 60%).



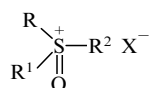
R = H, Me; R' = Me, Et; X = BF₄, SbF₆, SbCl₆;

Ar = Ph, 4-ClC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 2,4,6-Me₃C₆H₂,

4-CF₃C₆H₄, C₆F₅

IV. Сульфоксониевые (оксосульфониевые) реагенты

К оксосульфониевым реагентам относятся в первую очередь оксосульфониевые соли общей формулы:



R = Alk, Ar; R¹ = Alk, Ar; R² = Alk, Ar, NAlk₂;

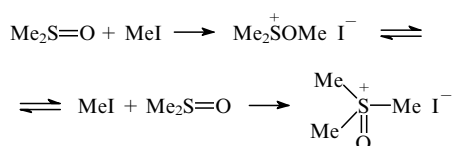
X = Cl, Br, I, BF₄ и др.,

а также некоторые их производные.

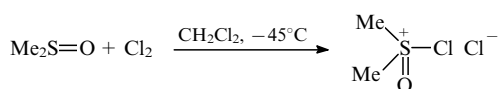
1. Методы генерирования оксосульфониевых солей

а. Генерирование из сульфоксидов

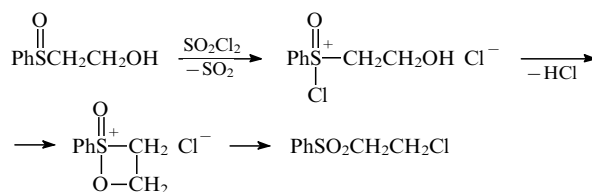
В реакции диметилсульфоксида с иодистым метилом образуется диметилметоксисульфониййодид, который медленно превращается в термодинамически более стабильный триметилхлоросульфониййодид.²



Оптически активные оксосульфониевые соли получают из оптически активных сульфоксидов взаимодействием с системой MeI—HgI₂ (см.¹⁷³). Диметилсульфоксид реагирует с хлором в хлористом метиле при -45°C с образованием относительно нестабильной диметилхлоросульфониевой соли.¹⁷⁴

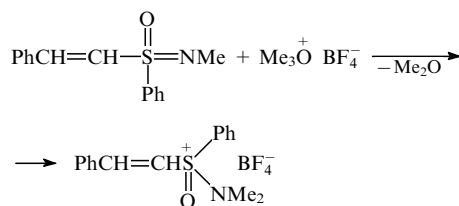
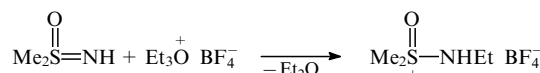


Хлоросульфониевые соли получают также на промежуточной стадии реакции окислительного хлорирования β-гидроксисульфоксидов.¹⁷⁵



б. Генерирование из сульфоксиминов

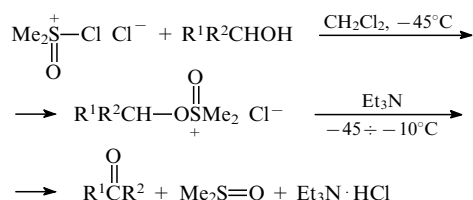
Незамещенные, а также замещенные по атому азота сульфоксимины относительно легко реагируют с триалкилоксониевыми солями с образованием оксосульфониевых солей.²



2. Применение оксосульфониевых солей в органическом синтезе

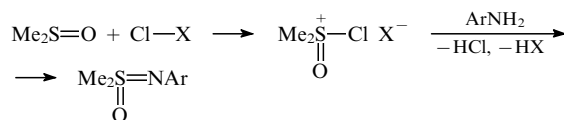
а. Окисление спиртов

Диметилхлоросульфониевые соли, образующиеся в результате хлорирования диметилсульфоксида хлором, используются для окисления первичных и вторичных спиртов до карбонильных соединений.¹⁷⁶



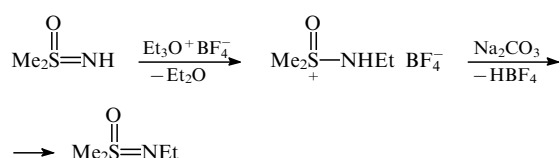
б. Синтез сульфоксиминов

При взаимодействии хлоросульфониевых солей с ароматическими аминами происходит замена атома хлора у атома серы на имидогруппу с образованием сульфоксиминов.⁹¹



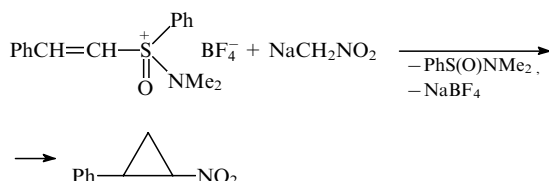
X = Cl, *t*-BuO

Сульфоксимины образуются также при обработке диалкил(амино)оксосульфониевых солей основаниями, что с учетом способности незамещенных сульфоксиминов алкилироваться триалкилоксониевыми солями, может использоваться для превращения незамещенных сульфоксиминов в *N*-замещенные.

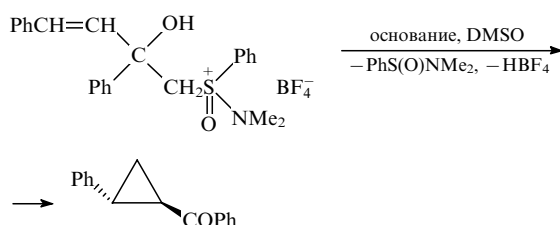


в. Синтез циклопропанов

При взаимодействии замещенных винилососульфониевых солей с C-нуклеофилами, например натрийнитрометаном, образуются циклопропаны.²

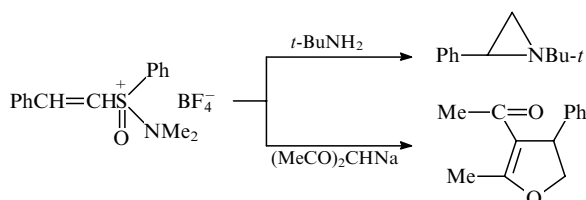


К циклопропанам приводит также внутримолекулярная циклизация оксосульфониевых солей, содержащих активированную двойную связь.¹⁷⁷ Предполагается, что в этом случае происходит генерирование оксосульфониевого илida с последующим переносом метиленовой группы на связь C=C.



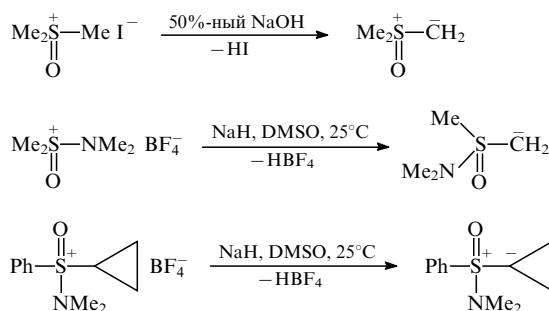
г. Синтез гетероциклических соединений

Замещенные винилососульфониевые соли при взаимодействии с первичными аминами дают азиридины, а при взаимодействии с натриевой солью ацетилацетона — производные дигидрофурана.¹⁷⁸



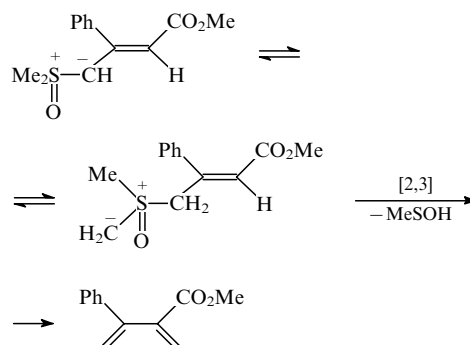
д. Генерирование оксосульфонийилидов

Обработка диалкилососульфониевых солей депротонирующими агентами приводит к образованию оксосульфониевых илидов,³⁶ которые являются более стабильными по сравнению с диалкилсульфонийилидами.

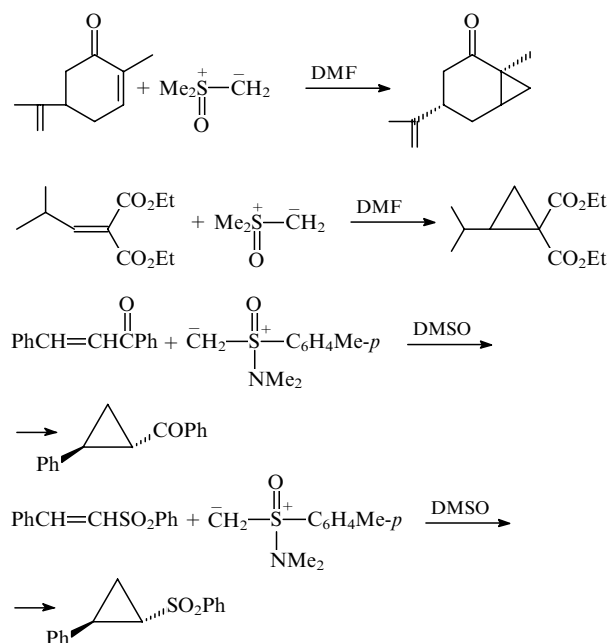


Оксосульфониевые илиды, наряду с оксосульфониевыми солями, нашли широкое применение в синтезе диенов, циклоалканов, эпоксисоединений, спирисоединений и других продуктов тонкого органического синтеза. Так, например, тер-

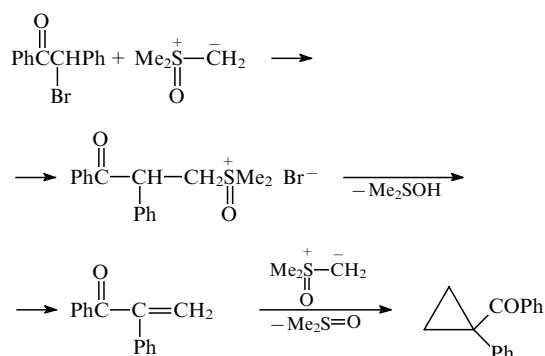
мическая перегруппировка некоторых алкенилососульфонийилидов используется в синтезе диенов.²



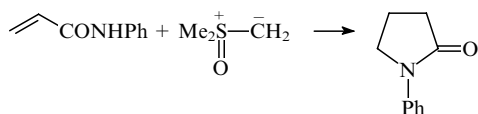
Оксосульфонийилиды являются хорошими переносчиками метиленовой группы на электрофильную двойную связь. Как правило, эти реакции приводят к образованию циклопропанов. При этом в случае α,β-ненасыщенных карбонильных соединений присоединение метиленовой группы протекает не по карбонильной группе, а по связи C=C.



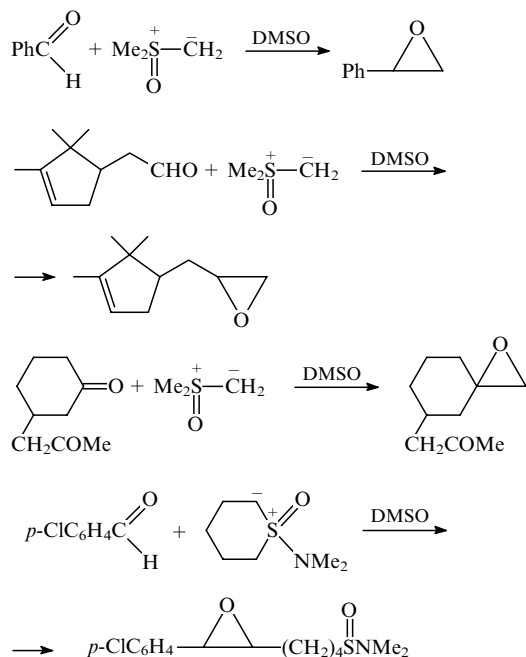
При взаимодействии оксосульфонийилидов с α-бромкетонами или сложными эфирами образование циклопропанов происходит в результате последовательности реакций алкилирования, элиминирования и переноса метиленовой группы.



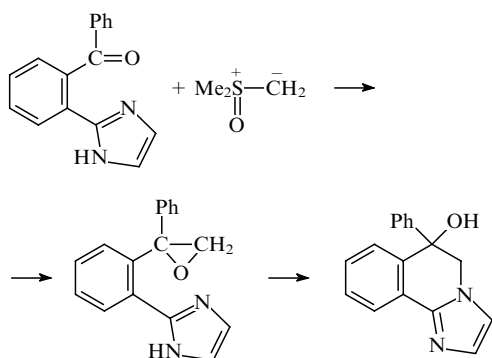
Перенос метиленовой группы на двойную связь *N*-замещенных амидов α,β -ненасыщенных карбоновых кислот сопровождается прототропным сдвигом и последующей циклизацией с образованием γ -лактамов.²



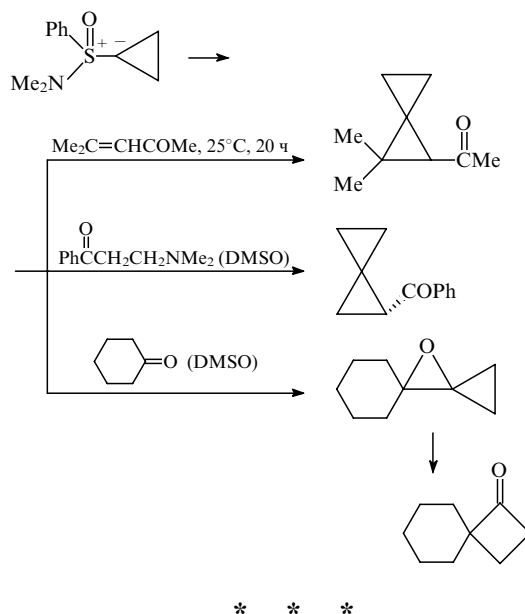
Присоединение метиленовой группы по связи C=O альдегидов и кетонов нашло широкое применение в синтезе эпоксисоединений самой разнообразной структуры.³⁶



В тех случаях, когда в молекуле эпоксида помимо атома кислорода имеются и другие реакционные центры, возможна структурная изомеризация.



Перенос циклопропилиденовой группы на связи C=C и C=O с помощью циклопропилоксосульфонилидов в значительной степени аналогичен действию дифенилсульфоний-циклопропилида (см. выше) используется в синтезе спиро-соединений.²⁸



Из настоящего обзора видно, что применение S-катионоидных реагентов в тонком органическом синтезе получило в последние 10–15 лет очень широкое распространение. Оно базируется на способности S-катионоидных реагентов участвовать в переносе тиольных, метиленовых и других функциональных групп, а также на их участии в генерировании катион-радикалов и илидов, в селективном окислении спиртов и других очень важных процессах. Это свойство широко используется в синтезах функциональнозамещенных сульфидов, циклопропанов, эпоксидов, карбонильных соединений, спиро-соединений, сульфимидов, сульфоксимидов, производных иминосульфиновых кислот и других важных продуктов тонкого органического синтеза.

Литература

1. С.Оаэ. В кн. *Химия органических соединений серы*. Химия, Москва, 1972. С.155
2. Д.Бартон, У.Д.Оллис. *Общая органическая химия*. Т.5. Химия, Москва, 1983
3. W.H.Mueller. *Angew. Chem. Int. En. Engl.*, **8**, 482 (1969)
4. Э.А.Воробьева, М.З.Кример, В.А.Смит. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2650 (1970)
5. М.З.Кример, В.А.Смит, А.А.Шамшурин. *Докл. АН СССР*, **208**, 864 (1973)
6. Э.А.Воробьева, М.З.Кример, В.А.Смит. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2832 (1974)
7. W.A.Smit, M.Z.Krimer, E.A.Vorobieva. *Tetrahedron Lett.*, 2451 (1975)
8. W.A.Smit, N.S.Zefirov, I.V.Bodrikov, M.Z.Krimer. *Acc. Chem. Res.*, **12**, 282 (1979)
9. В.А.Смит, М.А.Ибрагимов. В кн. *Химия органических соединений*. (Под ред. Л.И.Беленького). Химия, Москва, 1988. С.135
10. M.Oki, W.Nakanishi, M.Fukunaga, G.Smit, W.Duak. *Chem. Lett.*, 1277 (1975)
11. Н.С.Зефиров, Н.К.Садовая, А.М.Магаррамов, И.В.Бодриков, В.Р.Карташов. *Журн. орг. химии*, **12**, 903 (1976)
12. Н.С.Зефиров, Н.К.Садовая, А.М.Магаррамов, И.В.Бодриков. *Журн. орг. химии*, **13**, 245 (1977)
13. Н.С.Зефиров, Т.Н.Великохатко, Н.К.Садовая. *Журн. орг. химии*, **19**, 1593 (1983)
14. G.Cappozzi, V.Lucchini, G.Modena, F.Rivetti. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 361 (1975)
15. М.А.Ибрагимов, В.А.Смит, А.С.Гыбин, М.З.Кример. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 161 (1983)
16. М.А.Ибрагимов, О.В.Любинская, В.А.Смит. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1839 (1983)

17. E.Block, M.Aslam. *Tetrahedron*, **44**, 281 (1988)
18. N.D.Kevill, N.H.J.Isamail. *J. Ohg. Chem.*, **56**, 3454 (1991)
19. S.Kobayaski, R.Kurova, T.Watanabe, M.Otsuba. *Synlett.*, **1**, 59 (1992)
20. Y.L.Chow, B.H.bakker, K.Iwai. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 521 (1980)
21. А.В.Никифоров, Е.М.Алов, Н.Г.Савинский, Н.А.Грачева, Ю.А.Москвичев. В кн. *XVIII Конф. по химии и технологии органических соединений серы. (Тез. докл.). Ч.2. ИОФХ КНЦ РАН, Казань, 1992. С.120*
22. Gu Wenxiang, Li Zelin. *Chem. Reagents*, **14**, 364 (1992)
23. Г.М.Вишняков, О.С.Фомина, Р.К.Глушков. *Журн. орг. химии*, **29**, 8 (1993)
24. А.А.Миронова, И.И.Малетина, В.В.Орда, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **26**, 549 (1990)
25. Н.В.Кондратенко, Г.Н.Тимофеева, В.И.Попов, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **15**, 2432 (1979)
26. Л.М.Ягупольский. *Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями*. Наукова думка, Киев, 1988
27. В.М.Trost, M.J.Bogdanowicz. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3773 (1971)
28. Л.Физер, М.Физер. *Реагенты для органического синтеза. Т.7.* Мир, Москва, 1978
29. H.Le Deit, S.Cron, M.Le Cozze. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 2759 (1991)
30. В.Г.Ненайденко, П.В.Вертелецкий, Е.С.Баленкова. В кн. *XVIII Конф. по химии и технологии органических соединений. (Тез. докл.). ИОФХ КНЦ РАН, Казань, 1992. С.168*
31. Г.А.Кутырев, Л.А.Садыкова, И.Х.Шапирова, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **61**, 2191 (1991)
32. Н.В.Шабаева, И.И.Нечаюк, Е.В.Сухоленко, С.Г.Бородаев, С.М.Лукьянов. В кн. *V Всесоюз. конф. по химии азотсодержащих гетероциклических соединений. (Тез. докл.). Ч.2. ИХФ АН СССР, Черногловка, 1991. С.290*
33. S.P.Pappas. In *Abstracts of Reports on SPSE's 42nd Annu. Conf.*, Boston, MA, Springfield, 1989. P.384
34. R.Sewain, R.Bug, G.S.Dai, M.P.Fritz, M.Reinhardt, S.Schneider, W.Schnabel. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.. 2*, 1803 (1991)
35. X.He, W.Y.Huang, A.Reiser. *J. Org. Chem.*, **57**, 759 (1992)
36. В.М.Trost, L.S.Melvin. *Sulfur Ylides*. Academic Press, New York, 1975
37. Г.А.Толстиков, Ф.З.Галин, В.Н.Искандарова, С.Н.Лакеев, Л.В.Спирин, Л.М.Халилов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1873 (1990)
38. В.М.Trost, R.F.Hammer. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 962 (1973)
39. А.Н.Касаткин, Р.Х.Биктимиров, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2872 (1989)
40. E.Vedejs, D.A.Engler. *Tetrahedron Lett.*, 3487 (1976)
41. C.R.Johnson, C.W.Schroesk, J.R.Shanklin. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7418 (1973)
42. L.Breau, W.W.Ogilvie, T.Durst. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 35 (1990)
43. T.Durst. In *The XVth International Symposium of Organic Chemistry of Sulfur. (Abstracts of Reports)*. Caen, 1992
44. T.Cohen, G.Herman, T.M.Chapman, D.Kuhn. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5627 (1974)
45. В.М.Trost, M.J.Bogdanowicz. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2038 (1973)
46. В.М.Trost, M.J.Bogdanowicz. *Tetrahedron Lett.*, 887 (1972)
47. В.М.Trost, M.J.Bogdanowicz. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 289 (1973)
48. M.Mitani, T.Tsushida, K.Kayama. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 869 (1974)
49. S.J.Campbell, D.Darwish. *Can. J. Chem.*, **54**, 193 (1976)
50. A.Padwa, J.R.Gasdaska. *J. Org. Chem.*, **51**, 2857 (1986)
51. R.H.Mitchell, V.Boekelheide. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1547 (1974)
52. G.Griffiths, P.D.Howes, C.J.M.Stirling. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.. 1*, 912 (1977)
53. F.Vedejs, G.R.Martines. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6452 (1979)
54. А.В.Анисимов, Е.В.Викторова, Т.А.Данилова. *Молекулярные перегруппировки сероорганических соединений*. Изд-во МГУ, Москва, 1989
55. П.Дагган, Д.Р.Маршалл, Дж.М.Стерлинг, Дж.Л.Лэнг. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы. (Тез. докл.). Зинатне, Рига, 1980. С.35*
56. G.Grue-Sorensen, A.Kjaer, E.Wieczorkowska. *J. Chem. Commun.*, 355 (1977)
57. J.Marc, Mc Donald Brian, C.R.Marcos. *Tetrahedron*, **47**, 6039 (1991)
58. L.M.Yagupolskii, I.I.Maletina, N.V.Kondratenko, V.V.Orka. *Synthesis*, 835 (1978)
59. Л.М.Ягупольский, Н.В.Кондратенко, Г.Н.Тимофеева. *Журн. орг. химии*, **20**, 115 (1984)
60. A.J.H.Lobuschageu, J.S.Malherbe, C.J.Meyer, D.F.Schneider. *Tetrahedron Lett.*, 3571 (1976)
61. Н.Н.Магдесиева, Р.А.Кянджециан, Т.В.Магдесиева. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы. (Тез. докл.). Зинатне, Рига, 1980. С.49*
62. С.А.Шевелев, В.В.Семенов, А.А.Файнзильберг. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы. (Тез. докл.). Зинатне, Рига, 1980. С.46*
63. В.П.Вертелецкий, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **26**, 2446 (1990)
64. В.Г.Ненайденко, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **28**, 600 (1992)
65. В.Г.Ненайденко, П.В.Вертелецкий, Е.С.Баленкова. В кн. *XVIII Конф. по химии и технологии органических соединений серы. (Тез. докл.). ИОФХ КНЦ РАН, Казань, 1992. С.43*
66. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **63**, 154 (1994)
67. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **63**, 776 (1994)
68. T.Nakamura, H.Metryama, M.Takahashi, N.Kamigata. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **66**, 59 (1992)
69. Н.В.Шабаев, И.И.Нечаюк, Е.В.Сухоленко, С.Г.Бородаев, С.М.Лукьянов. В кн. *V Всесоюз. конф. по химии азотсодержащих гетероциклических соединений. (Тез. докл.). Ч.2. ИХФ АН СССР, Черногловка, 1991. С.290*
70. T.Kataoka, T.Iwama, H.Shimizu, M.Hori. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **77**, 169 (1992)
71. A.D.Dawson, D.Swern. *J. Org. Chem.*, **42**, 592 (1977)
72. G.A.Olah, D.Y.Vankar, M.Arvanaghi. *Tetrahedron Lett.*, 3653 (1979)
73. H.Ishibashi, K.Matsuoka, M.Ikeda. *Chem. Pharm. Bull.*, **39**, 1854 (1991)
74. P.K.Claus, W.Rieder, F.W.Vierhapper. *Monatsch. Chem.*, **109**, 609 (1978)
75. M.Edwards, T.L.Gilchrist, J.Harres, C.W.Rees. *J. Chem. Res. (H)*, 1687 (1979)
76. F.Ruff, G.Szabo, J.Vajda, I.Kovesdi, A.Kucsmann. *Tetrahedron*, **36**, 1631 (1980)
77. S.Oae, K.Kikuchi, M.Moriyama, N.Furukawa. *Chem. Lett.*, 1723 (1980)
78. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **63**, 338 (1994)
79. P.K.Claus, W.Rieder, P.Hofbauer. *Tetrahedron*, **31**, 505 (1975)
80. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **59**, 1409 (1990)
81. I.V.Koval. *Sulfur Rep.*, **14**, 149 (1993)
82. Л.М.Ягупольский, Н.В.Кондратенко, Г.Н.Тимофеева. *Журн. орг. химии*, **20**, 115 (1984)
83. B.Bäck, R.Minkwitz, G.Nowicki. *J. Fluorine Chem.*, **54**, 239 (1991)
84. T.Yamamoto, D.Yoshida. *Org. Prep. Proced. Int.*, **20**, 271 (1988)
85. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко, Р.М.Миняев, И.С.Панченко. *Журн. орг. химии*, **23**, 325 (1987)
86. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **25**, 1677 (1989)
87. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко, А.И.Тарасенко, Н.Р.Молчанова. *Журн. орг. химии*, **25**, 835 (1989)
88. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **26**, 1728 (1990)
89. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **28**, 325 (1992)
90. Н.В.кондратенко, В.И.Попов, Г.Н.Тимофеева, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **20**, 2599 (1984)
91. P.K.Claus, W.Rieder, P.Hofbauer. *Tetrahedron*, **31**, 505 (1975)
92. A.D.Dawson, D.Swern. *J. Org. Chem.*, **42**, 592 (1977)
93. P.K.Claus, W.Rieder, F.W.Vierhapper. *Monatsch. Chem.*, **109**, 609 (1978)
94. M.Edwards, T.L.Gilchrist, J.Harris, C.W.Rees. *J. Chem. Res. (H)*, 1687 (1979)
95. S.Oae, K.Kikuchi, M.Moriyama, N.Furukawa. *Chem. Lett.*, 1723 (1982)
96. P.K.Claus, W.F.Silbernagel, W.Franek, W.Rieder. *Monatsh. Chem.*, **116**, 841 (1985)
97. D.T.Hurst. *Aust. J. Chem.*, **36**, 3119 (1983)
98. H.Shimizu, K.Matsuo, T.Katalka, M.Hori. *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 4360 (1984)

99. T.L.Gilchrist, C.Harris, D.G.Hawkins, C.J.Moody, C.W.Rees. *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, 2166 (1976)
100. P.J.Gassman, G.D.Gzuetzmacher. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5487 (1974)
101. H.Yoshino, Y.Kawazoe, T.Tagucki. *Synthesis*, 713 (1974)
102. T.Fuchigami, O.Keujiro. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1793 (1977)
103. R.S.Class, J.R.Duchek. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 965 (1975)
104. T.Fuchigami, T.Nonaka, *J. Org. Chem.*, **46**, 5215 (1981)
105. J.G.Martin, E.F.Perozzi. *Science*, **191**, 154 (1976)
106. Е.С.Левченко, Е.И.Слосаренко, В.Н.Калинин. *Журн. орг. химии*, **21**, 1968 (1985)
107. D.T.Hurst. *Aust. J. Chem.*, **36**, 2119 (1983)
108. О.А.Ракитин, О.Г.Власова, Л.И.Хмельницкий, И.В.Филяков, Т.Н.Собачкина. *Химия гетероцикл. соединений*, **1**, 1536 (1990)
109. M.C.Marson, U.Grabowska, T.Walsgrove, D.S.Eggleston, P.W.Baures. *J. Org. Chem.*, **56**, 2603 (1991)
110. Y.Tamura, Y.Nishikawa, S.K.Mukaichisato, M.Ikeda. *J. Org. Chem.*, **44**, 1684 (1977)
111. A.Kjaer, O.Malver. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2687 (1982)
112. Л.Н.Марковский, Т.Н.Дубинина, Е.С.Левченко, В.В.Пеньковский. *Журн. орг. химии*, **12**, 1049 (1976)
113. И.В.Коваль, А.Ю.Романенко. *Журн. орг. химии*, **24**, 457 (1988)
114. Ю.Г.Шермолович, В.С.Таланов, Г.Н.Доленко, Л.Н.Марковский. *Журн. орг. химии*, **14**, 964 (1978)
115. Л.Н.Марковский, В.С.Таланов, Г.Н.Доленко, Ю.Г.Шермолович. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы. (Тез. докл.)*. Зинатне, Рига, 1980. С.43
116. Ю.Г.Шермолович, В.С.Таланов, В.В.Пироженко, Л.Н.Марковский. *Журн. орг. химии*, **18**, 2539 (1982)
117. M.M.Campbell, G.Johnson. *Chem. Rev.*, **78**, 65 (1978)
118. У.С.Левченко. *Укр. хим. журн.*, **55**, 929 (1989)
119. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **60**, 681 (1990)
120. M.Naake, H.Benack. *Synthesis*, 308 (1976)
121. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **26**, 678 (1990)
122. H.Minato, K.Okuma, M.Kobayashi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 868 (1975)
123. K.Tsujihara, T.Aida, N.Furukawa, S.Oae. *Tetrahedron Lett.*, 3415 (1970)
124. G.F.Whitfield, D.Swern. *Tetrahedron Lett.*, 1761 (1971)
125. N.Furukawa, S.Oae, T.Yoshimura. *Synthesis*, 30 (1976)
126. P.K.Claus, H.A.Schwarz, W.Rieder, W.Vycudilik. *Phosphorus Sulfur*, **1**, 11 (1976)
127. E.Vilamaier, H.Huber, J.Schutz. *Liebigs Ann Chem.*, **7**, 1055 (1980)
128. M.Erhart, R.Mews, F.Pauer, D.Stalke, M.G.Skeldrick. *Chem. Ber.*, **124**, 2411 (1991)
129. Й.Драбович, Б.Буйницкий, М.Миколайчик. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы. (Тез. докл.)*. Зинатне, Рига, 1980. С.226
130. А.В.Кирсанов, Е.С.Левченко, Л.Н.Марковский. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы. (Тез. докл.)*. Зинатне, Рига, 1980. С.14
131. Е.С.Левченко, Т.Н.Дубинина, Л.В.Будник. *Журн. орг. химии*, **19**, 2158 (1983)
132. P.G.Gassman, G.Grutzmacher. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 588 (1973)
133. P.G.Gassman, G.Grutzmacher, T.J.Van Berger. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5512 (1974)
134. Э.Вильсмайер. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы. (Тез. докл.)*. Зинатне, Рига, 1980. С.19
135. S.Katayama, T.Watanabe, M.Yamauchi. *Chem. Lett.*, 973 (1989)
136. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **27**, 217 (1991)
137. И.В.Коваль, В.Д.Зинухов. *Журн. орг. химии*, **24**, 1784 (1988)
138. И.В.Коваль. *Журн. орг. химии*, **24**, 665 (1980)
139. И.В.Коваль, Л.Б.Новикова, Т.Г.Олейник. *Журн. орг. химии*, **28**, 1718 (1992)
140. K.Sato, S.Inone, K.Ozawa, T.Kobayashi, T.Ota, M.Tazaki. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1753 (1987)
141. H.Takeuchi, K.Itou, H.Murai, K.Koyama. *J. Chem. Res. (S)*, **12**, 356 (1991)
142. Б.А.Трофимов, Н.А.Чернышова, Н.К.Гусарова. *Журн. орг. химии*, **28**, 602 (1992)
143. Б.М.Мусин, П.В.Юдина, В.Б.Иванов, В.М.Нехорошков, Ю.Я.Ефремов. В кн. *XVIII Конф. по химии и технологии органических соединений серы. (Тез. докл.)*. Ч.2. ИОФХ КНЦ РАН, Казань, 1992. С.94
144. Б.М.Мусин, П.В.Юдин, В.Б.Иванов, В.М.Нехорошков, Ю.Я.Евремов. *Изв. АН, Сер. хим.*, 1229 (1992)
145. Б.М.Мусин, П.В.Юдин, В.Б.Иванов. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2150 (1990)
146. H.Minoto, K.Yamaguchi, M.Kobayashi. *Chem. Lett.*, 307 (1975)
147. M.Naake, H.Gebbing. *Synthesis*, 98 (1979)
148. S.L.Huang, K.Omura, D.Swern. *J. Org. Chem.*, **41**, 3329 (1976)
149. Н.Н.Бочкарева, Е.П.Труб. *Журн. орг. химии*, **54**, 699 (1984)
150. S.Oae, K.Kikuchi, M.Moriyama, N.Furukawa. *Chem. Lett.*, 1723 (1982)
151. T.Numata, S.Oae. *Chem. Ind.*, 277 (1973)
152. H.C.Brown, N.Ravidran. *Synthesis*, 42 (1973)
153. H.Ishibachi, M.Ikeda. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **47**, 386 (1989)
154. H.Minato, T.Miura, M.Kobayashi. *Chem. Lett.*, 1055 (1975)
155. Ю.Б.Кальян, М.З.Кример, Е.Г.Черепанова, В.С.Богданов, В.А.Смит. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 378 (1982)
156. K.Okuma, T.Koike, S.Yamamoto, H.Takeuchi, K.Yonekura, M.Ono, H.Ohta. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2375 (1992)
157. G.Capozzi, O.De Lucchi, G.Modena. *Tetrahedron Lett.*, 2603 (1975)
158. G.Capozzi, O.De Lucchi, V.Lucchini, G.Modena. *Synthesis*, 677 (1976)
159. А.С.Гыбин, В.А.Смит, В.С.Богданов, М.З.Кример, Ю.Б.Кальян. В кн. *IX Междунар. симп. по химии орг. соединений серы. (Тез. докл.)*. Зинатне, Рига, 1980. С.47
160. A.S.Gybin, W.A.Smit, V.S.Bogdanow, M.Z.Krimer, J.B.Kalyan. *Tetrahedron Lett.*, 383 (1980)
161. А.С.Гыбин, В.А.Смит, Е.Г.Черепанова, Ю.Б.Кальян, М.З.Кример, А.Н.Лемешев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 387 (1982)
162. J.L.Kice, G.E.Ekman. *J. Org. Chem.*, **40**, 711 (1975)
163. Ю.Г.Гололобов, Н.И.Гусарь. *Сульфенхлориды*. Наука, Москва, 1989
164. E.Block, J.J'Connor. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3921 (1974)
165. Н.Фурукава, Ц.Марисита, Т.Акасака, С.Оаэ. В кн. *IX Междунар. симп. по химии орг. соединений серы. (Тез. докл.)*. Зинатне, Рига, 1980. С.147
166. M.C.Caserio, J.K.Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3231 (1982)
167. B.M.Trost, E.Murayama. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 860 (1981)
168. R.A.Smith, A.R.Bin Manas. *Synthesis*, 166 (1984)
169. I.Degami, R.Fichi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1133 (1978)
170. G.P.Gassman, T.Miura. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4787 (1981)
171. J.K.Kim, M.L.Kline, M.C.Caserio. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6243 (1978)
172. G.Capozzi, O.De Lucchi, V.Luchini, G.Modens. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 248 (1975)
173. М.З.Кример, Ю.Б.Кальян, В.А.Смит. В кн. *IX Междунар. симп. по химии орг. соединений серы. (Тез. докл.)*. Зинатне, Рига, 1980. С.48
174. K.Kamiyama, H.Minato, M.Kobayashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3895 (1973)
175. L.J.Altman, S.L.Kichheimer. *Tetrahedron Lett.*, 4709 (1971)
176. T.Durst, K.S.Tin, J.V.Mareil. *Can. J. Chem.*, **51**, 1704 (1973)
177. C.R.Johnson, C.W.Schroeck, J.R.Shanklin. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7418 (1973)
178. C.R.Johnson, J.P.Lachard. *Tetrahedron Lett.*, 4589 (1971)

S-CATIONOIDAL REAGENTS IN ORGANIC SYNTHESIS**I.V.Koval'***Ukrainian Chemical-Technology University**8, Prosp. Gagarina, 320005 Dnepropetrovsk, Ukraine, Fax + 7(0562)47-3316*

The review gives the systematic results on the generation methods, properties and use in organic synthesis of di-, tetra- and hexavalent sulphur compounds that might have positive charge on the sulphur atom such as the sulphenium, sulphonium and sulphoxonium (oxosulphonium) reagents.

Bibliography — 178 references.

Received 21 June 1994