

Сульфенилхлориды в органическом синтезе

И.В.Коваль

Украинский химико-технологический университет

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

Систематизированы и обобщены результаты исследований в области использования сульфенилхлоридов в органическом синтезе. Рассмотрены также методы синтеза сульфенилхлоридов.

Библиография — 271 ссылка.

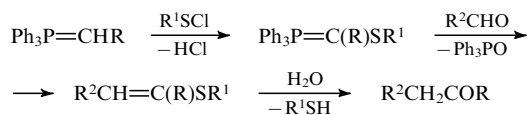
Оглавление

I. Введение	781
II. Методы синтеза	781
III. Синтезы на основе сульфенилхлоридов	785

I. Введение

Соединения двухвалентной серы — сульфенилхлориды — обладают высокой реакционной способностью, что обуславливает их широкое применение в органическом синтезе. Вследствие высокой полярности и малой прочности связи S—Cl, сульфенилхлориды легко реагируют как с нуклеофильными, так и электрофильными реагентами, что позволяет использовать их для синтеза соединений со связями S—C, S—N, S—O, S—S, S—P, S=O, S=N и др. К числу этих соединений относятся сульфиды, дисульфиды, сульфенамиды, сульфенаты, сульфонаты, сульфохлориды и другие ценные продукты тонкого органического синтеза.

Важную роль синтонов играют сульфенилхлориды в многоступенчатых реакциях, где они используются для создания сульфидной функции, дальнейшая целенаправленная трансформация которой может приводить к самым различным продуктам органического синтеза.^{1,2} Так, например, синтез кетонов на основе илдов фосфора включает стадию создания сульфидной функции при помощи сульфенилхлоридов с последующим ее удалением на последней стадии синтеза.^{3,4}



R = H, Me, COOEt, CN, CPh, 2-NO₂C₆H₄;

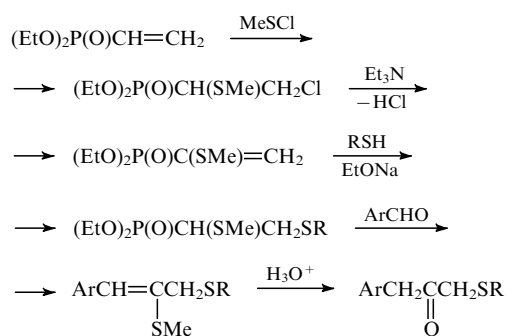
R¹, R² = Alk, Ar

Аналогичный синтетический прием используют в препаративном синтезе α-алкилтиокетонов на основе диэтилвинилфосфонатов.¹

И.В.Коваль. Действительный член Технологической академии Украины, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии высокомолекулярных соединений УХТУ.

Область научных интересов: синтез и реакционная способность серосодержащих и кремнийорганических соединений.

Дата поступления 12 января 1995 г.



Широкое применение в органическом синтезе нашли и первичные продукты превращения сульфенилхлоридов, например β-хлоралкил(арил)сульфиды, играющие чрезвычайно важную роль в реакциях β-арилтиоалкилирования.

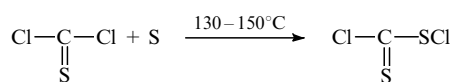
Очень важными в синтетическом отношении являются бифункциональные сульфенилхлориды, т.е. соединения, содержащие наряду с сульфенилхлоридной и другие функциональные группы (Cl, Br, C=O, S—Cl, ClC=O, ClC=N и др.). На основе этих продуктов разработан целый ряд препаративных методов синтеза самых разнообразных серосодержащих гетероциклических соединений.

Помимо тонкого органического синтеза некоторые сульфенилхлориды используются в макромолекулярной химии в качестве мономеров,⁵ в производстве таких широкоизвестных биологически активных препаратов, как фталан, каптан, зупарен, зупарен-М,⁶⁻⁸ а также в производстве фармацевтических препаратов⁷ и вулканизующих агентов,⁹ что делает их перспективными в практическом отношении.

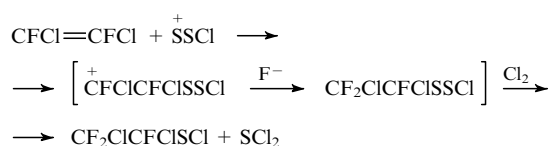
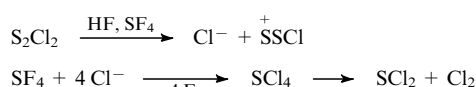
II. Методы синтеза

1. Синтезы на основе элементарной серы и ее неорганических производных

Элементарная сера относительно редко используется в синтезе сульфенилхлоридов, что связано с необходимостью ее активации.¹⁰ В литературе¹¹ описан единственный случай непосредственного применения элементарной серы в синтезе хлортиокарбонилсульфенилхлорида при взаимодействии ее с тиофосгеном.



Значительно чаще в синтезе сульфенилхлоридов используют неорганические производные серы, например, хлориды серы. При этом моноклористая сера применяется в виде системы $\text{SF}_4-\text{HF}-\text{S}_2\text{Cl}_2$. Разработано несколько направлений использования такой системы в синтезе сульфенилхлоридов. Одно из них заключается во взаимодействии этой системы с олефинами. Так, например, реакция такой системы с 1,2-дихлордифторэтиленом приводит к образованию 1,2-дихлорперфторэтилсульфенилхлорида.¹² Считают,¹³ что SF_4 и HF в данном случае способствуют ионизации S_2Cl_2 , а следовательно, и ее присоединению по кратной связи. Образованию сульфенилхлорида благоприятствует также наличие в реакционной смеси анионов фтора и хлора.

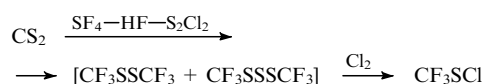
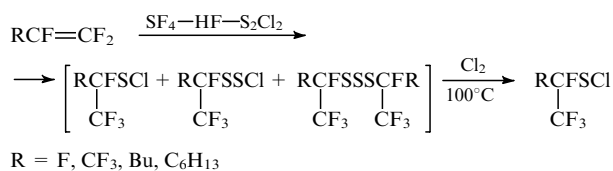
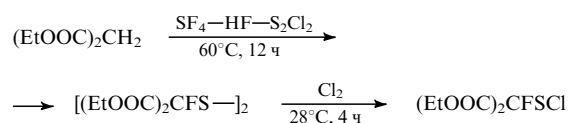


Аналогично осуществлен синтез перфторэтан-, перфтор(1-метилэтан)- и перфтор(1-метилпентан)сульфенилхлоридов.^{14, 15}

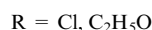
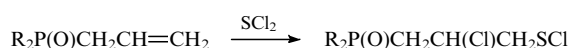
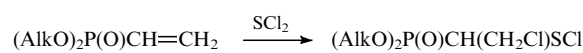
Установлено,¹² что взаимодействие системы $\text{SF}_4-\text{HF}-\text{S}_2\text{Cl}_2$ с несимметричными олефинами, например трифторхлорэтиленом, приводит к образованию смеси двух региоизомеров, что является недостатком метода.



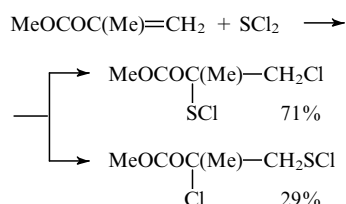
Вторым направлением применения этой системы в синтезе сульфенилхлоридов является ее реакция с некоторыми неорганическими и органическими реагентами с последующим хлоролизом образующихся продуктов.^{16, 17}



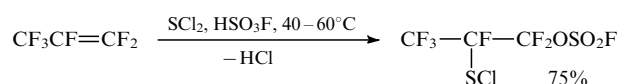
Разработано несколько вариантов синтеза сульфенилхлоридов на основе двуххлористой серы. Первый из них состоит в ее присоединении по кратным связям ненасыщенных соединений. Так, например, в литературе¹⁸ описан метод получения фосфорсодержащих сульфенилхлоридов присоединением SCl_2 по связи $\text{C}=\text{C}$ винил- и аллилфосфонатов.



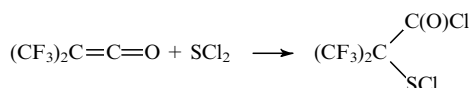
К недостаткам этого метода следует отнести также образование в некоторых случаях трудно разделяемой смеси двух изомерных сульфенилхлоридов, как, например, в случае реакции SCl_2 и метилового эфира метакриловой кислоты.¹⁹



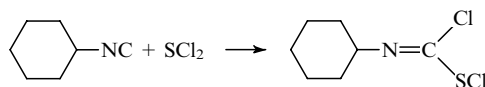
В присутствии фторсульфоновой кислоты дихлорид серы реагирует с гексафторпропиленом по схеме сопряженного присоединения с последующим элиминированием хлористого водорода и образованием соответствующего сульфенилхлорида.^{20, 21}



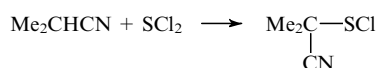
В условиях специфической сольватации связи $\text{S}-\text{Cl}$ (ацетонитрил, бензонитрил, SO_2 и др.) SCl_2 реагирует с гексафтордиметилкетеном, давая соответствующий сульфенилхлорид.²²



Присоединение дихлорида серы к изонитрилам используется в синтезе иминохлорметансульфенилхлоридов.¹¹



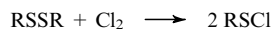
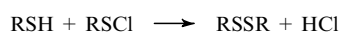
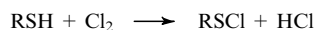
Второй вариант применения двуххлористой серы в синтезе сульфенилхлоридов состоит в сульфенилировании CH -кислот, например нитрила изомасляной кислоты при получении α -(циано)изопропилсульфенилхлорида.²³



2. Синтезы на основе тиолов

Хлоролиз связи $\text{S}-\text{H}$ в тиолах под действием хлорирующих агентов очень часто используется в синтезе сульфенилхлоридов. На основе этой реакции разработан ряд препаративных методов синтеза арил-,²⁴ полифторалкил-,^{25, 26} трихлортиофенсульфенилхлоридов.²⁷ Во избежание гидролиза образующихся сульфенилхлоридов, а также с целью уменьшения возможности C -хлорирования реакцию проводят в безвод-

ных инертных растворителях в отсутствие ультрафиолетового света. Процесс является трехстадийным с участием дисульфидов в качестве интермедиатов.^{24, 28}

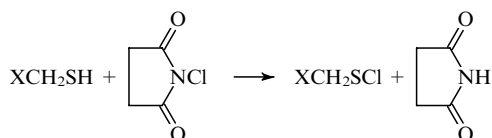


Более мягким хлорирующим агентом по сравнению с хлором является хлористый сульфурил,^{24, 28} который также может вызывать С-хлорирование, как это наблюдалось в случае функционально замещенных метантиолов.^{29, 30}



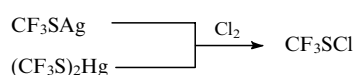
X = CN, PhSO₂, ArNHCO, RCO и др.

Во избежание хлорирования α-СН-связей в качестве хлорирующих агентов часто используют N-хлорсукцинимид.^{31, 32}



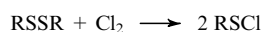
X = Ph, EtOOC, HOOC

В случае нестабильных или газообразных тиолов более удобным является применение их серебряных или ртутных солей.³³



3. Синтезы на основе дисульфидов

Хлоролиз связи S—S в дисульфидах под действием хлора или других хлорирующих агентов в безводных органических растворителях является одним из наиболее распространенных методов синтеза сульфенилхлоридов.^{24, 28, 32–44}

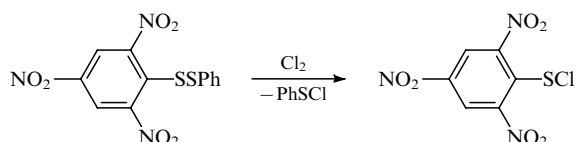


R = Alk, Ar, Het, CH₂ClCH(CF₃), CF₃CHClCH₂,

CF₃OCFClCF₂, CF₂ClCF₂, CCl₂FCF₂, CF₃CF₂CF₂,

CF₃(CF₂)₆, (CF₃)₂CFOCF₂, (CF₃)₂CF и др.

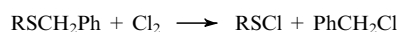
Скорость хлоролиза связи S—S в дисульфидах зависит от степени нуклеофильности атомов серы, поэтому электроноакцепторные группы у этого атома затрудняют процесс. В таких случаях рекомендуют^{45, 46} использовать катализаторы, такие как иод, хлориды алюминия и железа, олеум, серную кислоту и др. С целью снижения влияния сильных электроноакцепторных групп на процесс хлорирования вместо симметричных дисульфидов иногда используют несимметричные соединения, содержащие наряду с электроноакцепторной и электронодонорную группу.⁴⁷



В случае дисульфидов, содержащих α-СН-связи, наряду с хлоролизом связи S—S возможен хлоролиз и связей С—Н (см.^{24, 28, 48}). С целью избежания этого процесса в качестве хлорирующих агентов рекомендуют использовать сульфурилхлорид,^{49–53} N-хлорсукцинимид⁵⁴ и другие N-галогенпроизводные.^{55, 56}

4. Синтезы на основе сульфидов

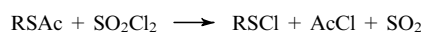
Одним из важных методов синтеза сульфенилхлоридов является целенаправленный хлоролиз одной из связей С—S в сульфидах. Этот метод позволяет получать сульфенилхлориды самого различного строения, в том числе содержащие сильные электроноакцепторные группы у атома серы. Легкость хлоролиза связи С—S в сульфидах обусловлена, в первую очередь, природой уходящей группы, строением исходного сульфида и условиями проведения хлоролиза. Наиболее часто в синтезе сульфенилхлоридов используют сульфиды, содержащие такие легко уходящие группы, как бензильная,^{57–65} ацильные,^{61, 66–68} трет-бутильная.⁶⁹



R = 2,4,6-(NO₂)₃C₆H₂, CHF₂, CCl₂F, CF₃, C₂H₅F₄,

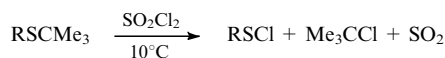
(CF₃)₂CHCF₂, CF₃CFCl, (CF₃)₂CF, CHFClCF₂,

(CF₃)₂C=CF, (CF₃)₂C=C—C₂F₅ и др.



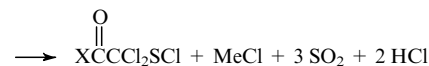
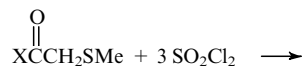
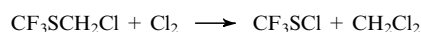
R = Me, Bu, *i*-Bu, *t*-Bu, 2-MeC₆H₄, Ph, PhCH₂,

4-NO₂C₆H₄, MeOCOCH₂CH₂, PhC≡C

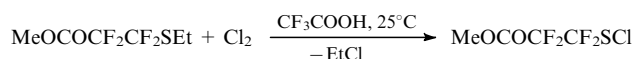


R = MeOCOCH(CF₃)CF₂, MeOOC=C—CF₃

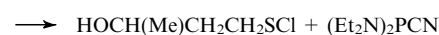
Описан ряд методов синтеза сульфенилхлоридов хлорированием сульфидов, содержащих в качестве уходящих такие группы, как хлорметильная,³³ метильная,⁷⁰ этильная.⁷¹



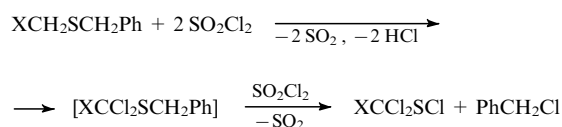
X = Ph—N—CHMe₂



Отмечается,⁷² что взаимодействие 1-роданобутан-3-ола с тетраэтилдиамидохлорфосфитом, в присутствии триэтиламина при 30°C протекает с расщеплением связи С—S и образованием 3-гидроксипропансульфенилхлорида.

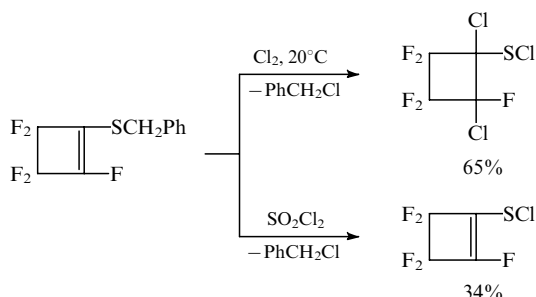


Хлоролиз связи С—S в сульфидах, содержащих активные α-СН-связи, сопровождается С-хлорированием алкильного радикала, что используется в синтезе функционально замещенных дихлорметансульфенилхлоридов.^{70, 73}

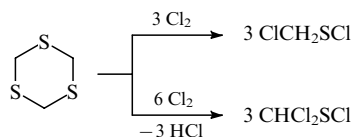


X = CN, C₆H₄SO₂, EtOCO, 4-ClC₆H₄OCO, HOCO, Alk₂NCO, ArNHCO, CF₃ и др.

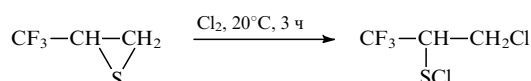
Хлоролиз связи C—S в алкенилбензилсульфидах, как правило, сопровождается присоединением хлора по связи C=C (см.^{58, 63}). Применение вместо хлора хлористого сульфурла исключает эту побочную реакцию, как, например, в случае хлорирования бензилпентафторциклобутенилсульфида.⁵⁸



Циклические сульфиды также подвергаются хлоролизу с образованием сульфенилхлоридов. Так, например, хлорирование тритиана хлором приводит в зависимости от условий к хлорметан- и дихлорметансульфенилхлоридам.⁷⁴

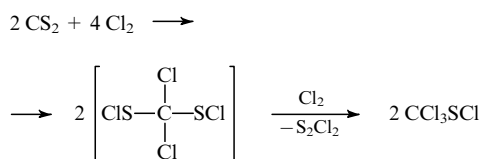


Аналогичное хлорирование трифторметилтириана протекает с образованием 1-хлор-3,3,3-трифторизопропансульфенилхлорида.⁷⁵

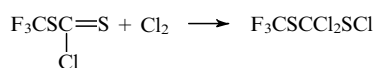
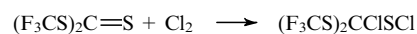
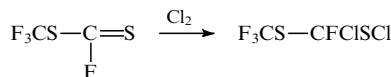
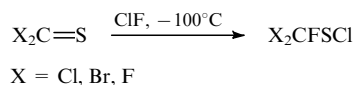
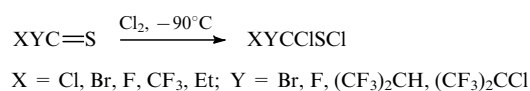


5. Синтезы на основе тиокарбонильных соединений

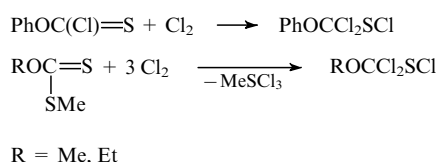
Применение тиокарбонильных соединений в синтезе сульфенилхлоридов базируется на реакции присоединения хлора по связи C=S. Так, например, взаимодействие Cl₂ с сероуглеродом лежит в основе промышленного метода получения трихлорметансульфенилхлорида (TXMCX).³³



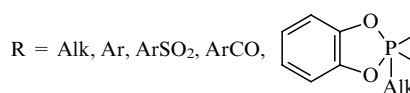
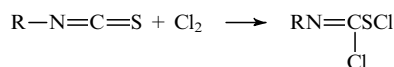
Эта реакция использована для синтеза пергалогеналкансульфенилхлоридов.^{63, 76–83}



Присоединение хлора по связи C=S хлорангидридов и эфиров тио- и дитиоугольных кислот лежит в основе синтеза функционально замещенных α,α-дихлорметансульфенилхлоридов.⁷⁴

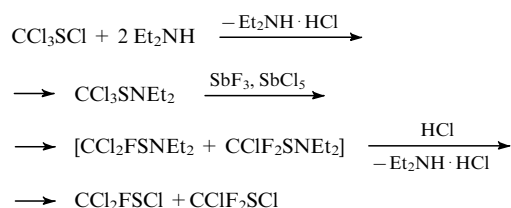


Один из методов получения иминохлорметансульфенилхлоридов базируется на реакции присоединения хлора по связи C=S изотиоцианатов.^{28, 83, 84}

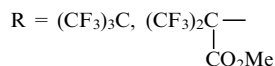
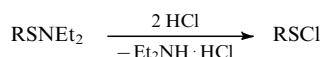
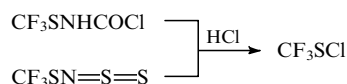


6. Синтезы на основе сульфенамидов

Известный путь образования сульфенилхлоридной группы состоит в гетеролитическом расщеплении связи S—N в сульфенамидах под действием газообразного HCl (см.^{85–87}). Однако эта реакция используется довольно редко, так как в большинстве случаев сульфенамиды получают из тех же сульфенилхлоридов, в которые они превращаются при гидрохлоролизе связи S—N. Как синтетический прием, превращение сульфенилхлоридной функции в сульфенамидную с последующим гидрохлоролизом связи S—N используется для защиты сульфенилхлоридной группы в случае модификации радикалов у атома серы, как, например, при превращении TXMCX в дихлорфтор- и дифторхлорметансульфенилхлориды.³³

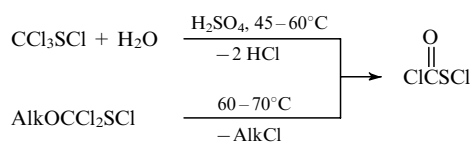


Известны случаи синтеза и других фторалкансульфенилхлоридов с использованием гидрохлоролиза связи S—N в соответствующих сульфенамидах.^{88–90}



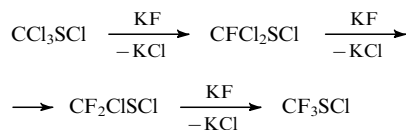
7. Модификация функциональных групп сульфенилхлоридов

Направленная модификация различных функциональных групп у атома серы сульфенилхлоридов очень часто используется в синтезе новых типов этих соединений. Особенно ценным в этом отношении является ТХМСХ, частичный гидролиз которого в концентрированной серной кислоте приводит к хлоркарбонилсульфенилхлориду,^{11,33,74} образующемуся также при термоллизе алкоксидихлорметансульфенилхлоридов.¹¹

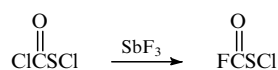


Alk = Me, Et

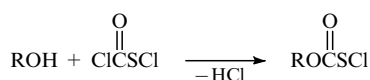
Взаимодействие ТХМСХ с фтористым калием может приводить к ступенчатому замещению атомов хлора на фтор.³³



Относительно большое количество сульфенилхлоридов получено в результате модификации группы СОСл хлоркарбонилсульфенилхлорида. Так, например, замену атома хлора этой группы на фтор можно осуществить при помощи трехфтористой сурьмы.⁸²



При взаимодействии хлоркарбонилсульфенилхлорида со спиртами в мольном соотношении 1:1 происходит замена атома хлора на алкоксильную группу.¹¹

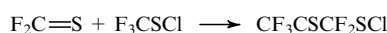


R = Me, Et, Pr, C₈H₁₇, ClCH₂CH₂, PhCH₂CH₂, MeOCH₂CH₂

8. Другие методы синтеза

Среди других методов синтеза следует упомянуть

а) присоединение сульфенилхлоридов по связи С=С тиокарбонильных соединений,⁸²

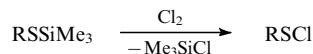


б) хлороллиз связи S—P алкиловых эфиров тиофосфорных кислот,⁶⁸



R = (CF₃)₂CHCF₂, (CF₃)₂CHCO

в) хлороллиз связи S—Si в тиосиланах.⁹¹



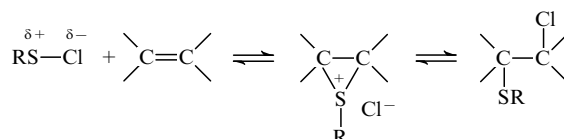
III. Синтезы на основе сульфенилхлоридов

1. Синтезы сульфидов

Синтез сульфидов на основе сульфенилхлоридов подробно описан в ранее опубликованной работе автора² и в цитируемой там литературе, поэтому в данном обзоре будут рассмотрены только синтезы функционально замещенных сульфидов, играющих важную роль в органическом синтезе.

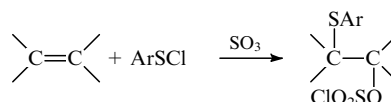
а. Синтезы β-хлоралкил(арил)сульфидов

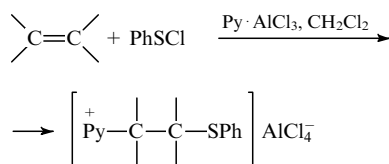
Классическим методом получения β-хлоралкилсульфидов является присоединение сульфенилхлоридов к связи С=С ненасыщенных соединений, которое протекает в мягких условиях и с высокими выходами.^{2, 4, 24, 28, 46, 92–97} Механизм данной реакции подробно обсуждается в ряде обзорных публикаций.^{2, 4, 24, 28, 46} Полагают, что реакция протекает по механизму Ad_E2, в котором катионным интермедиатом является эписульфониевый ион, и приводит, как правило, к стереоспецифическому *транс*-присоединению.²⁸



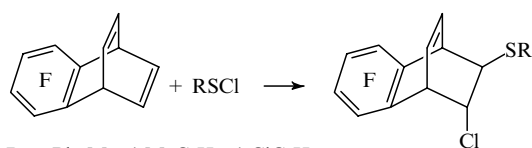
Квантовомеханические расчеты иона C₂H₄SH⁺ показали,⁹⁸ что мостиковый эписульфониевый ион более стабилен в качестве интермедиата, чем линейный карбениевый ион. При кинетическом контроле состав продуктов реакции присоединения будет отражать относительную скорость замещения по углеродному атому кольца эписульфониевого иона. Наличие α-заместителей, увеличивающих реакционную способность в реакциях типа S_N2 (Ph, C=O, C≡N, CH=CH₂ и др.), приводит к увеличению относительной скорости присоединения, в то время как алкильные группы или другие объемные заместители уменьшают относительную скорость этой реакции. В этой связи терминальные алкены реагируют с сульфенилхлоридами с образованием продуктов антимарковниковского присоединения, тогда как стиролы, производные акриловой кислоты и диены присоединяют сульфенилхлориды по правилу Марковникова.^{28, 99}

С целью повышения эффективной электрофильности эписульфониевого катиона и замены хлор-аниона другими нуклеофилами предложено проводить сопряженное присоединение сульфенилхлоридов в присутствии сильных электрофилов, таких как LiClO₄ (см.^{100–103}), SO₃ (см.¹⁰⁴), PyAlCl₃ (см.¹⁰⁵). Образующиеся при этом эписульфониевые катионы реагируют даже с такими слабыми нуклеофилами, как ацетонитрил.^{100–103}

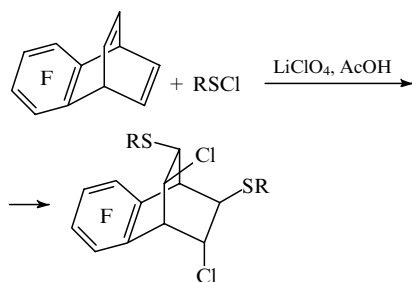




В случае взаимодействия сульфенилхлоридов и полициклических диенов применение перхлората лития может вызывать различные побочные процессы (скелетные перегруппировки и др.). Например, присоединение сульфенилхлоридов к тетрафторбензобаррелену в CH_3COOH , CH_3NO_2 , CH_2Cl_2 протекает в *экзо*-положение с образованием *транс*- β -галогенсульфидов, тогда как в присутствии перхлората лития реакция проходит с участием двух связей $\text{C}=\text{C}$ (см.¹⁰⁶).

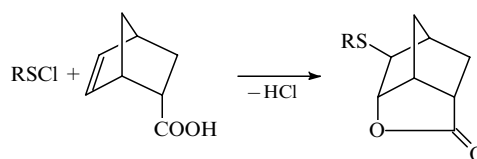


$\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$



$\text{R} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$

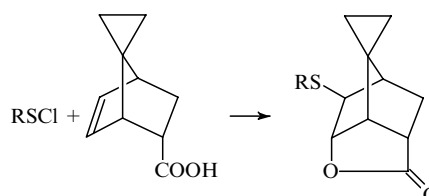
Отмечается,¹⁰⁷ что присоединение полифторалкилсульфенилхлоридов к норборн-5-ен-2-карбоновой кислоте в мягких условиях ($-20-0^\circ\text{C}$) сопровождается лактонизацией продуктов присоединения.



$\text{R} = \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3), \text{CF}_2\text{ClCF}_2, \text{CFCl}_2\text{CF}_2,$

$\text{ClCH}_2\text{CCl}(\text{CF}_3), \text{MeOOC}(\text{CF}_3)_2$

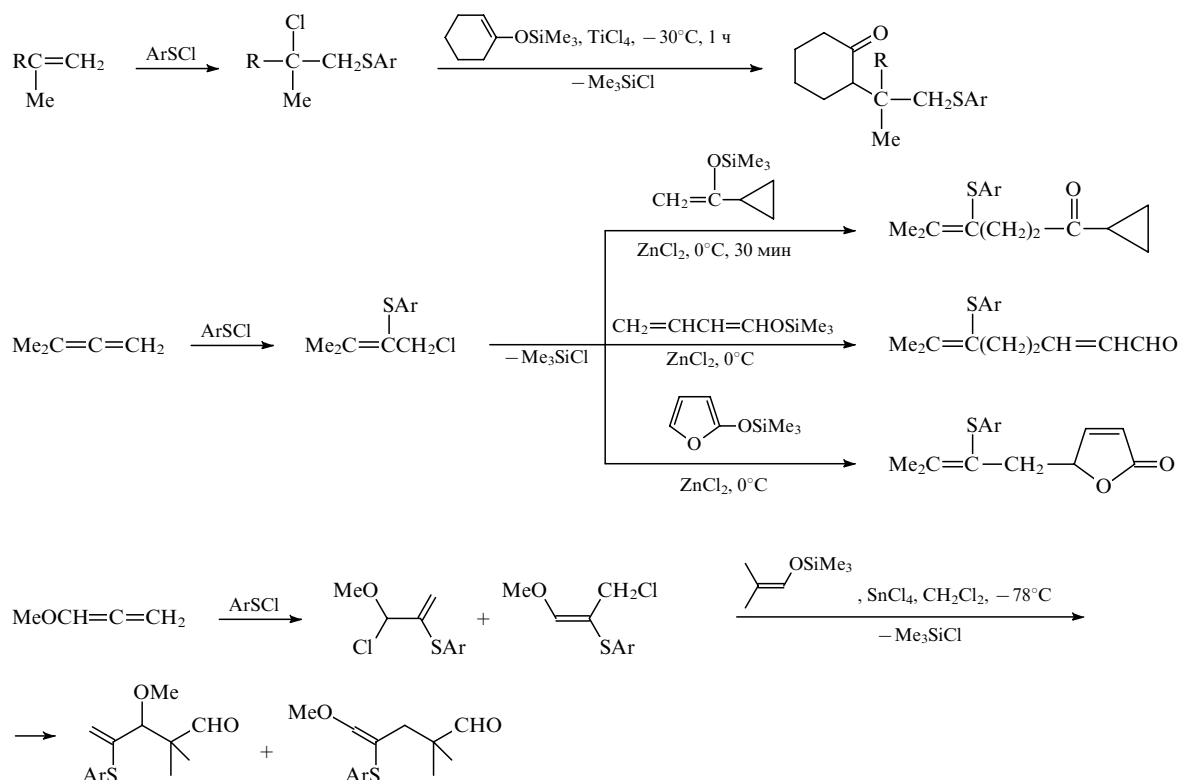
Аналогично реагирует с сульфенилхлоридами спиро(2-карбоксибицикло[2.2.1]гепт-5-ен-7,1'-циклопропан).¹⁰⁸



$\text{R} = \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3), \text{MeOOC}(\text{CF}_3)_2$

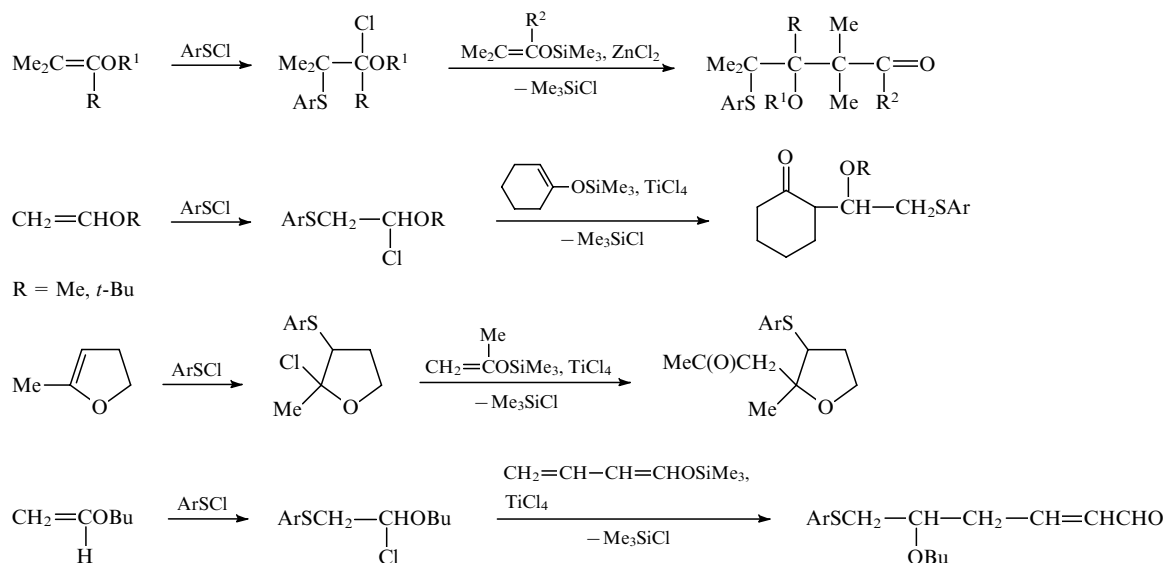
В более жестких условиях (20°C и выше) наблюдалось образование смесей соответствующих лактонов и продуктов *эндо*- и *экзо*-присоединения по $\text{C}=\text{C}$ -связи.¹⁰⁸

Схема 1



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

Схема 2



В некоторых случаях стабильность эписульфониевого иона уменьшается настолько, что присоединение сульфенилхлоридов по связи C=C протекает с участием открытого карбениевого иона с потерей стереоспецифичности.¹⁵ Примерами таких реакций являются присоединение 2,4-динитробензолсульфенилхлорида к *цис*-анетолу,¹⁰⁹ а также присоединение бензолсульфенилхлорида к напряженным циклобутенам.¹¹⁰ Как отмечается в работе¹¹¹, присоединение сульфенилхлоридов к алкенам в малополярных растворителях протекает через интермедиаты менее полярные, чем эписульфониевые соли. На основании кинетических исследований реакции присоединения арилсульфенилхлоридов к *пара*-замещенным стиrolам авторы¹¹¹ пришли к выводу о возможности образования в качестве интермедиатов всего спектра структур от неполярной (σ -сульфуран) до ионной (эписульфониевый ион). Высказано также предположение о возможности ион-парного механизма в случае присоединения сульфенилхлоридов к олефинам в уксусной кислоте.¹¹²

В присутствии кислот Льюиса (TiCl_4 , LiClO_4), а также при растворении в жидком SO_2 β -хлоралкилсульфиды легко превращаются в эписульфониевые соли, которые широко используются в реакциях β -арилтиоалкилирования с целью расширения спектра функционально замещенных сульфидов.^{10, 112, 113} Однако более удобным оказалось проведение данной реакции с использованием системы β -хлорал-

кил(арил)сульфид– TiCl_4 (или ZnCl_2 , SnCl_4), минуя стадию получения стабильной эписульфониевой соли, как, например, в случае взаимодействия с триметилсилиловыми эфирами енолов (схема 1).^{10, 114–119}

По данным авторов¹¹⁷ β -арилтио- α -алкоксиалкилирование различных типов триметилсилиловых эфиров енолов сопровождается их взаимодействием с продуктами присоединения арилсульфенилхлоридов к простым виниловым эфирам (схема 2).

По мнению авторов^{10, 120}, суммарный итог этих реакций сводится к хемоселективной конденсации двух карбонильных соединений по альдольному типу с одновременным введением γ -арилтиозаместителя, допускающего дополнительную возможность последующих превращений по этому центру.

Аналогичные результаты получены при использовании в качестве π -доноров метилтриметилсилилацеталей кетена (схема 3).^{10, 121}

В присутствии TiCl_4 или ZnBr_2 аллилсиланы также реагируют с β -галогеналкиларилсульфидами (схема 4).^{121–123}

При взаимодействии β -хлоралкил(арил)сульфидов с виниловыми эфирами в соотношении 1 : 1 образуются циклические S-катионоидные интермедиаты, реагирующие далее с нуклеофилами с образованием различных функционально замещенных сульфидов.^{10, 122, 123}

Схема 3

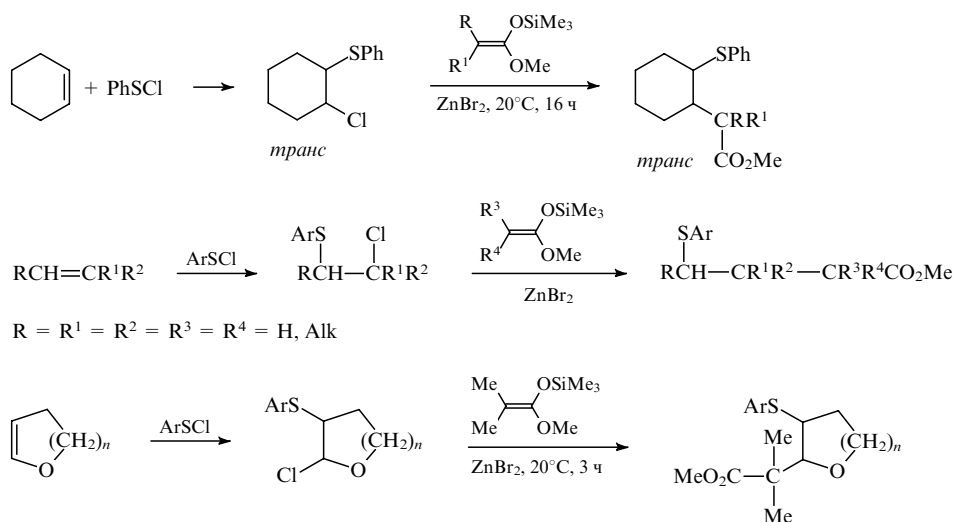
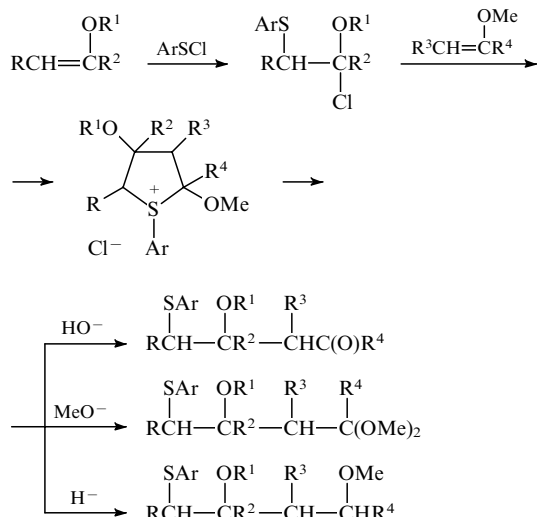
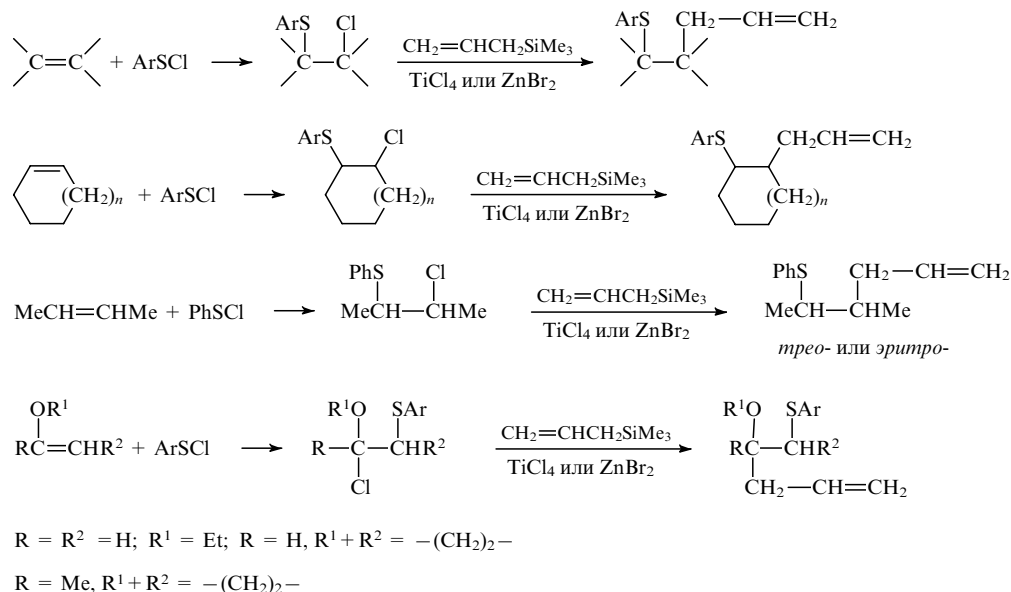
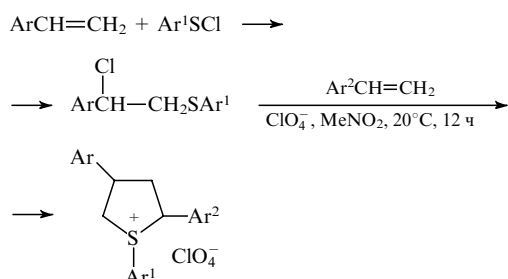


Схема 4

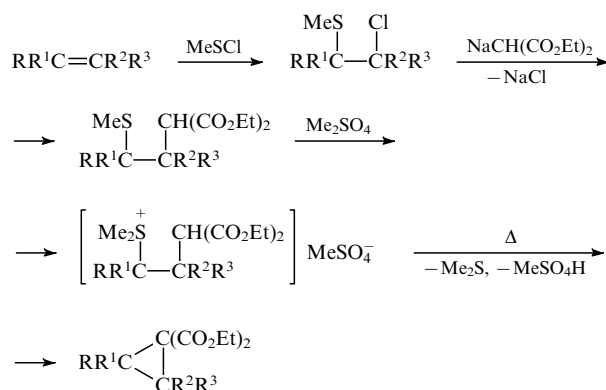


Аналогично β-хлоралкилсульфиды реагируют со стиролом и его гомологами¹²⁴ со стабилизацией интермедиатов в виде перхлоратов тетрагидротиофения.



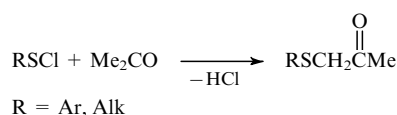
Очень важной в синтетическом отношении является реакция β-хлоралкилсульфидов с С-нуклеофилами, которая может использоваться для создания новых углерод-углеродных связей. Однако реализация этой реакции не всегда возможна, так как, например, отмечается,¹⁰ что β-хлоралкилсульфиды в присутствии таких С-нуклеофилов, как литий- или магнийорганические соединения, претерпевают элиминирование. И лишь в случае использования в качестве С-нуклеофилов натриймалонового эфира удалось получить

соответствующие продукты β-арил(алкил)тиоалкилирования, которые далее превращались в производные циклопропана.¹²⁵

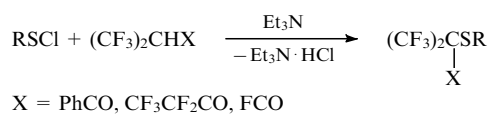


6. Синтезы оксосульфидов

Одним из наиболее распространенных методов синтеза оксосульфидов является сульфенилирование карбонильных соединений, содержащих активные СН-связи. Так, например, сульфенилхлориды относительно легко реагируют на холоду с кетонами, имеющими α-водородные атомы, с образованием β-оксосульфидов.³³



Фторсодержащие СН-кислоты взаимодействуют с сульфенилхлоридами только в присутствии триэтиламина.¹²⁶

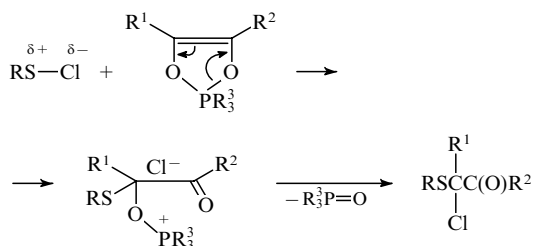


Илиды фосфора, содержащие карбонильную группу, при реакции с сульфенилхлоридами легко обменивают атом водорода метиленовой группы на алкил- или арилтио-группы даже в отсутствие оснований.³

Аналогично реагируют с алкилсульфенилхлоридами дибензоилметан,^{127, 128} ацетоуксусный эфир,^{129, 130} ацетилацетон,¹³¹ а также малоновый эфир.^{132, 133}

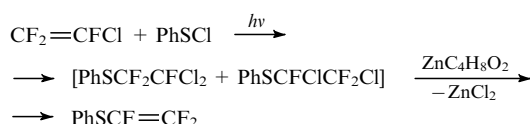
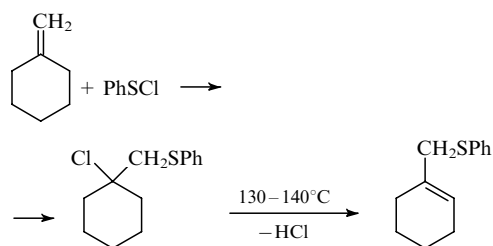
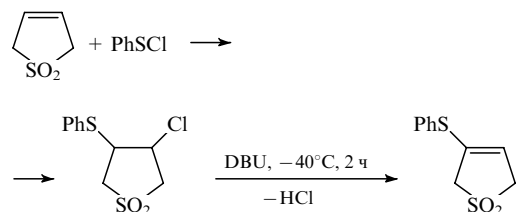
Вторым направлением использования сульфенилхлоридов в синтезе оксосульфидов является взаимодействие сульфенилхлоридов с винилокси-^{131–137} и дивинилоксисиланами,¹³⁸ а также с енолами дибутилборинатов.¹³⁹ Эта реакция протекает через стадии 1,2-присоединения сульфенилхлорида и отщепления триметилхлорсилана или дибутилхлорборана.

Описан¹⁴⁰ синтез β-оксоалкилсульфидов из сульфенилхлоридов и 1,3,2-диоксафосфоленов. Полагают,²⁸ что эта реакция протекает по полярному механизму.

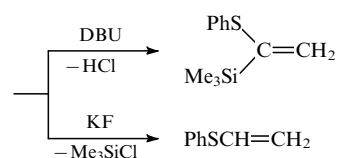
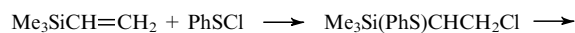


в. Синтезы ненасыщенных сульфидов

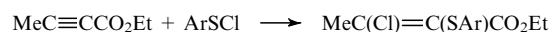
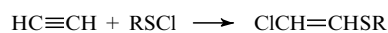
Разработано несколько вариантов синтеза ненасыщенных сульфидов на основе сульфенилхлоридов. Один из них состоит в присоединении сульфенилхлоридов по связи C=C ненасыщенных соединений с последующим дегидрохлорированием или дехлорированием продуктов присоединения. Этот вариант широко используется для синтеза винил-,^{8, 141} и аллилсульфидов.^{142, 143} В качестве дегидрохлорирующих агентов применяют *трет*-бутилат калия, 1,5-дизабизикло[5.4.0]ундец-5-ен (DBU), триэтиламин и другие органические основания. Дехлорирование осуществляют действием цинка или нагреванием.



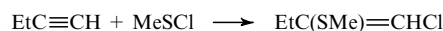
β-Хлор-α-(триметилсилил)этилфенилсульфид, который являющийся продуктом реакции фенилсульфенилхлорида с триметилвинилсиланом, может подвергаться, в зависимости от условий, дегидрохлорированию или дехлортриметилдесилилированию с образованием двух различных винилсульфидов.¹⁴⁴



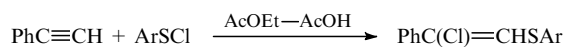
2-Хлорвинилсульфиды образуются в результате реакции сульфенилхлоридов с ацетиленом и его гомологами.^{10, 145, 146}



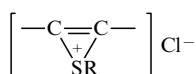
Эта реакция протекает медленнее, чем взаимодействие сульфенилхлоридов с алкенами, и с целью ее ускорения иногда применяют катализаторы, например, хлорид алюминия.¹⁰ Присоединение сульфенилхлоридов к алкилзамещенным ацетиленам протекает преимущественно против правила Марковникова, причем образующиеся продукты далее не изомеризуются.



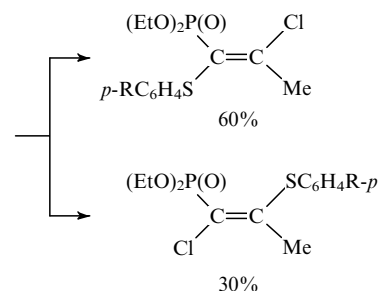
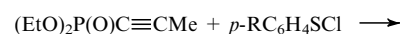
На направление присоединения заметно влияют природа растворителя и характер заместителей. Так, например, в кислых средах увеличивается содержание продукта реакции, протекающей по правилу Марковникова, при этом наряду с *транс*-аддуктами образуется также небольшое количество *цис*-аддуктов.



Полагают,¹⁰ что присоединение по правилу Марковникова происходит преимущественно в тех случаях, когда условия реакции и природа заместителей благоприятствуют образованию высокополярного интермедиата типа тииреиновой соли.



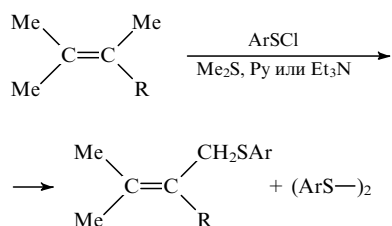
В случае реакции, протекающей против правила Марковникова, происходит, по-видимому, распад первоначально образующегося интермедиата. Присоединение арилсульфенилхлоридов к диэтиловому эфиру пропинилфосфоновой кислоты протекает стереоселективно с образованием в соотношении 2:1 двух региоизомеров, имеющих *E*-конфигурацию.¹⁴⁷



R = H, Me

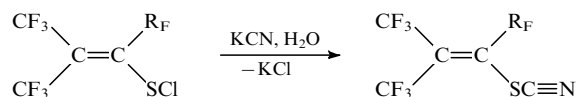
Отмечается,¹⁴⁸ что при действии на интернальные алкены арилсульфенилхлоридов в присутствии диметилсульфида,

пиридина или триэтиламина происходит замещение водорода метильной группы алкена арилсульфенильным фрагментом с образованием непредельных сульфидов. При этом часть сульфенилхлорида превращается в дисульфид.

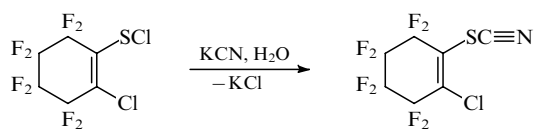


R = CH₃, 4-MeOC₆H₄; Ar = 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄

В работе¹⁴⁹ описан синтез перфторированных α,β-непредельных тиоцианатов, заключающийся во взаимодействии перфторированных α,β-непредельных сульфенилхлоридов с цианистым калием в водной среде. Эта реакция протекает в мягких условиях (5–10°C, 20 мин) и для нее характерны высокие выходы целевых продуктов (50–70%).

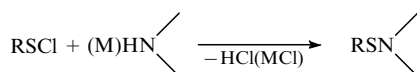


R_F = F, C₂F₅

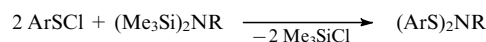


2. Синтезы сульфенамидов

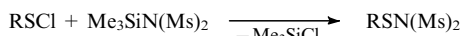
Одной из важнейших реакций сульфенилхлоридов является их взаимодействие с соединениями, содержащими связи N–H или N–M (M = Na, K, Ag).



На основе этой реакции разработан целый ряд препаративных методов синтеза сульфенамидов, в том числе биологически активных препаратов.^{13, 85–87, 150} В зависимости от природы сульфенилхлорида и соединения, содержащего NH-группу, сульфенилирование осуществляют в безводных инертных органических растворителях в присутствии акцепторов хлористого водорода (пиридин, триэтиламин) или в водно-щелочных средах. Описано сульфенилирование аммиака,^{151–154} первичных^{155–159} и вторичных^{160–165} аминов, гидразинов и гидразидов,²⁸ амидов карбоновых,^{165–171} сульфоновых^{172–177} и фосфорных^{178, 179} кислот, цианамидов,^{180, 181} имидов,^{27, 160} фосфин-^{182–184} и сулфинимидов^{185, 186} имидозифоров,¹⁸⁷ сулфинамидинов,¹⁸⁸ силанов,^{89, 189–191} производных глицина,^{192–197} азотсодержащих гетероциклических соединений.^{33, 198} В некоторых случаях в реакцию с сульфенилхлоридами вместо аминов и амидов вводят их силилированные производные, при взаимодействии которых с сульфенилхлоридами происходит расщепление связи N–Si и образование связи N–S (см.^{199, 200}).

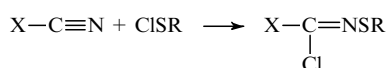


Ar = 4-NO₂C₆H₄, PhCH₂, Ac, PhSO₂



R = Me, CCl₃, Ph, 2-NO₂C₆H₄

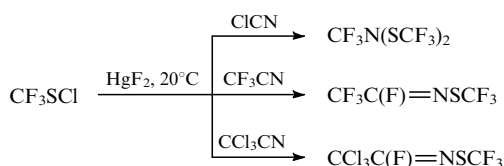
Вторым направлением использования сульфенилхлоридов в синтезе сульфенамидов является их присоединение к связи C≡N (см.³³). Таким путем реагируют ТХМСХ с 2,4-диметилфенилцианатом^{33, 201} и *N*-бензоилцианамидом,²⁰² дихлорфторметансульфенилхлорид с хлорцианом,²⁰³ трифторметансульфенилхлорид с тетрацианэтиленом²⁰³ и хлорцианом.²⁰⁴



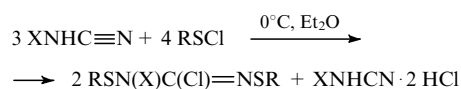
X = 2,4-Me₂C₆H₃O, PhCONH, (NC)₂C=CCN, Cl;

R = CCl₃, CF₃

В присутствии двухфтористой ртути трифторметансульфенилхлорид легко присоединяется к связи C≡N хлорциана и нитрилов трифторуксусной и трихлоруксусной кислот.²⁰⁵ Взаимодействие сопровождается замещением хлора на фтор.

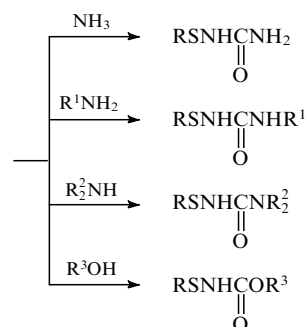
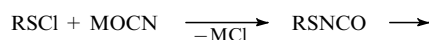


Реакция сульфенилхлоридов с цианамидом и его *N*-алкилпроизводными сопровождается сульфенилированием амидогруппы.^{206, 207}



R = CCl₃, CFCl₂, CF₃

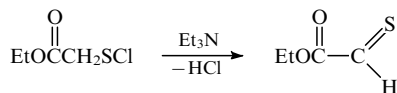
Третьим направлением использования сульфенилхлоридов в синтезе сульфенамидов является их превращение в сульфенилизоцианаты с последующей обработкой последних аммиаком, аминами или спиртами.^{208–211} Как правило, синтез сульфенилизоцианатов осуществляют *in situ* взаимодействием сульфенилхлорида с AgOCN или NaOCN в безводных инертных органических растворителях.



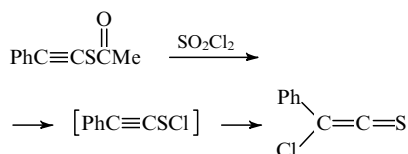
R¹ = R² = Alk, Ar; R³ = Alk, Bz; M = Ag, Na

3. Синтезы тиокарбонильных соединений

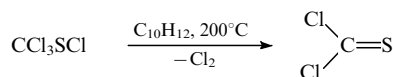
Сульфенилхлориды, содержащие в α -положении активные СН-связи, при обработке основаниями (триэтиламин, NaOH и др.) генерируют тиоальдегиды, которые используются в органическом синтезе в качестве высокореакционных способных интермедиатов.^{1, 43}



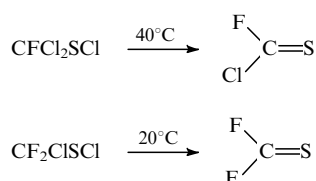
Некоторые сульфенилхлориды образуют тиоальдегиды в результате фотолиза. Так, например, фотолиз этансульфенилхлорида при его облучении УФ-светом с длиной волны 365 нм рекомендован²¹² в качестве препаративного метода получения тиоацетальдегида. Сульфенилхлориды, содержащие у атома S *sp*-гибридизованный атом C, легко изомеризуются в тиокетены.⁶⁷



Обработка пергалогеналкансульфенилхлоридов раствором Na_2CS_3 в хлороформе или BaCS_3 в смеси $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию полисульфидных производных политиокарбоновых кислот $(\text{RSS})_2\text{C}=\text{S}$ ($\text{R} = \text{CCl}_3$, CCl_3CCl_2 , CF_3CCl_2 , $\text{CClF}_2\text{CCl}_2$).²¹³ Разработан ряд препаративных методов синтеза тиокарбонилдигалогенидов, базирующихся на реакции восстановления пергалогенметансульфенилхлоридов. Так, например, нагревание TXMCX с тетралином приводит к образованию тиофосгена.^{24, 33}



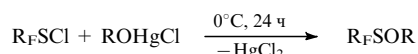
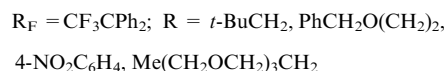
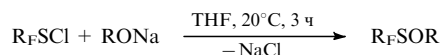
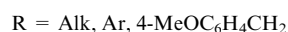
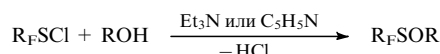
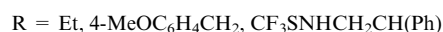
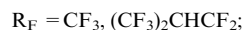
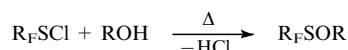
В присутствии олова дихлорфторметансульфенилхлорид и дифторхлорметансульфенилхлорид восстанавливаются в тиокарбонилфторхлорид и тиокарбонилдифторид соответственно.³³



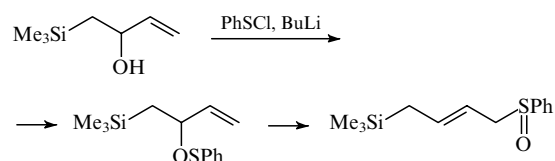
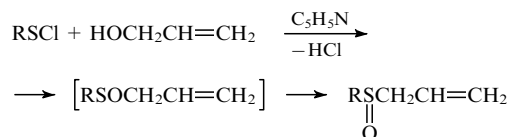
4. Синтезы эфиров сульфеновых кислот

Эфиры сульфеновых кислот образуются при взаимодействии сульфенилхлоридов с алкоholes (фенолятами) или со спиртами (фенолами) в присутствии пиридина или триэтиламина.^{13, 24, 33, 159} Реакция протекает не всегда гладко, особенно в случае алифатических сульфенилхлоридов и спиртов. Это обусловлено тем, что образующийся сульфенат благодаря высокой нуклеофильности серы может реагировать с сульфенилхлоридом с образованием дисульфида и других побочных продуктов, понижающих выход и затруд-

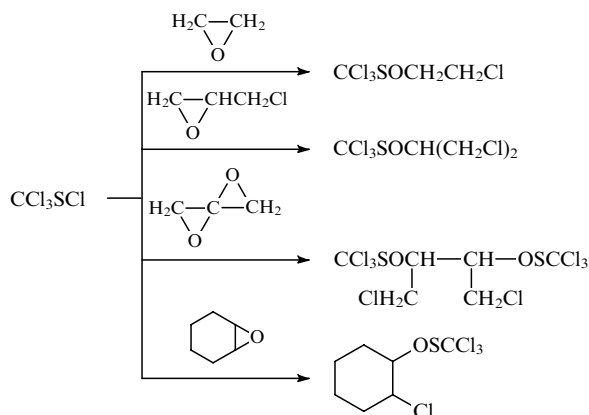
няющих выделение сульфенатов.²⁸ Более гладко реакция протекает в случае сульфенилхлоридов, содержащих у атома серы сильные электроакцепторные группы, понижающие нуклеофильность атома серы в образующемся сульфенате, а следовательно, затрудняющих его взаимодействие с сульфенилхлоридом. Так, например, относительно стабильные сульфенаты получены при взаимодействии полифторалкилсульфенилхлоридов со спиртами при нагревании,⁶⁹ а также в присутствии акцепторов хлористого водорода (триэтиламин, пиридин)^{214–216} или с алкоholes и фенолятами щелочных металлов²¹⁷ и ртути.²¹⁸



Описаны стабильные эфиры 2,4,6-тринитробензолсульфеновой,⁴⁷ 2,4-динитробензолсульфеновой,^{4, 28} трихлорметансульфеновой³³ и дихлорфторметансульфеновой³³ кислот. При сульфенировании фенолов и нафтолов лучше использовать их натриевые соли, что исключает конкурирующую реакцию электрофильного замещения атомов водорода бензольного ядра.⁸ Введение в реакцию с TXMCX вместо спиртов их алкоholes, особенно в случае избытка последних, приводит к образованию алкилортокарбонатов.²¹⁹ Приведенные выше методы не пригодны для синтеза аллилсульфенатов, за исключением аллиловых эфиров 2,4-динитробензолсульфеновой кислоты, поскольку образующиеся эфиры, в результате 2,3-сигматропной перегруппировки легко превращаются в аллилсульфоксиды.³³



Хлоралкиловые эфиры трихлорметансульфеновой кислоты образуются при взаимодействии TXMCX с 1,2-эпоксидами.³³

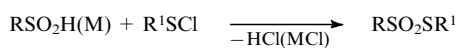


5. Синтезы тиоловых эфиров сульфоновых, карбоновых и фосфорных кислот

Гидролиз сульфенилхлоридов приводит к образованию смеси продуктов с преобладающим содержанием тиоловых эфиров сульфоновых или сульфоновых кислот, что обусловлено как строением исходного сульфенилхлорида, так и условиями гидролиза.^{13,33} Так, например, при изучении гидролиза дихлорфторметан- и дифторхлорметансульфенилхлоридов в нейтральной среде авторам²²⁰ удалось выделить тиоловые эфиры сульфоновых кислот. Тиоловые эфиры сульфокислот являются одним из продуктов гидролиза сульфенилхлоридов в кислых средах.²²¹



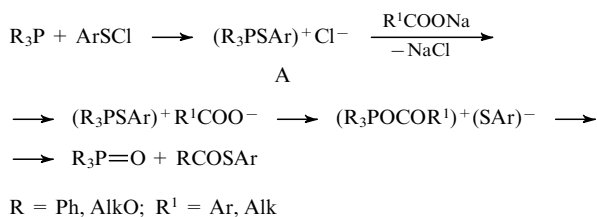
Отмечалось²²² образование соответствующего тиолсульфоната в реакции *n*-хлорбензолсульфенилхлорида с безводной муравьиной кислотой. Взаимодействие сульфенилхлоридов с сульфоновыми кислотами^{28,223} или их серебряными²⁸ и натриевыми¹⁷⁴ солями приводит к несимметричным тиолсульфонатам.



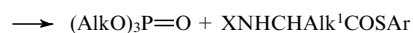
R, R¹ = Alk, Ar

M = Na, Ag

Тиоловые эфиры карбоновых кислот образуются при взаимодействии арилсульфенилхлоридов с трифенилфосфином или с триалкилфосфитами в присутствии солей карбоновых кислот. Полагают,²²⁴ что промежуточной в этой реакции является квазисульфониевая соль А, взаимодействие которой с карбоксилат-анионом приводит к конечным продуктам.



Аналогичная реакция арилсульфенилхлоридов с триалкилфосфитами и *N*-ациламинокарбоновыми кислотами в присутствии оснований предложена в качестве препаративного способа получения арилтиоловых эфиров *N*-ациламинокарбоновых кислот.^{225,226}



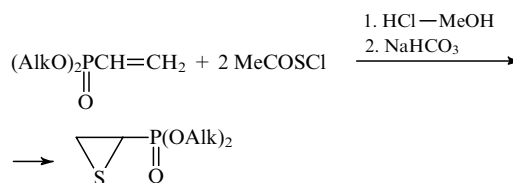
X = CF₃CO, Ph, PhCH₂OCO

Синтезы тиоловых эфиров фосфорных кислот и других фосфорсеросодержащих соединений на основе сульфенилхлоридов подробно описаны в монографии⁴, а также в обзоре³³ и в цитируемой там литературе, поэтому в данной работе рассматриваться не будут.

6. Синтезы гетероциклических соединений

а. Синтезы на основе монофункциональных сульфенилхлоридов

Применение монофункциональных сульфенилхлоридов в синтезе гетероциклических соединений базируется на их присоединении к связи C=C ненасыщенных соединений с последующей циклизацией образующихся интермедиатов.^{4,13,33} Так, например, описан²²⁷ синтез диалкиловых эфиров 1,2-эпителиозанфосфоновой кислоты, базирующийся на реакции присоединения ацетилсульфенилхлорида к алкиловым эфирам винилфосфоновой кислоты с последующей обработкой образующегося аддукта раствором хлористого водорода в метаноле, а затем бикарбонатом натрия.



Отмечается,^{4,228,229} что введение винильной группы в положение 3 алленилфосфоната приводит к системе двойных связей, к которой присоединяются алкансульфенилхлориды.

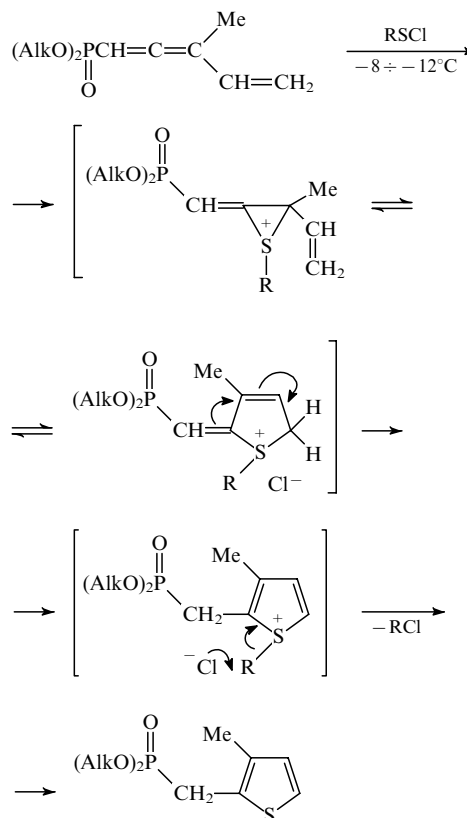
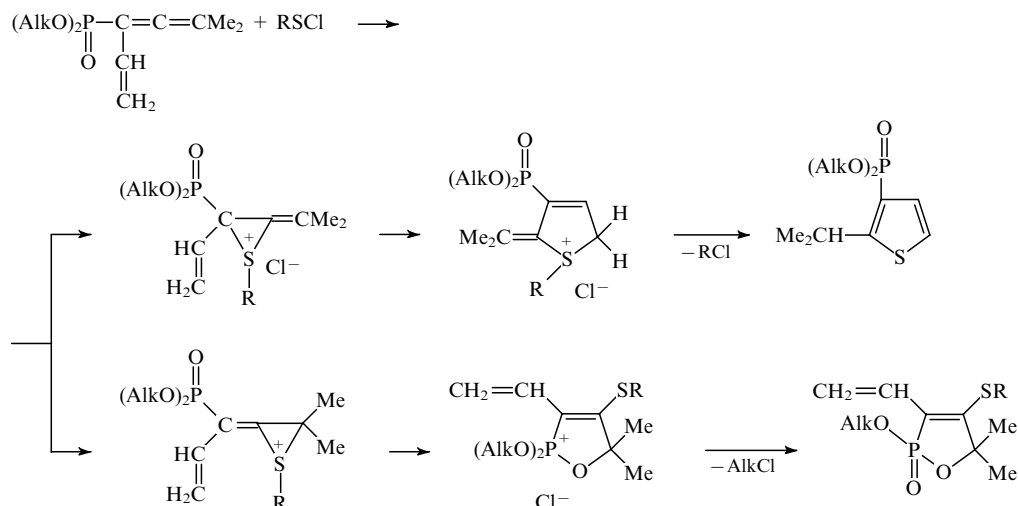


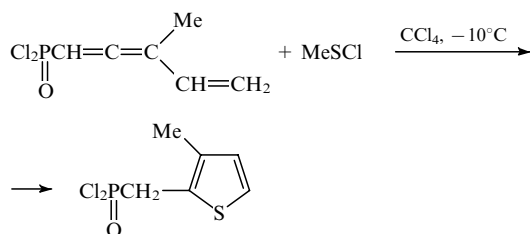
Схема 5



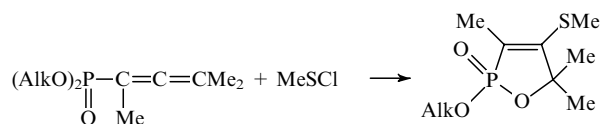
риды относительно легко с образованием эписульфониевого иона, способного к расширению цикла до пятичленного с последующим превращением в производное тиофена.

Аналогичная реакция алкансульфенилхлоридов с алленилфосфонатами, содержащими винильный заместитель в положении 1, приводит к смеси 3-винил-1,2-оксафосфол-3-енов и фосфорилированных тиофенов, на соотношение которых оказывает влияние температура реакции (схема 5).^{4, 228, 230}

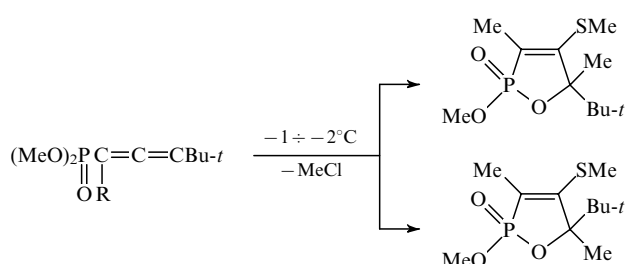
Производные 2,2-дихлорфосфорилметилтиофена образуются с выходом 53% в результате присоединения метансульфенилхлорида к алкан-1,2,4-триенилфосфонилдихлоридам.²³¹



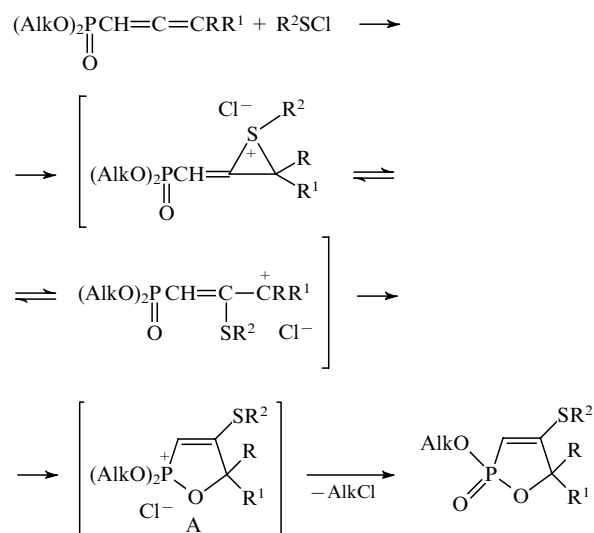
Присоединение метансульфенилхлорида к 1,3,3-триметилалленилфосфонатам приводит к производным 1,2-оксафосфолена-3 (см.²²⁸).



В случае 1,3,3-тризамещенных алленилфосфонатов, содержащих в γ -положении *tert*-бутильную группу, образуется смесь двух стереоизомеров, что было доказано методом ЯМР-спектроскопии.²³²



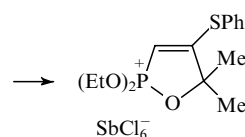
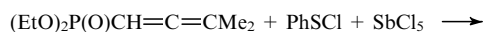
В результате присоединения сульфенилхлоридов к диалкиловым эфирам 3,3-дизамещенных алленилфосфоновых кислот, перегруппировки эписульфониевого иона, циклизации и деалкилирования образуются 4-органилтио-1,2-оксафосфол-3-ены.^{233–237}



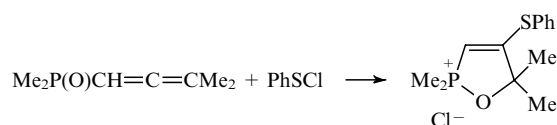
$\text{R}, \text{R}^1 = \text{Alk}$ или $\text{R} + \text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_5-$

$\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Ph}, 2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$

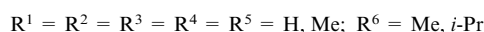
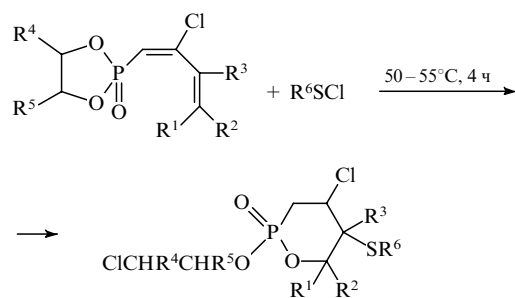
Образование промежуточной фосфониевой соли А было доказано выделением ее в виде гексахлорантимоната 1,2-оксафосфол-3-ения.²³⁸



Квазифосфониевая соль была выделена также при взаимодействии фенилсульфенилхлорида с оксидом диметил-(3-метилбута-1,2-диенил)фосфина на холоду.²³⁴



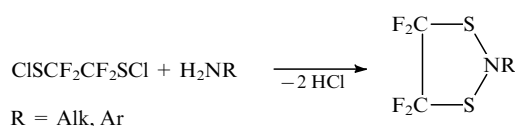
В хлороформе или дихлорэтано алкансульфенилхлориды реагируют с 1,3,3-диоксафосфолан-2-оксидами с образованием 1,2-оксафосоринов.²³⁹



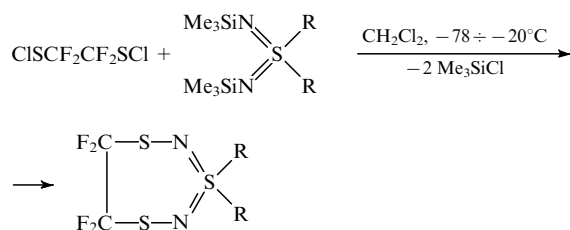
Присоединение арилсульфенилхлоридов к 2-аллилфенолам и последующая циклизация образующихся аддуктов приводят к получению 2-фенилтиометилбензофуранов.²⁴⁰

б. Синтезы на основе бифункциональных сульфенилхлоридов

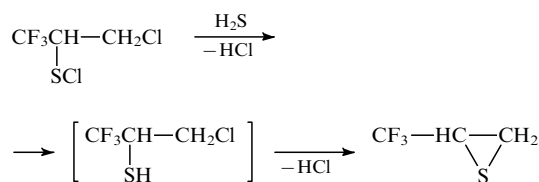
Более широкое применение в синтезе гетероциклических соединений имеют бифункциональные сульфенилхлориды.¹³ Так, например, ряд *N*-замещенных 1,3,2-дитиазолидинов был получен взаимодействием тетрафторэтил-1,2-дисульфенилхлорида с первичными аминами.¹⁵⁶



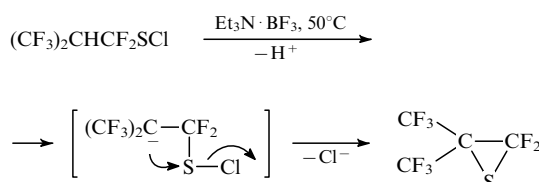
При взаимодействии этого же дисульфенилхлорида с *N,N'*-бис(триметилсилил)сульфодимидами с высокими выходами образуются 1,3,5-тритиа-2,4-дiazепины.¹³



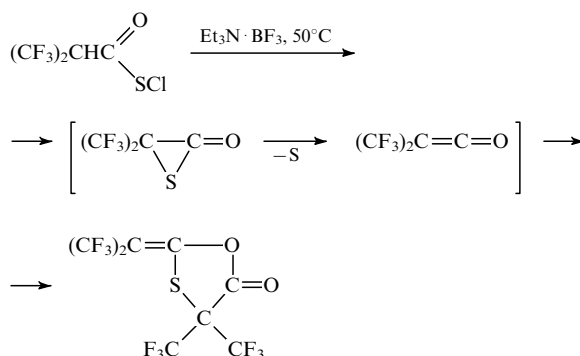
Большое количество гетероциклических соединений получено на основе других полифторалкансульфенилхлоридов. Способность этих сульфенилхлоридов к циклообразованию обусловлена, в первую очередь, аниотропными превращениями в трехцентровых системах $\text{C}-\text{C}-\text{S}$ (см.^{13,241}). Отмечается,²⁴² что 1,1,1-трифтор-3-хлор-2-пропансульфенилхлорид при обработке H_2S в *N*-метилпирролидоне легко превращается в трифторметилтиран. Промежуточным продуктом этой реакции является 1,1,1-трифтор-3-хлор-2-пропантиол.



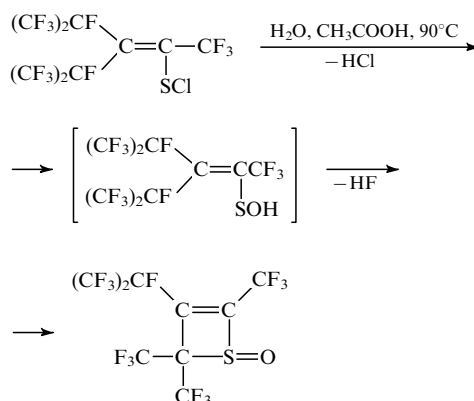
Дегидрохлорирование 2-гидроперфторизобутансульфенилхлорида в присутствии комплекса $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ приводит к образованию перфторизобутентиооксида.⁶⁹



В случае гексафторизопропилкарбонилсульфенилхлорида реакция протекает более сложно. Образующийся в результате дегидрохлорирования этого сульфенилхлорида тиран десульфирован в условиях реакции, превращаясь в бис(трифторметил)кетен, который далее реагирует с тираном по схеме реакции [3 + 2]-циклоприсоединения.⁶⁹



Образование тиетенового цикла наблюдалось^{13,243} при кислотном гидролизе перфтор-3-изопропил-4-метилпент-2-ен-2-сульфенилхлорида. Промежуточным продуктом в данной реакции является неустойчивая сульфеновая кислота.



Широкое применение в синтезе гетероциклических соединений нашел ТХМСХ.³³ Так, взаимодействие этого соединения с 25%-ным водным раствором аммиака в двухфазной системе бензол-вода приводит к образованию 2,3,7,8-тетрахлор-5,10,11,12-тетратио-1,4,6,9-тетраазатрицикло[5.3.11^{2,6}]додека-3,8-диена.²⁴⁴

При взаимодействии ТХМСХ с ароматическими аминами образуются нестабильные *N*-арилтрихлорметансуль-

фенамиды, которые в присутствии оснований или при нагревании превращаются в 2,5-диарил-3,3,6,6-тетрахлор-1,4-дитиа-2,5-диазины.²⁰¹

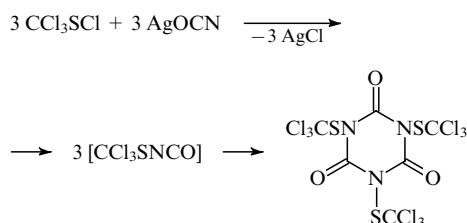
Реакция ТХМСХ с 2-аминопиридином приводит к образованию 2-(*N*-трихлорметансульфенил)аминопиридина, который при избытке последнего превращается в 3-(2-пиридил-имино)-3Н-1,2,4-тиадиазол[4,3- α]пиридин.^{201, 245}

При нагревании ТХМСХ с амидами карбоновых кислот в диоксане образуются 5-арил-1,3,4-оксадиазол-2-оны.²⁴⁶ Промежуточными в этой реакции являются *N*-арилтрихлорметансульфенамиды, которые в присутствии оснований претерпевают реакцию гетероциклизации.^{86, 175, 247, 248}

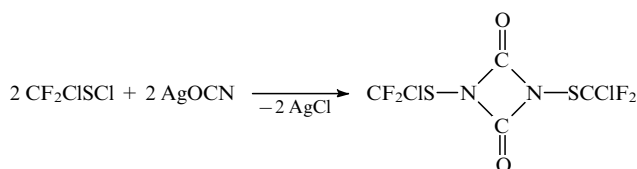
Ряд производных 1,2,4-тиадиазола был получен взаимодействием ТХМСХ с амидами карбоновых кислот и *S*-алкилизотионеиновыми солями.³³

Аналогично с амидами карбоновых кислот реагируют дихлорметан- и дихлорфторметансульфенилхлориды.^{28, 33}

Обработка ТХМСХ изоцианатом серебра приводит к неустойчивому трихлорметансульфенилизотионату, тримеризующемуся в 2,4,6-триоксо-1,3,5-трис(трихлорметансульфенил)-1,3,5-триазин.²⁴⁹



Аналогичная реакция изоцианата серебра с дифторхлорметансульфенилхлоридом приводит к образованию 1,3-бис(дифторхлорметансульфенил)-2,4-диоксо-1,3-дiazетидина.^{208, 209}



Важное препаративное значение для синтеза различных пятичленных сероазотсодержащих гетероциклических соеди-

нений, имеет хлоркарбонилсульфенилхлорид.¹¹ Два реакционных центра (сера и углерод), а также высокая лабильность связей S—Cl и C—Cl наделяют этот реагент комплексом свойств, весьма ценных для реакций гетероциклизации. В зависимости от природы бифункционального соединения, хлоркарбонилсульфенилхлорид может реагировать с ним с участием на первой стадии реакции атома С или атома S с включением на второй стадии реакции второго реакционного центра, как, например, в случае взаимодействия хлоркарбонилсульфенилхлорида с производными тиомочевины, мочевины и гуанидина (схема 6).²⁵⁰

На основе хлоркарбонилсульфенилхлорида и 1,3-бифункциональных соединений разработан целый ряд препаративных методов синтеза различных пятичленных гетероциклических соединений, представленных на схеме 7.¹¹

Взаимодействие хлоркарбонилсульфенилхлорида с производными бензамидоксима в ацетонитриле в присутствии триэтиламина приводит к образованию двух продуктов — 3-арил-1,2,4-тиадиазол-5-онов и 3-арил-1,2,4-оксадиазол-5-онов.²⁵¹

Конденсация хлоркарбонилсульфенилхлорида с 2-амино-тиазолом в тетрагидрофуране в присутствии оснований протекает с образованием тиадиазолон, имеющего сочленение колец в положениях 2, 3, тогда как конденсация в хлороформе приводит к тиадиазолону с сочленением колец в положениях 3, 4.²⁵²

Большое количество методов синтеза пятичленных азотсодержащих гетероциклов было разработано на основе иминохлорметансульфенилхлоридов. Однако многие из этих методов еще недостаточно испытаны и не ясно, имеют ли они общий характер. С другой стороны, большинство этих соединений являются нестабильными, синтез и реакции с которыми осуществляются *in situ*, что также ограничивает их применение в синтезах гетероциклов. Так, например, описанный в литературе¹¹ синтез 2-фенил-5-хлор-3-оксо-1,2,4-тиадиазолина заключается в хлорировании фенилкар-

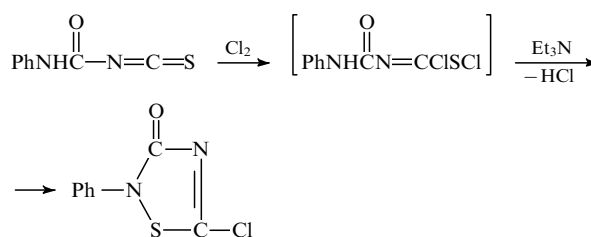
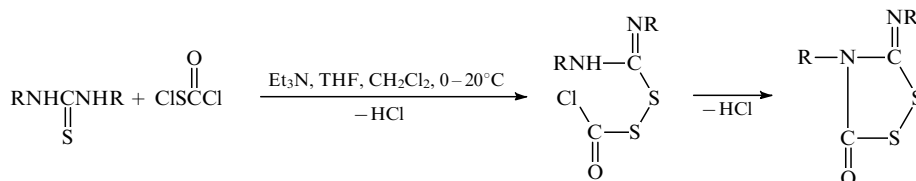
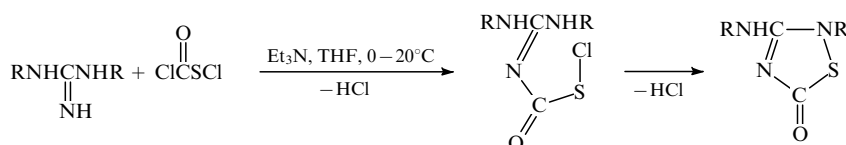


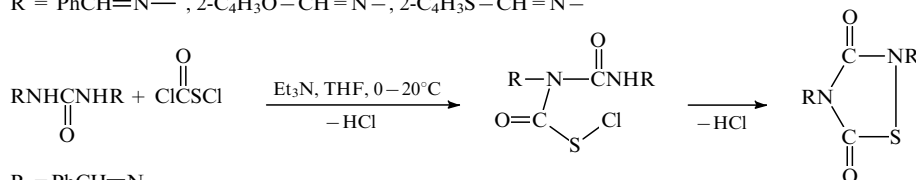
Схема 6



R = Ph, XCH=N— (X = Ph, 2-C₄H₃O, 2-C₄H₃S, 2-C₅H₄N, 3-C₅H₄N)

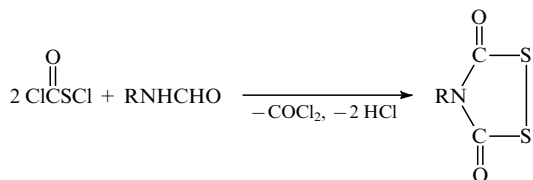
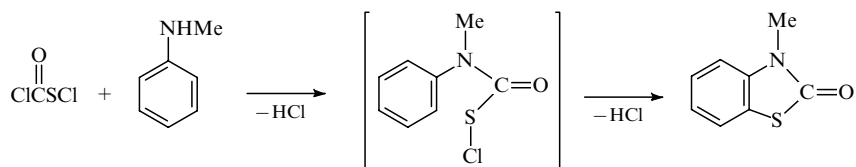


R = PhCH=N—, 2-C₄H₃O—CH=N—, 2-C₄H₃S—CH=N—

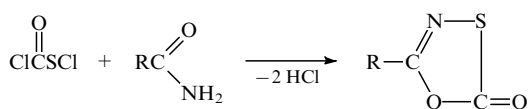


R = PhCH=N—

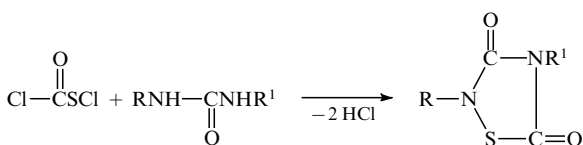
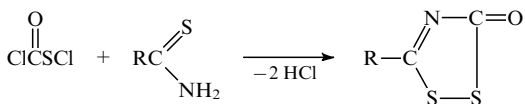
Схема 7



R = Me, C₅H₁₁, Ph, 3,4-Cl₂C₆H₃, 3-Cl-4-MeOC₆H₃

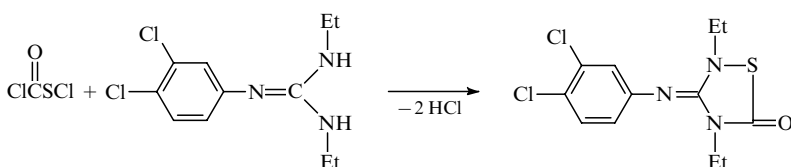
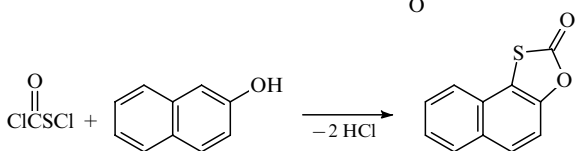
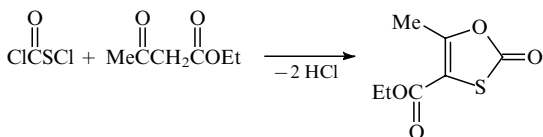
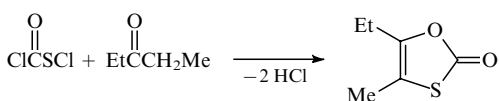
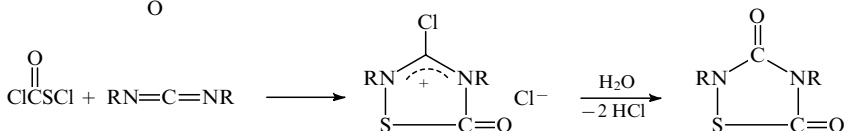


R = 2-MeOC₆H₄, 3-MeOC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 2-BrC₆H₄, 2-IC₆H₄, 2-MeC₆H₄



R = Me, MeOCH₂, C₆H₁₁, Ph, 2-CF₃C₆H₄, 3,4-Cl₂C₆H₃, 3-Cl-4-MeC₆H₃

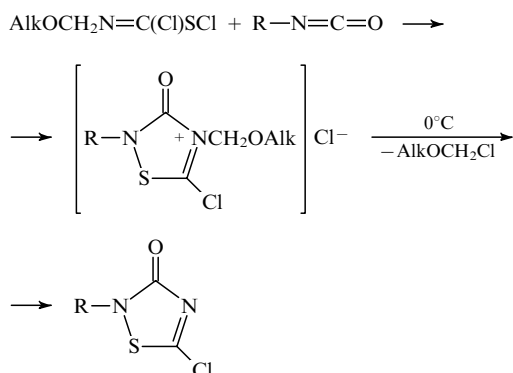
R¹ = Me, MeOCCH₂, C₆H₁₁, Ph



бамоилизотиоцианата с последующей обработкой промежуточного фенолкарбамоилиминохлорметансульфенилхлорида третичным амином.

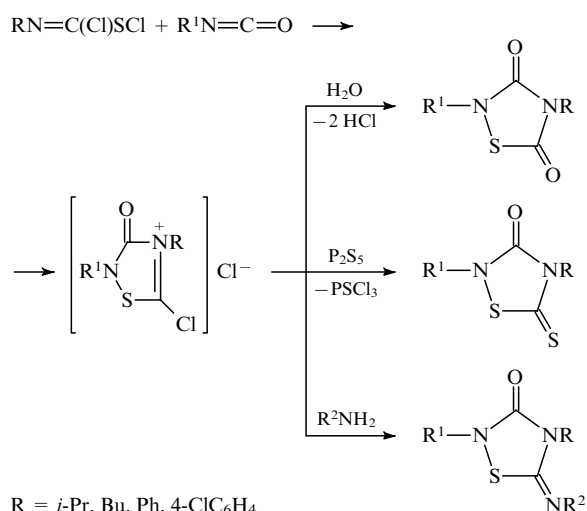
Аналогичные соединения образуются при взаимодействии алкоксиметилиминохлорметансульфенилхлоридов с изоцианатами. Образующийся на первой стадии этой реак-

ции интермедиат превращается в результате отщепления алкилхлорметилового эфира в конечный продукт.



R = Me, *i*-Pr, Ph, 2-BrC₆H₄, 3,4-Cl₂C₆H₃, 4-EtOC₆H₄

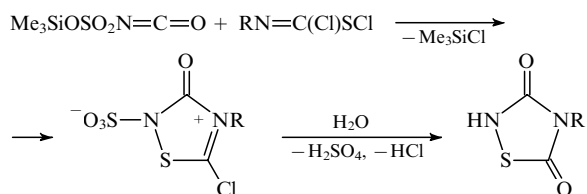
Образующиеся в реакциях иминохлорметансульфенилхлоридов с изоцианатами интермедиаты относительно легко взаимодействуют с различными нуклеофильными реагентами, давая пятичленные сероазотсодержащие гетероциклические соединения.^{253, 254}



R = *i*-Pr, Bu, Ph, 4-ClC₆H₄

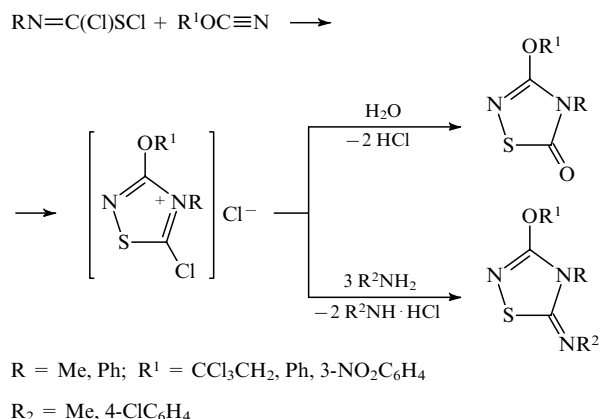
R¹ = Me, Et, Ph; R² = Bu, C₆H₁₁, Ph

Взаимодействие иминохлорметансульфенилхлоридов с триметилсилилоксисульфонилоизоцианатом протекает с расщеплением связи Si—O и образованием продукта, имеющего биполярную структуру, при гидролизе которого получают 1,2,4-тиадиазолидин-3,5-дионы.²⁵⁴



R = Me, Bu, PhCH₂, Ph, 3,4-Cl₂C₆H₃

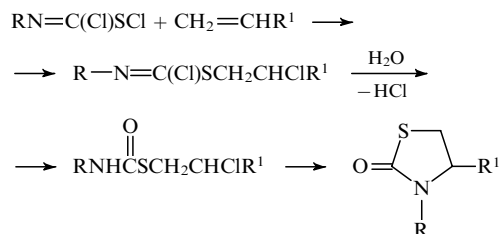
Присоединение иминохлорметансульфенилхлоридов по связи C≡N цианатов также протекает с образованием интермедиатов, гидролиз и аминолит которых приводит к производным 1,2,4-тиадиазолина.¹¹



R = Me, Ph; R¹ = CCl₃CH₂, Ph, 3-NO₂C₆H₄

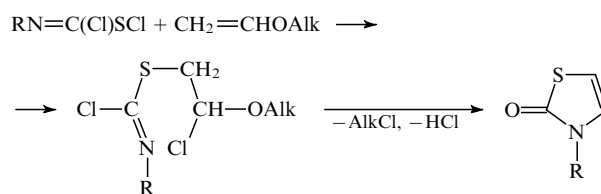
R₂ = Me, 4-ClC₆H₄

Присоединение иминохлорметансульфенилхлоридов по связи C=C олефинов сопровождается образованием аддуктов, гидролиз которых приводит к *S*-эфирам тиокарбаминовой кислоты, циклизующимся в 2-оксо-1,3-тиазолидины.²⁵⁵



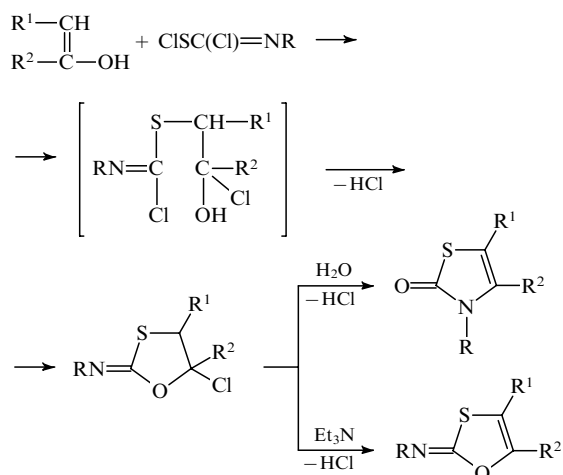
R = Me, Ph, R¹ = Alk

В случае присоединения к виниловым эфирам циклизация аддуктов протекает с отщеплением галоидалкана и хлористого водорода и образованием 2-оксо-1,3-тиазолинов.²⁵⁶

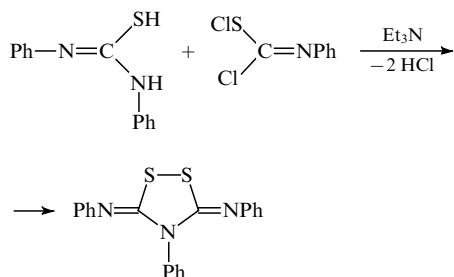


R = Me, Bu, Ph

Кетоны реагируют с иминохлорметансульфенилхлоридами в енольной форме с образованием аддуктов, стабилизирующихся при внутримолекулярной циклизации.²⁵⁶



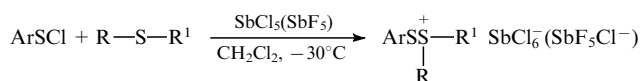
Дифенилтиомочевина реагирует с *N*-фенилиминохлорметансульфенилхлоридом в тиольной форме с образованием 3,5-бис(фенилимино)-4-фенил-1,2,4-дитиазолидина.¹¹



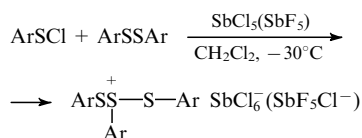
7. Синтезы соединений четырех- и шестивалентной серы

а. Синтезы арилтиосульфониновых и арил(бисарилтио)сульфониновых солей

Соли арилтиосульфония и арил(бисарилтио)сульфония относятся к особому типу производных четырехвалентной серы, а именно к S-катионидным соединениям, имеющим на одном из атомов серы положительный заряд. Эти соли относительно легко образуются при взаимодействии сульфенилхлоридов с сульфидами²⁵⁷ и дисульфидами²⁵⁸ в присутствии кислот Льюиса, таких как SbCl_5 или SbF_5 .



$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$; $\text{R} = \text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}$

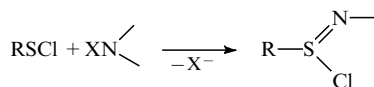


$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$

Соли арилтиосульфония и арил(бисарилтио)сульфония нашли применение в органическом синтезе в качестве переносчиков группы RS^+ в AdE -реакциях с алкенами.²⁵⁹

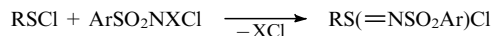
б. Синтезы хлорангидридов иминосульфиновых кислот

Применение сульфенилхлоридов в синтезе хлорангидридов иминосульфиновых кислот базируется на их окислительном иминировании *N*-галогенсоединениями, в результате которого атом серы сульфенилхлорида повышает свою валентность на две единицы и присоединяет иминогруппу.^{186, 260, 261}



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

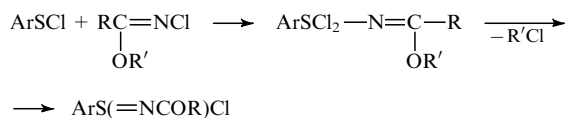
Отмечается, например, что в безводных органических растворителях арилсульфенилхлориды реагируют с *N*-хлор- и *N,N*-дихлорамидами аренсульфонокислот с образованием хлорангидридов *N*-арилсульфониларениминосульфиновых кислот.^{260, 261}



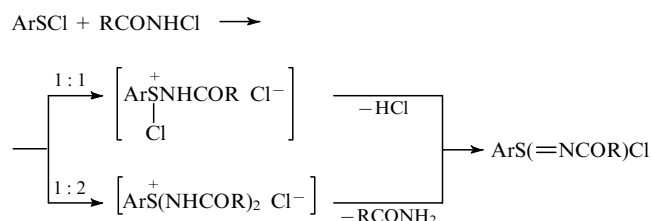
$\text{R} = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$

$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$; $\text{X} = \text{Na}, \text{Cl}, \text{Me}_3\text{Si}$

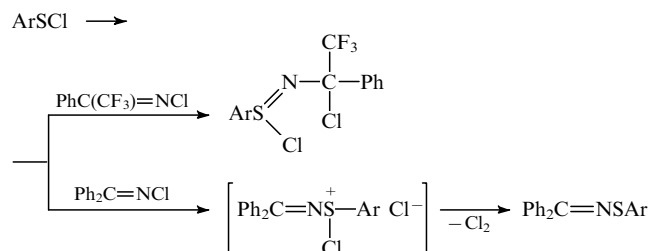
Для получения хлорангидридов *N*-замещенных иминосульфиновых кислот, содержащих у атома азота другие заместители, в качестве иминирующих агентов используют *N,N*-дихлоруретаны и эфиры *N*-хлориминоугольной кислоты,²⁶⁰ *N*-хлор-*N*-триметилсилил-*mpem*-бутиламин,²⁶² *N*-хлорамиды карбоновых кислот,²⁶³ *N*-хлоркетимины.²⁶⁴ Реакция аренсульфенилхлоридов с эфирами *N*-хлориминоугольной кислоты протекает с образованием на первой стадии сульфуранов, которые в результате отщепления галоидалкила превращаются в хлорангидриды *N*-ациларениминосульфиновых кислот.²⁶⁵



Промежуточными в реакции аренсульфенилхлоридов с *N*-хлорамидами карбоновых кислот²⁶³ в зависимости от соотношения реагирующих веществ являются арен(*N*-ациларенимино)хлорсульфонийхлориды или аренбис(*N*-ациларенимино)хлорсульфонийхлориды.



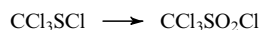
С *N*-хлоркетимины аренсульфенилхлориды реагируют неоднозначно.²⁶⁴ При взаимодействии аренсульфенилхлоридов с *N*-триформетилфенилкетимином наблюдалось образование соответствующих хлорангидридов, в то время как реакция с *N*-хлордифенилкетимином приводит к соответствующему сульфенамиду.



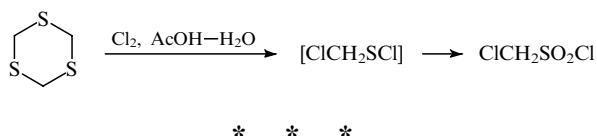
С *N*-хлорбис(триформетил)кетимином арилсульфенилхлориды не реагируют.²⁶⁴

в. Синтезы хлорангидридов сульфокислот

Устойчивые к гидролизу сульфенилхлориды при действии окислителей относительно легко превращаются в сульфохлориды, что иногда используется в препаративной органической химии.^{13, 33} Так, например, окисление трихлорметансульфенилхлорида различными окислителями положено в основу препаративного метода получения трихлорметансульфохлаорида.



В качестве окислителей используют хлор в водной среде,²⁶⁶ хлор в уксусной кислоте,²⁶⁷ азотную кислоту,²⁶⁸ пероксид водорода.²⁶⁹ Эти же окислители применяются в синтезе трифторметансульфохлорида²⁷⁰ на основе трифторметансульфенилхлорида. Отмечается,²⁷¹ что хлоролит триана в разбавленной уксусной кислоте, в результате которого образуется хлорметансульфохлорид, протекает через промежуточную стадию образования хлорметансульфенилхлорида.



Из настоящего обзора видно, что применение сульфенилхлоридов в тонком органическом синтезе, получившее в последние годы широкое распространение, базируется на особенностях их реакционной способности и, в первую очередь, на высокой лабильности связи S—Cl, благодаря которой сульфенилхлориды широко используются в реакциях с самыми различными реагентами с целью создания связей S—C, S—N, S—O, S—S, S—P, S=O, S=N и др. Легкость присоединения сульфенилхлоридов по связи C=C ненасыщенных соединений с образованием β-хлоралкилсульфидов, также широко используется в тонком органическом синтезе для введения β-арилтиоалкильных групп в молекулы различных органических соединений. Очень важной в синтетическом отношении особенностью реакционной способности бифункциональных сульфенилхлоридов является их склонность к образованию гетероциклов при взаимодействии с различными полифункциональными соединениями, что также нашло отражение в настоящем обзоре.

Литература

- И.В.Коваль. *Успехи химии*, **63**, 154 (1994)
- И.В.Коваль. *Успехи химии*, **63**, 338 (1994)
- И.Н.Жмурова, В.Г.Юрченко, А.М.Пинчук. *Журн. общ. химии*, **55**, 321 (1985)
- Ю.Г.Гололобов, Н.И.Гусарь. *Сульфенхлориды*. Наука, Москва, 1989
- A.Zuk, J.Weglewski, B.Karska. In *The XXXIIIth Int. Symp. on Macromolecules. (Abstracts of Reports)*. Montreal Univ., Montreal, 1990. P.303
- C.Hennart. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4395 (1967)
- Н.Н.Мельников, К.В.Новожилов, Т.П.Пылова. *Химические средства защиты растений*. Химия, Москва, 1980
- Л.М.Ягупольский. *Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями*. Наукова думка, Киев, 1988
- Г.А.Блох. *Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров*. Химия, Ленинград, 1973
- Химия органических соединений серы*. (Под ред. Л.И.Бельского). Химия, Москва, 1988
- G.Zumach, E.Kühle. *Angew. Chem.*, **82**, 63 (1970)
- Н.Н.Муратов, Н.М.Мохамад, Б.В.Куншенко, Л.А.Алексеева, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **22**, 964 (1986)
- А.Ю.Сизов, А.Ф.Коломиец, А.В.Фокин. *Успехи химии*, **61**, 940 (1992)
- А.с. 1531421 СССР; *Бюл. изобрет.*, (22), 251 (1992)
- Б.В.Куншенко, В.О.Омаров, Н.Н.Муратов, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **28**, 892 (1992)
- Б.В.Куншенко, М.М.Нагиб, Н.Н.Муратов, В.О.Омаров, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **28**, 672 (1992)
- В.О.Омаров, Н.Н.Муратов, Б.В.Куншенко, Л.А.Алексеева, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **28**, 888 (1992)
- С.З.Ивин, В.К.Промоненков. *Химия органических соединений фосфора*. Наука, Ленинград, 1967
- U.Hasserodt. *Chem. Ber.*, **100**, 1482 (1967)
- А.В.Фокин, А.И.Рапкин, В.И.Матвеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2652 (1985)
- А.В.Фокин, А.И.Рапкин, В.И.Матвеев, О.В.Вереникин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2367 (1988)
- С.Н.Шкурак, В.В.Ежов, А.Ф.Коломиец, А.В.Фокин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1371 (1984)
- D.Martinetz. *Z. Chem.*, **20**, 139 (1980)
- К.Вейганд, Г.Хильгетаг. *Методы эксперимента в органической химии*. Химия, Москва, 1968
- Р.А.Беккер, В.Я.Попкова, В.Ф.Снегирев, И.Л.Кнуныянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2167 (1981)
- В.Я.Попкова, В.Ф.Снегирев, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1123 (1989)
- В.Т.Christensen, I.Thomson, A.Senning. *Sulfur Lett.*, **10**, 193 (1990)
- Д.Р.Хогг. В кн. *Общая органическая химия. Т.5*. Химия, Москва, 1983. С.424
- W.G.Phillips, K.W.Ratts. *J. Org. Chem.*, **37**, 1526 (1972)
- И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **15**, 1004 (1979)
- Пат. 804572 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **46**, 529 (1952)
- Пат. 3155720 США; *РЖХим.*, 5Н504П (1967)
- И.В.Коваль. *Успехи химии*, **60**, 1645 (1991)
- E.Kühle. *The Chemistry of the Sulfenic Acids*. Georg Thieme, Stuttgart, 1973
- D.S.Pastor. *J. Org. Chem.*, **49**, 5260 (1984)
- J.F.Harris. *J. Org. Chem.*, **44**, 563 (1979)
- Пат. 3821290 США; *Chem. Abstr.*, **81**, 104751 (1974)
- Р.А.Беккер, В.Я.Попкова, И.Л.Кнуныянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1688 (1983)
- Г.Ф.Ильин, С.Н.Шкурак, А.Ф.Коломиец, Г.А.Соколовский. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **28**, 235 (1983)
- Р.А.Беккер, В.Я.Попкова, И.В.Кнуныянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2175 (1980)
- А.В.Фокин, С.Н.Шкурак, А.Ф.Коломиец, Ф.М.Мухаметшин. *Журн. орг. химии*, **21**, 1835 (1985)
- А.Ю.Сизов, А.Ф.Коломиец, А.В.Фокин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1186 (1988)
- S.M.Choi, G.W.Kirby. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3225 (1991)
- Б.И.Степанов, В.Я.Родионов, Т.А.Чибисова, Л.А.Ягодина, А.Д.Станкевич. *Журн. орг. химии*, **13**, 370 (1977)
- N.Kharasch, R.V.Langford. *Organic Synthesis Collection. V.5*. Wiley, New York, 1973
- С.Оаз. *Химия органических соединений серы*. Химия, Москва, 1975
- G.Yamamoto, M.Raban. *J. Org. Chem.*, **42**, 597 (1977)
- В.Я.Попкова, Р.А.Беккер, Е.И.Мысов, М.В.Галахов, И.Л.Кнуныянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2740 (1985)
- Пат. 657941 Бельгия; *Chem. Abstr.*, **65**, 654 (1966)
- S.M.Tuladhar, A.G.Fallis. *Can. J. Chem.*, **65**, 1833 (1987)
- H.Brintzinger, H.Ellwanger. *Chem. Ber.*, **87**, 307 (1954)
- A.J.Parker, N.Kharasch. *Chem. Rev.*, **59**, 583 (1959)
- К.А.Петров, В.Д.Сорокин, Г.В.Руднев, А.В.Игнатенко. *Журн. орг. химии*, **27**, 2025 (1991)
- M.Furukawa, Y.Fujino, M.Ono, S.Hayashi. *Chem. Pharm. Bull.*, **20**, 2024 (1972)
- J.Geevers, W.P.Trompen. *Tetrahedron Lett.*, 1681 (1974)
- Е.С.Левченко, Л.В.Будник, Т.Н.Дубинина. *Журн. орг. химии*, **14**, 1846 (1978)
- Пат. 3932508 США; *Chem. Abstr.*, **84**, 121158 (1978)
- Р.А.Беккер, В.Я.Попкова, И.Л.Кнуныянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1892 (1980)
- Р.А.Беккер, В.Я.Попкова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1123 (1982)
- T.Nguyen, M.Rubinstein, C.Wakselman. *J. Org. Chem.*, **46**, 1938 (1981)
- S.Thea, G.Cevasco. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2865 (1988)
- N.Kharasch, R.V.Langford. *J. Org. Chem.*, **28**, 1903 (1963)
- В.Я.Попкова, М.В.Галахов, И.Л.Кнуныянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1116 (1989)

64. Д.Л.Катков, А.Ф.Ермолов, Ю.А.Сизов. В кн. *XVII Всесоюз. конф. по синтезу и реакционной способности органических соединений серы. (Тез. докл.)*. ГГУ, Тбилиси, 1989. С.67
65. A.A.Kolomeitsev, N.V.Ignat'ev, R.F.Skripnik, A.P.Marchenko, L.M.Yagupolski. *J. Fluorine Chem.*, **54**, 318 (1991)
66. H.Böhme, G.Zinner. *Liebigs Ann. Chem.*, **582**, 142 (1954)
67. F.Pedersen, R.G.Harell, A.Senning. *Chem.-Ztg.*, **113**, 255 (1989)
68. G.Cevasco, E.Narisano, S.Thea. *Tetrahedron Asymmetry*, **1**, 141 (1990)
69. Р.А.Буккер, Л.А.Розов, В.Я.Попкова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2575 (1983)
70. W.G.Phillips, K.W.Ratts. *J. Org. Chem.*, **36**, 3145 (1971)
71. Заявка 55-160008 Япония; *Chem. Abstr.*, **94**, 176061 (1981)
72. О.Н.Нуретдинов, В.Р.Новиков. В кн. *XVIII Конф. по химии и технологии органических соединений серы. (Тез. докл.)*. Ч.1. КГУ, Казань, 1992. С.93
73. H.Fritz, W.Sundermeyer. *Chem. Ber.*, **122**, 1757 (1989)
74. E.Kühle. *Synthesis*, 561 (1970)
75. Р.А.Беккер, В.Я.Попкова, Л.А.Розов, И.Л.Кнунянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2558 (1984)
76. E.Kühle, E.Klauke, F.Grewe. *Angew. Chem.*, **76**, 807 (1964)
77. G.Diderrich, A.Haas. *Chem. Ber.*, **109**, 3432 (1976)
78. A.Haas, W.Klug. *Angew. Chem.*, **104**, 2609 (1968)
79. A.Haas, B.Koch, N.Welman. *Chem.-Ztg.*, **98**, 511 (1974)
80. A.Haas, B.Koch, N.Welman. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **427**, 114 (1976)
81. Р.А.Беккер, В.Я.Попкова, И.Л.Кнунянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2847 (1982)
82. A.Haas, W.Hinsch. *Chem.-Ztg.*, **96**, 75 (1972)
83. E.Krawczyk, J.Michalski, M.Pakulski, A.Skowronska. *Tetrahedron Lett.*, 2019 (1977)
84. P.S.Magee. In *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry. V.1. Ch.9*. (Ed. A.Senning). Marcel Dekker, New York, 1971. P.261
85. L.Craigne, M.Raban. *Chem. Rev.*, **89**, 689 (1989)
86. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **59**, 681 (1990)
87. К.А.Петров, Г.В.Руднев, В.Д.Сорокин. *Успехи химии*, **59**, 1431 (1990)
88. A.Haas. *Chem. Ber.*, **98**, 1709 (1965)
89. A.Haas, R.Walz. *Chem. Ber.*, **118**, 3248 (1985)
90. Ю.В.Зейфман, Л.Т.Ланцева, И.Л.Кнунянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2640 (1978)
91. E.Block, M.Aslam. *Tetrahedron*, **44**, 281 (1988)
92. N.S.Zefirov, N.K.Sadavaya, L.A.Novgorodtseva. *Tetrahedron*, **34**, 1373 (1978)
93. H.Klaus, S.P.Annegret. *Chem.-Ztg.*, **107**, 342 (1983)
94. Н.С.Зефирова, А.С.Козьмин, В.Д.Сорокин. *Докл. АН СССР*, **276**, 1139 (1984)
95. Т.Г.Маннафов, Е.В.Исламова. *Журн. орг. химии*, **24**, 1948 (1988)
96. Р.Р.Халиулин, Е.И.Грищенко, В.В.Племенков, И.Г.Болесов. В кн. *V Междунар. конф. по химии карбенов. (Тез. докл.)*. ИОХ, Москва, 1992. С.108
97. Т.В.Морарь, Ю.Б.Кальян, М.З.Кример, В.А.Смит. В кн. *XVIII Конф. по химии и технологии органических соединений серы. (Тез. докл.)*. КГУ, Казань, 1992. С.75
98. J.W.Gordon, G.H.Schmid, I.J.Csizmadia. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1722 (1975)
99. Р.Л.Янилкин, П.И.Грязнов, Ю.Я.Ефремов, А.Н.Пудовик, А.М.Кабардин. *Журн. общ. химии*, **60**, 2470 (1990)
100. Н.С.Зефирова, Н.К.Садовая, А.М.Магаррамов, И.В.Бодриков. *Журн. орг. химии*, **13**, 245 (1977)
101. Н.С.Зефирова, Т.Н.Великохатко, Н.К.Садовая. *Журн. орг. химии*, **19**, 1593 (1983)
102. Н.С.Зефирова, Н.К.Садовая, А.М.Магаррамов, И.В.Бодриков, В.Р.Карташов. *Журн. орг. химии*, **12**, 903 (1976)
103. А.М.Магаррамов, Л.М.Гюльяхмедов, Н.К.Садовая, В.В.Жданкин, А.С.Козьмин. *Журн. орг. химии*, **26**, 2333 (1990)
104. Н.С.Зефирова, А.С.Козьмин, А.В.Сорокин, Е.В.Баленкова. *Докл. АН СССР*, **276**, 4139 (1984)
105. М.В.Филипуденко, А.В.Борисова, И.В.Бодриков. *Журн. орг. химии*, **25**, 1808 (1989)
106. Г.А.Нисневич, В.И.Маматюк, В.А.Бархаш, Т.Н.Великохатко, Н.К.Садовая, Н.С.Зефирова, О.И.Любинская, Г.С.Микаелян, В.А.Смит, Е.Ю.Грудзинская, Е.В.Скоробогатова, В.Р.Карташов, Т.И.Новикова, И.В.Бодриков. *Журн. орг. химии*, **26**, 84 (1990)
107. В.А.Смит, Н.С.Зефирова, И.В.Бодриков. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы. (Тез. докл.)*. Зинантне, Рига, 1980. С.17
108. А.Ю.Сизов, В.В.Линев, Н.В.Кондрашов, А.Ф.Коломиец, А.В.Фокин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 150 (1990)
109. G.H.Schmid, V.J.Nowlan. *J. Org. Chem.*, **37**, 3086 (1972)
110. G.Mehta, P.N.Pandey. *Tetrahedron Lett.*, 3567 (1975)
111. Н.С.Зефирова, Н.К.Садовая, Л.А.Андреева. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы. (Тез. докл.)*. Зинантне, Рига, 1980. С.42
112. И.В.Бодриков, Л.В.Чумаков, А.Н.Прядилова, Г.А.Нисневич, Ю.В.Гатиллов, И.Ю.Багрянская, В.И.Маматюк, Г.Н.Доленко, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **18**, 2467 (1982)
113. А.С.Гыбин, В.С.Богданов, М.З.Кример, В.А.Смит, Л.А.Новгородцева, Р.Ш.Ахмедова, Н.К.Садовая, Н.С.Зефирова. *Журн. орг. химии*, **15**, 1361 (1979)
114. М.А.Ибрагимов, В.А.Смит. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2177 (1982)
115. М.А.Ибрагимов, О.В.Любинская, В.А.Смит. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1204 (1983)
116. М.А.Ибрагимов, О.В.Любинская, В.А.Смит. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1839 (1983)
117. М.А.Ибрагимов, W.A.Smit. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 961 (1983)
118. М.А.Ибрагимов, В.А.Смит, М.И.Лазарева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 392 (1985)
119. И.П.Смолякова, В.А.Смит, А.И.Луценко, Е.Д.Даева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 114 (1990)
120. М.А.Ибрагимов, М.И.Лазарева, W.A.Smit. *Synthesis*, 880 (1985)
121. R.P.Alexander, I.Paterson. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5911 (1983)
122. В.А.Смит, И.П.Смолякова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2831 (1984)
123. В.А.Смит, И.П.Смолякова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 485 (1985)
124. И.В.Бодриков, Л.В.Чумаков, А.И.Прядилова, Г.А.Нисневич, Ю.В.Гатиллов, И.Ю.Багрянская, В.И.Маматюк, Г.Н.Доленко, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **20**, 2257 (1984)
125. J.-I.Ohishi. *Synthesis*, 690 (1980)
126. Ю.В.Зейфман, Л.Т.Ланцева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1102 (1980)
127. Т.Н.Дубинина, Е.С.Левченко. *Журн. орг. химии*, **15**, 743 (1979)
128. И.В.Коваль, В.А.Андрущенко, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **18**, 841 (1982)
129. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко, Р.М.Миняев, И.С.Панченко. *Журн. орг. химии*, **23**, 325 (1987)
130. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **25**, 1677 (1989)
131. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **26**, 1728 (1990)
132. S.Murai, Y.Kuraki, K.Hasegawa, S.Tsutsumi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 946 (1972)
133. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко, В.А.Мартюшенко. В кн. *III Региональное совещ. республик Средней Азии и Казахстана по химическим реактивам. Т.1. (Тез. докл.)*. ГТУ, Ташкент, 1990. С.148
134. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Укр. хим. журн.*, **56**, 638 (1990)
135. В.В.Щепин, И.Ю.Петухова, А.Н.Недугов. *Журн. орг. химии*, **26**, 679 (1990)
136. В.В.Щепин, И.Ю.Петухова, Н.Ю.Русских. В кн. *XVIII Конф. по химии и технологии органических соединений серы. (Тез. докл.)*. КТУ, Казань, 1992. С.112
137. В.В.Щепин, И.Ю.Петухова, А.Н.Недугов, М.И.Вихрин. *Журн. общ. химии*, **62**, 1838 (1992)
138. В.В.Щепин, И.Ю.Петухова, Н.Ю.Русских. *Журн. общ. химии*, **62**, 1303 (1992)
139. I.Paterson, S.Osborne. *Synlett*, 145 (1991)
140. D.N.Harpp, P.Mathiaparanam. *J. Org. Chem.*, **36**, 2540 (1971)
141. P.B.Hopkins, P.L.Fuchs. *J. Org. Chem.*, **43**, 1208 (1978)
142. B.Giese, S.Lachhein. *Chem. Ber.*, **112**, 2503 (1979)
143. B.Giese, S.Lachhein. *Chem. Ber.*, **114**, 2859 (1981)
144. I.Fleming. *Chem. Soc. Rev.*, **10**, 83 (1981)
145. M.Verny, R.Vessiere. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 746 (1970)

146. V.Farina, A.J.Nauch. *J. Org. Chem.*, **56**, 4313 (1991)
147. Н.Г.Хусаинова, Л.В.Наумова, Е.А.Бердников, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **54**, 1971 (1984)
148. И.В.Бодриков, И.Ю.Шебелова, Д.В.Корчегина, Ю.В.Гатилов, К.Н.Тишков, Т.В.Рыбалова, Л.Е.Татарова, Г.А.Нисневич, В.А.Бархаш. *Журн. орг. химии*, **28**, 2054 (1992)
149. В.Я.Попкова, В.А.Никаноров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2148 (1989)
150. И.В.Коваль, В.А.Мартюшенко. *Вопросы химии и хим. технологии*, **96**, 60 (1991)
151. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **17**, 2174 (1981)
152. A.Haas, R.Lorenz. *Chem. Ber.*, **105**, 3161 (1972)
153. R.Mayer, D.Decher, S.Bleisch, C.Bleisch. *J. Prakt. Chem.*, **329**, 81 (1987)
154. A.Bouregghada, M.F.Abdel-Megeed, B.A.G.Chattas, B.Jensen, A.Senning. *Sulfur Lett.*, **5**, 159 (1987)
155. S.T.Leong, E.M.Peach. *J. Fluorine Chem.*, **5**, 545 (1975)
156. H.W.Roesky. *J. Fluorine Chem.*, **35**, 24 (1987)
157. A.Senning, A.Bouregghada, M.F.Abdel-Megeed, B.Jensen, B.Nielsen, A.K.Jensen. *Sulfur Lett.*, **13**, 187 (1991)
158. P.Ainpour, N.E.Heimer. *J. Org. Chem.*, **43**, 2061 (1978)
159. Y.C.Sutaria, P.B.Patel. *J. Inst. Chem. (India)*, **62**, 121 (1990)
160. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, М.Ю.Тимошин. *Журн. орг. химии*, **30**, 389 (1994)
161. O.D.Cupta, W.A.Kamil, J.W.Shreewe. *Inorg. Chem.*, **24**, 2126 (1985)
162. W.Bowman, C.D.N.Russel, J.R.Marmon. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 6441 (1991)
163. C.V.Christov, I.J.Tockeva, T.V.Vasilev, M.C.Angelov. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **78**, 199 (1993)
164. C.V.Christov, Y.T.Vasilev, M.C.Angelov. In *The XVth Int. Symp. on Organic Chemistry of Sulfur. (Abstracts of Reports)*. Caen Univ., Caen, 1992. P.142
165. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **14**, 111 (1978)
166. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **15**, 1004 (1979)
167. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **16**, 633 (1980)
168. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, М.М.Кремлев, Н.Р.Молчанова. *Журн. орг. химии*, **17**, 533 (1981)
169. Н.Е.Вогровский, А.Наас. *Chem. Ber.*, **115**, 523 (1982)
170. Заявка 3142857 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **99**, 53749 (1983)
171. D.Kost, H.Egory. *J. Org. Chem.*, **54**, 4909 (1989)
172. E.Behrend, A.Haas. *J. Fluorine Chem.*, **4**, 99 (1974)
173. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **15**, 2319 (1979)
174. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **17**, 565 (1981)
175. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, А.И.Тарасенко, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **21**, 2578 (1985)
176. И.В.Коваль, Л.Б.Новикова, Т.Г.Олейник. *Журн. орг. химии*, **28**, 1718 (1992)
177. И.В.Коваль, В.Н.Гончарук, Т.Г.Олейник. *Журн. орг. химии*, **29**, 2002 (1993)
178. Пат. 3004886 США; *Chem. Abstr.*, **56**, 8749 (1962)
179. Пат. 1418315 Англия; *РЖХим.*, 17Н134П (1976)
180. E.Riesz. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **5**, 1633 (1966)
181. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, Л.Б.Новикова. *Журн. орг. химии*, **29**, 1822 (1993)
182. И.Н.Жмурова, А.П.Мартынюк, А.В.Кирсанов. *Журн. общ. химии*, **37**, 1879 (1967)
183. M.Naake. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 3405 (1972)
184. T.A.Chaudri, A.A.Rauf. *Pak. J. Sci. Ind. Res.*, **17**, 192 (1974)
185. K.Akutagawa, N.Furukawa, S.Oae. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 518 (1984)
186. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **59**, 1409 (1990)
187. С.О.Меезе, W.Walter. *Chem. Ber.*, **109**, 3129 (1976)
188. Е.С.Левченко, Н.П.Пелькис, В.Н.Калинин. *Журн. орг. химии*, **18**, 1197 (1982)
189. D.Rinne, A.Blaschette. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **30**, 323 (1975)
190. T.Morimoto, Y.Nezu, K.Achiwa, M.Sekiya. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **22**, 1584 (1985)
191. O.Ruel, J.B.Baudin, J.Sylvestre. *Synth. Commun.*, **20**, 2151 (1990)
192. Пат. 4395276 США; *РЖХим.*, 70376П (1984)
193. Пат. 4300943 США; *РЖХим.*, 180357П (1982)
194. Пат. 4395374 США; *РЖХим.*, 70374П (1984)
195. Пат. 4401455 США; *РЖХим.*, 100396П (1984)
196. Пат. 4428765 США; *РЖХим.*, 20382П (1985)
197. Пат. 4445928 США; *РЖХим.*, 30421П (1985)
198. W.Hanefeld, H.J.Staude. *Arch. Pharm.*, **320**, 74 (1987)
199. Н.П.Пелькис, Ю.В.Карабанов, В.П.Борисенко, Е.С.Левченко. *Физиол. актив. в-ва*, **16**, 47 (1984)
200. A.Blaschette, M.Näveke. *Chem.-Ztg.*, **112**, 351 (1988)
201. E.Kühle. *Synthesis*, 617 (1971)
202. Пат. 1167127 Англия; *Chem. Abstr.*, **72**, 31480 (1970)
203. W.D.Hartzler. *J. Org. Chem.*, **29**, 1194 (1964)
204. P.Gielew, A.Haas. *Chem.-Ztg.*, **68**, 1010 (1971)
205. M.Geisel, R.Mews. *Chem. Ber.*, **120**, 1675 (1987)
206. A.Haas, V.Plaß. *Chem. Ber.*, **105**, 2047 (1972)
207. A.Haas, V.Plaß. *Chem. Ber.*, **106**, 3391 (1973)
208. A.Haas. *Chem. Ber.*, **98**, 111 (1965)
209. A.Haas, D.Y.Oh. *Chem. Ber.*, **100**, 480 (1967)
210. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, М.М.Кремлев. *Вопросы химии и хим. технологии*, **52**, 44 (1978)
211. T.Nagase, K.Akama, S.Ozaki. *Chem. Lett.*, **8**, 1385 (1988)
212. G.Maier, U.Flögel, H.P.Reisenauer, A.B.Hess, J.L.Schaad. *Chem. Ber.*, **124**, 2609 (1991)
213. H.C.Hansen, A.Senning, G.R.Hazell. *Tetrahedron*, **41**, 5145 (1985)
214. S.Braverman, H.Manoz. *Phosphorus Sulfur*, **2**, 215 (1976)
215. A.Haas, D.Kortmann. *J. Fluorine Chem.*, **11**, 337 (1978)
216. А.Ю.Сизов, А.Ф.Коломиец, А.В.Фокин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **4**, 832 (1990)
217. T.Netscher, H.Prinzbach. *Synthesis*, 683 (1987)
218. S.D.Morse, K.A.Laurece, H.Springer, J.M.Shreeve. *J. Fluorine Chem.*, **11**, 327 (1978)
219. N.B.Islam, H.Kwart, S.Khan. *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 509 (1985)
220. A.Haas, W.Wanzke, N.Welman. *J. Fluorine Chem.*, **23**, 47 (1983)
221. D.R.Hogg, J.Stewart. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 43 (1974)
222. G.H.Schmid, V.M.Csizmadia. *Int. J. Sulfur. Chem.*, **8**, 433 (1973)
223. E.A.Laifa, M.F.Abdel-Megeed, A.B.A.G.Chattas, B.Jensen, A.Senning. *Sulfur Lett.*, **5**, 153 (1987)
224. T.Mukaiyama, M.Ueki. *Tetrahedron Lett.*, 3429 (1967)
225. Ю.В.Митин, Г.П.Власов, Г.И.Шельх. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1397 (1967)
226. Ю.В.Митин, Г.П.Власов. *Докл. АН СССР*, **179**, 353 (1968)
227. Е.В.Шилова, В.М.Быстрова, Н.И.Каримова, О.В.Кильдишева, И.А.Кнунянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 732 (1986)
228. С.М.Ангелов. *Phosphorus Sulfur*, **15**, 177 (1983)
229. А.с. 30531 Болгария; *РЖХим.*, 22П291П (1983)
230. С.М.Ангелов, К.В.Вачков. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2517 (1981)
231. С.М.Ангелов, D.D.Enchev, M.Kirilov. *Phosphorus Sulfur*, **35**, 35 (1988)
232. О.Г.Прудникова, В.К.Брель, Б.И.Ионин. *Журн. общ. химии*, **56**, 764 (1986)
233. Н.Г.Хусаинова, Е.А.Бердников, Л.В.Наумова, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1851 (1983)
234. Н.Г.Хусаинова, Л.В.Наумова, Е.А.Бердников, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **52**, 1040 (1982)
235. R.S.Macomber, G.A.Krudy, K.Seft, L.E.Rendon-Diazmiron. *J. Org. Chem.*, **48**, 1425 (1983)
236. А.с. 24866 Болгария; *РЖХим.*, 170420П (1979)
237. Х.М.Ангелов, К.В.Вачков, Б.И.Ионин, М.К.Кирилов. *Журн. общ. химии*, **49**, 2438 (1979)
238. Н.Г.Хусаинова, Л.В.Наумова, Е.А.Бердников, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **54**, 1424 (1984)
239. V.Christov, C.M.Angelov. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **68**, 223 (1992)
240. M.Mühlstädt, C.Schubert, E.Kleinpeter. *J. Prakt. Chem.*, **327**, 270 (1985)
241. В.Я.Попкова. В кн. *VI Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений*. Сиб. отд-ние АН СССР, Новосибирск, 1990. С.153
242. M.R.C.Gerstenberger, A.Hass. *J. Fluorine Chem.*, **22**, 81 (1983)
243. Пат. 3937738 США; *Chem. Abstr.*, **84**, 150119 (1976)
244. A.Senning, P.Kelly. *Acta Chem. Scand.*, **20**, 2261 (1966)
245. K.T.Potts, R.Armbruster. *J. Org. Chem.*, **36**, 1846 (1971)

246. A.Senning, P.Kelly. *Acta Chem. Scand.*, **21**, 1871 (1967)
247. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, М.М.Кремлев. *Вопросы химии и хим. технологии*, **65**, 51 (1981)
248. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, И.С.Панченко, Н.Р.Молчанова. *Журн. орг. химии*, **22**, 1712 (1986)
249. A.Haas, D.Y.Oh. *Chem. Ber.*, **98**, 3353 (1965)
250. S.Kabashima, T.Okawara, T.Yamasaki, M.Furukawa. *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 1957 (1991)
251. E.Kawashima, Y.Ando, T.Tekoda, K.Tabei. *Heterocycles*, **26**, 181 (1987)
252. D.Baldwin, P.van der Brock. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 375 (1975)
253. G.Ottmann, H.Hooks. *Angew. Chem.*, **78**, 681 (1966)
254. G.Ottmann, H.Hooks. *J. Heterocycl. Chem.*, **4**, 365 (1967)
255. G.Ottmann, H.Hooks. *Angew. Chem.*, **79**, 1062 (1967)
256. G.Ottmann, H.Hoberecht, H.Hooks. *Angew. Chem.*, **79**, 1063 (1967)
257. Ю.Б.Кальян, М.З.Кример, Е.Г.Черепанова, В.С.Богданов, В.А.Смит. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 378 (1982)
258. А.С.Гыбин, В.А.Смит, Е.Г.Черепанова, Ю.Б.Кальян, А.Н.Лемешев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 387 (1982)
259. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **63**, 776 (1994)
260. Е.С.Левченко. *Укр. хим. журн.*, **55**, 929 (1989)
261. I.V.Koval. *Sulfur Rep.*, **14**, 149 (1993)
262. Т.Н.Дубинина, Л.Н.Марковский, Е.С.Левченко. *Журн. орг. химии*, **13**, 1621 (1977)
263. Т.Н.Дубинина, Е.С.Левченко, Т.Г.Заболотная. *Журн. орг. химии*, **18**, 162 (1982)
264. Ю.Г.Шермолевич, В.С.Таланов, В.В.Пироженко, Л.Н.Марковский. *Журн. орг. химии*, **18**, 2539 (1982)
265. Е.С.Левченко, Т.Н.Дубинина, Л.В.Будник, Е.А.Романенко. *Журн. орг. химии*, **21**, 1281 (1985)
266. E.Dykman, P.Bracha. *Isr. J. Chem.*, **7**, 589 (1969)
267. C.Sosnovsky. *Chem. Rev.*, **58**, 509 (1958)
268. H.Brintzinger, M.Langneck. *Chem. Ber.*, **86**, 357 (1961)
269. C.Sosnovsky. *J. Org. Chem.*, **26**, 3506 (1961)
270. R.N.Haszeldine, J.M.Kidd. *J. Chem. Soc.*, 2901 (1955)
271. L.A.Paquette, L.S.Wittenbrook, V.V.Kane. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4487 (1967)

SYLFENYLCHLORIDES IN ORGANIC SYNTHESIS

I.V.Koval'

Ukrainian Chemical-Technological University

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

The results of research by utilization of sulfenylchlorides in organic synthesis have been systematized and generalized. also have been considered the structure, physical and chemical properties and methods of synthesis of sulfenylchlorides.

Bibliography — 271 references.

Received 12th January 1995