

Синтез и свойства циклических эфиров сульфоновых кислот — сульфинов

О.Б.Бондаренко, Л.Г.Сагинова, Н.В.Зык

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы, факс (095) 939–8846

Обобщены данные по синтезу и химическим свойствам циклических эфиров сульфоновых кислот — сульфинов. Рассмотрены известные способы синтеза сульфинов, обсуждены механизмы реакций и стереохимия полученных соединений. Описаны химические превращения сульфинов, включающие реакции фотолиза и термолиза, окисления — восстановления и взаимодействие с нуклеофилами.
Библиография — 109 ссылок.

Оглавление

I. Введение	156
II. Способы синтеза сульфинов	156
III. Свойства сульфинов	170

I. Введение

Лактоны сульфоновых кислот — сульфины — впервые упоминались в литературе еще в конце прошлого века.¹ Однако на протяжении многих лет химические превращения сульфинов оставались мало изученной областью в связи с недоступностью этих соединений, и только в последние десятилетия химия сульфинов стала успешно развиваться. Появилось множество публикаций, посвященных способам получения соединений этого класса и их свойствам, значительно возрос интерес к ним химиков-синтетиков и теоретиков. С точки зрения теории сульфины перспективны как модели для исследований в области стереохимии серы, поскольку атом S в них находится в вершине устойчивой пирамиды и не имеет одинаковых заместителей, т.е. является хиральным центром. При этом асимметрия молекулы, связанная с атомом серы, может быть легко устранена окислением сульфина в соответствующий сульфтон.^{2,3} Благодаря наличию достаточно высокого барьера инверсии сульфоксидной группы,

при введении в сульфидный цикл хотя бы одного заместителя появляются диастереомеры, различающиеся взаимным (*цис*- или *транс*-) расположением сульфоксидной группы и заместителя относительно плоскости кольца, т.е. возникает геометрическая изомерия. Интерес к сульфидам как к синтонам обусловлен их скрытой (латентной) бифункциональностью: расщепление гетероцикла по связи S—O приводит к возникновению двух функциональных групп в получаемом соединении.

В связи с возрастающим интересом к изучению сульфинов и их превращений нами была предпринята попытка обобщить известный на сегодня материал о соединениях этого класса. Следует отметить, что в ряде обзоров^{4–6}, посвященных сульфидным кислотам и их производным, упоминается о сульфидах, однако эти сведения не систематизированы и имеют схематичный и весьма эпизодический характер.

II. Способы синтеза сульфинов

Среди известных способов синтеза сульфинов можно выделить три основные группы, различающиеся подходом к созданию сульфидной структуры. Первая группа реакций включает превращения сульфидов по типу фрагментации — циклизации. Другая — объединяет реакции циклизации бифункциональных серосодержащих соединений (как правило, меркаптанов, сульфидов или сульфоксидов), в которых в качестве второй функции выступает гидроксильная группа. К третьей, не самой многочисленной, но очень интересной группе относятся реакции образования сульфидного цикла с одновременным введением сразу трех гетероатомов в молекулу посредством присоединения диоксида серы к молекулам, имеющим ненасыщенный характер.

1. Перегруппировки сульфидов

В ряде работ описаны гомо- и гетеролитические перегруппировки сульфидов, приводящие к образованию сульфинов. Движущей силой этих реакций зачастую является уменьшение напряжения в исходной структуре за счет увеличения размера гетероцикла на один атом (как, например, в случае

О.Б.Бондаренко. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета МГУ.

Область научных интересов: тонкий органический синтез, механизмы органических реакций, химия сераорганических соединений. Телефон 939–2292

Л.Г.Сагинова. Кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии Химического факультета МГУ.

Область научных интересов: тонкий органический синтез, реакции электрофильного присоединения в ряду арилциклопропанов, химия сераорганических соединений.

Н.В.Зык. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией биологически активных органических соединений Химического факультета МГУ.

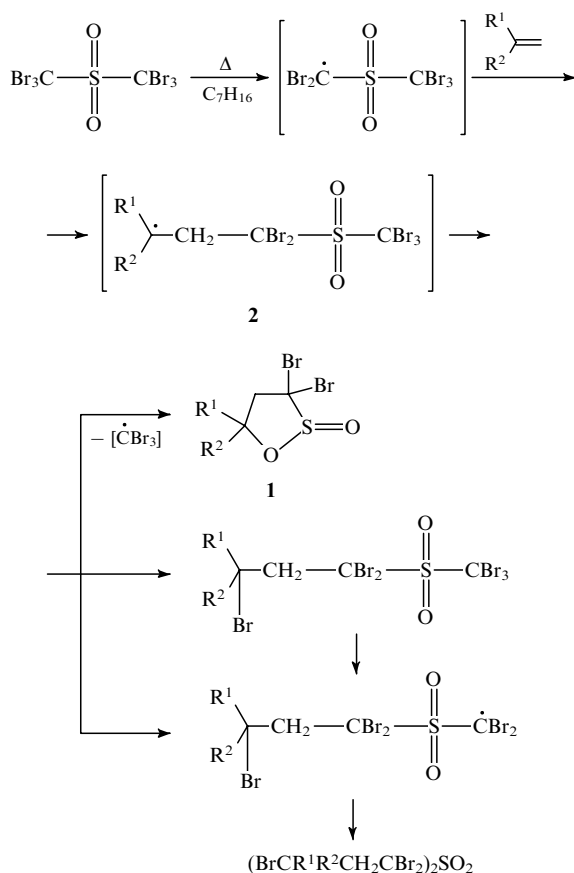
Область научных интересов: тонкий органический синтез, электрофильное присоединение и замещение, химия сераорганических соединений.

Дата поступления 30 июня 1995 г.

четырёхчленных циклических сульфонов), либо присутствие в молекуле легко уходящей группы.

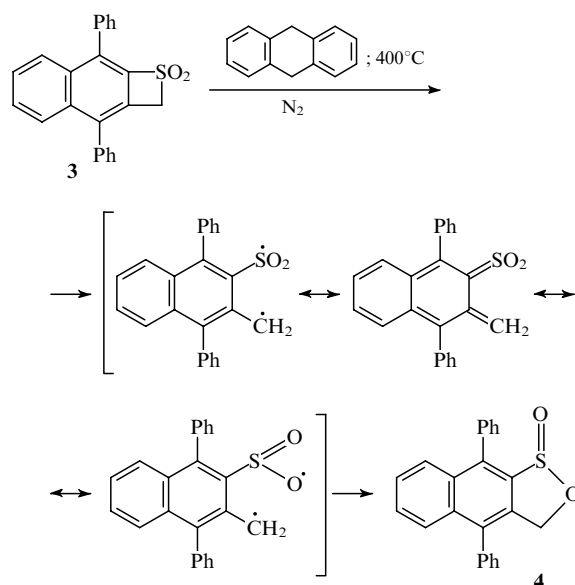
а. Реакции сульфонов, протекающие с гомолитическим разрывом связи C—S

Образование 5-замещенных 3,3-дибром-1,2-оксатиолан-2-оксидов (**1**) было обнаружено при изучении радикального присоединения бис(трибромметил)сульфона к олефинам.⁷ Наиболее вероятно, что сульфин **1** образуется в результате внутримолекулярной циклизации радикала **2**. Движущей силой этой необычной циклизации является последующий выброс высокостабильного трибромметильного радикала. Сульфин **1** получается с незначительным выходом на фоне основных процессов передачи цепи. Однако не исключено, что уменьшение концентраций сульфона и олефина в растворе, т.е. большее разбавление, приведет к увеличению времени жизни радикала **2** и, следовательно, к повышению вероятности его циклизации в сульфин **1**.

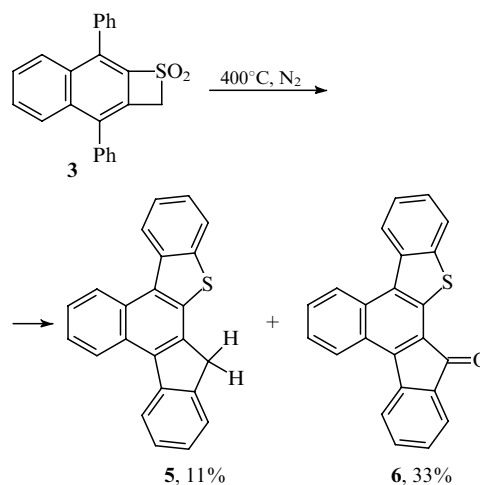

$$R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{H};$$
$$R^1 = R^2 = \text{Me}$$

б. Реакции сульфонов и 1,2,3-тиадиазин-1,1-диоксидов, протекающие по согласованному механизму

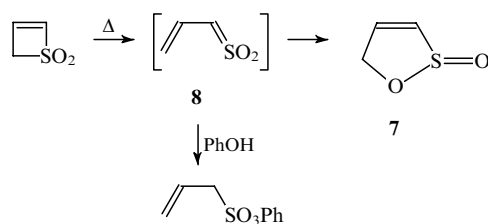
Термическое разложение 3,8-дифенилнафтотет-1,1-диоксида (**3**) при 400°C в атмосфере азота в присутствии 9,10-дигидроантрацена приводит к нафтосультину **4** с выходом 78–81%.⁸ Авторы указанной работы предполагают, что реакция протекает через стадию образования промежуточного соединения (возможно, дипольного или бирадикального), последующая циклизация которого дает султын **4**.



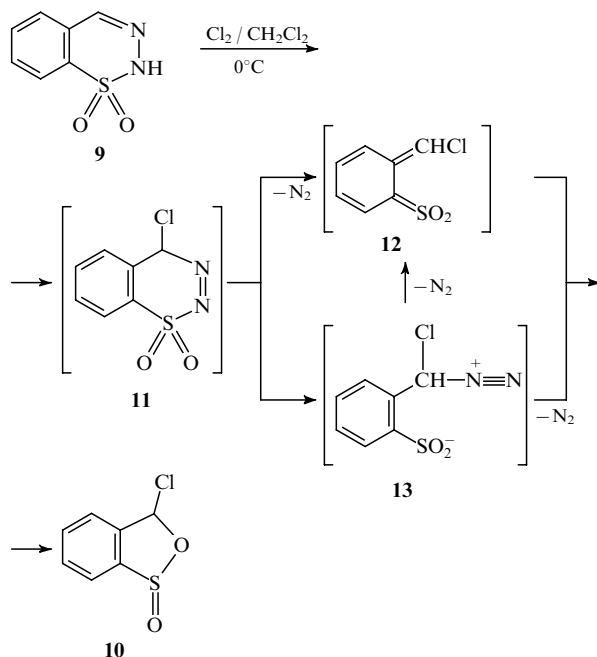
Роль 9,10-дигидроантрацена в этом превращении не ясна, однако в его присутствии разложение сульфона **3** останавливается на стадии образования сульфина **4**. В отсутствие 9,10-дигидроантрацена реакция протекает более глубоко и приводит к конденсированным флуорену **5** и флуоренону **6**, т.е. к тем же продуктам, что и термолиз сульфина **4**.



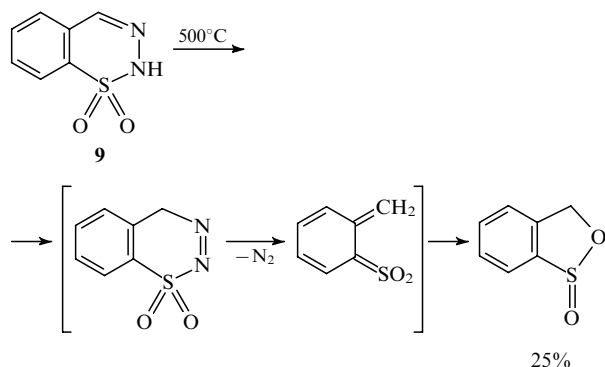
В результате термоллиза незамещенного тиет-1,1-диоксида в газовой фазе при 400°C или в дегазированном растворе бензола либо циклогексана при 200°C также с высоким выходом (до 90%) получается сульфин 7. Интермедиатом в данном превращении, по-видимому, является винилсульфен 8. Это подтверждается тем, что в присутствии фенола реакция приводит к аллилфенилсульфонату (выход 15%).⁹



Авторы работы⁹ считают, что образование винилсульфена **8** и дальнейшее превращение его в сульфин **7** происходят по согласованному механизму. Как подтверждение этому они рассматривают реакцию 2*H*-1,2,3-бензотиадазин-1,1-диоксида (**9**) с хлором в безводной среде, приводящую к хлор-сульфину **10**.¹⁰ Полагают, что в этом случае продукт хлорирования **11** претерпевает распад с элиминированием высокостабильной молекулы азота и образованием винилсульфена **12**. Последний затем циклизуется в хлорсульфин **10**. Однако не исключено, что соединение **11** превращается в сульфидат диазония **13** в результате гетеролитического разрыва связи S—N. Диазосоединение **13** может отщеплять молекулу азота и трансформироваться опять-таки в винилсульфен **12** либо непосредственно в хлорсульфин **10**.

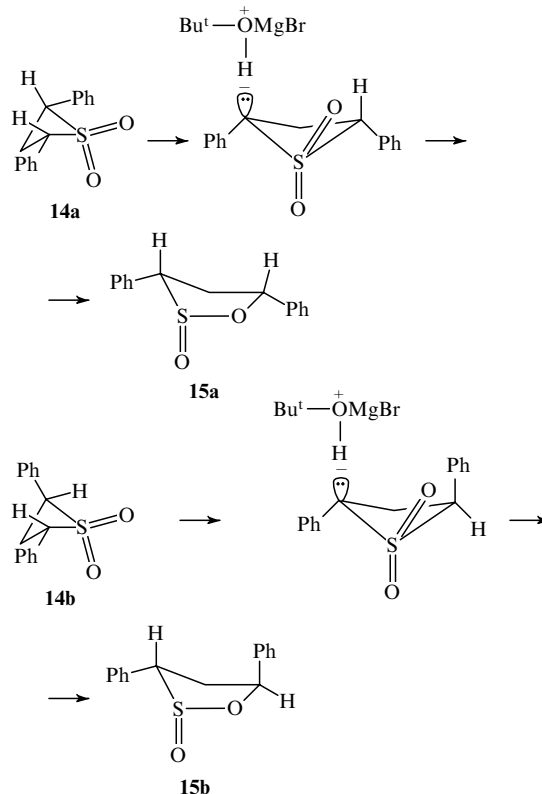


По аналогичной схеме, очевидно, происходит и термическое разложение соединения **9**.¹¹



в. Реакции сульфонов, протекающие с гетеролитическим разрывом связи C—S

В работах^{12,13} обсуждается перегруппировка четырехчленных циклических сульфонов **14a,b** под действием основания — *трет*-бутоксимагнийбромида — приводящая к образованию соответствующих 3,5-дифенил-1,2-оксатиолан-2-оксидов (**15a,b**) и протекающая по ионному механизму.

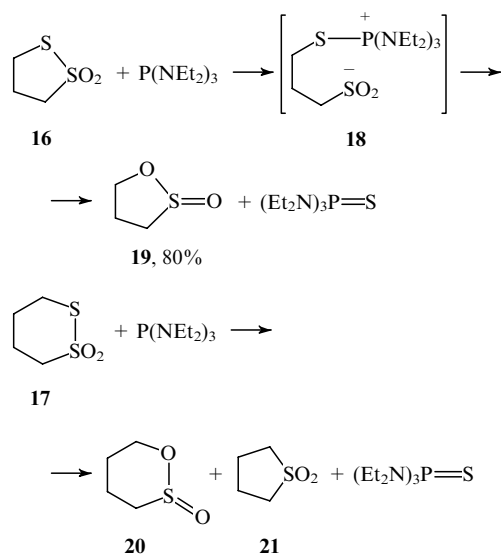


В отличие от большинства превращений, в результате которых получаются смеси диастереомерных сульфинов, данная реакция стереоспецифична по отношению к фенильным заместителям и стереоселективна по отношению к кислороду сульфонильной группы. Авторы работ^{12,13} объясняют это уникальной структурой реагента — *трет*-бутоксимагнийбромида, который вместе с растворителем, диэтиловым эфиром, создает вокруг сульфона эффект «клетки». Полагают, что сначала *трет*-бутоксимагнийбромид отщепляет от сульфона протон; образующиеся карбанион и *трет*-бутиловый спирт оказываются в непосредственной близости друг от друга, в результате чего становится возможным быстрое репротонирование аниона до или после перегруппировки и удается избежать протекания побочных процессов. Приведенная выше схема отражает стереохимические особенности реакции. Необычный факт разрыва связи C—S вдали от первоначально образующегося реакционного центра объясняется с позиций метода молекулярных орбиталей.

Интересно также отметить, что сульфин **15b** с *транс*-расположением фенильных заместителей при длительном проведении реакции полностью изомеризуется в *цис*-3,5-дифенил-1,2-оксатиолан-(2,3-*цис*)-2-оксид (**15a**). Последний, по-видимому, является термодинамически более устойчивым, так как оба объемистых фенильных заместителя в нем занимают псевдоэкваториальные положения.¹⁴

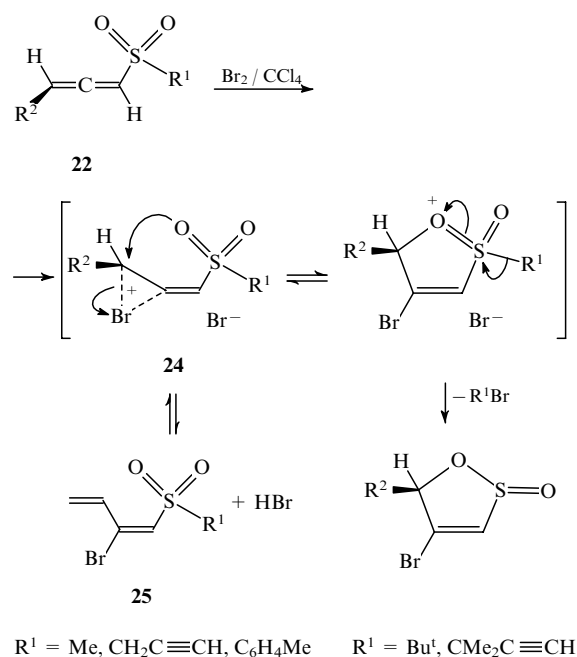
Синтез γ - и δ -сульфинов десульфуризацией циклических тиолсульфонатов **16**, **17** под действием трис(диэтиламино)-фосфина предложен в работе¹⁵. По данным спектроскопии ЯМР ³¹P реакция протекает через стадию образования промежуточной фосфониевой соли **18**.

Циклизация соли **18** по одному из нуклеофильных центров сульфинильной группы — атому O или S — сопровождается отщеплением молекулы аминфосфинсульфида, может привести к сульфину или циклическому сульфону соответственно. При этом определяющим фактором, по-видимому, является размер образующегося гетероцикла. Так, в

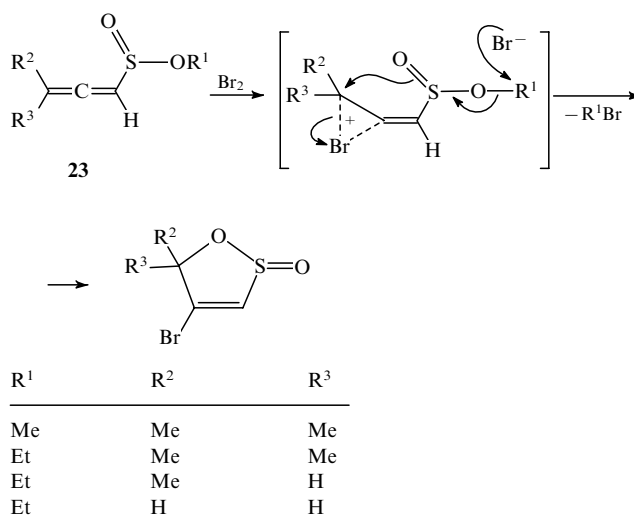


случае 1,2-дитиолан-1,1-диоксида (**16**) получается исключительно 1,2-оксатиолан-2-оксид (**19**), тогда как при десульфуризации 1,2-дитиан-1,1-диоксида (**17**) наряду с сульфином **20** выделен сульфен **21** в соотношении 9 : 1.

Браверман и сотр.^{2, 3, 16, 17} синтезировали непредельные γ -сульфины циклизацией сульфонов **22** или сульфидов **23** под действием брома. По их мнению, реакция начинается с электрофильного присоединения брома по алленовому фрагменту с образованием мостикового бромониевого иона **24**. Это позволяет объяснить сохранение конфигурации γ -атома углерода в оптически активных сульфонах **22** при последующей нуклеофильной атаке атома O сульфонильной группы. Дальнейшее превращение интермедиатов **24** в сульфины осуществляется только в тех случаях, когда они могут отщеплять устойчивый карбокатион типа *tert*-бутильного или диметилпропаргильного. По-видимому, оно протекает по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$. При отсутствии легко уходящей группы происходит элиминирование протона с образованием ациклического продукта **25**.

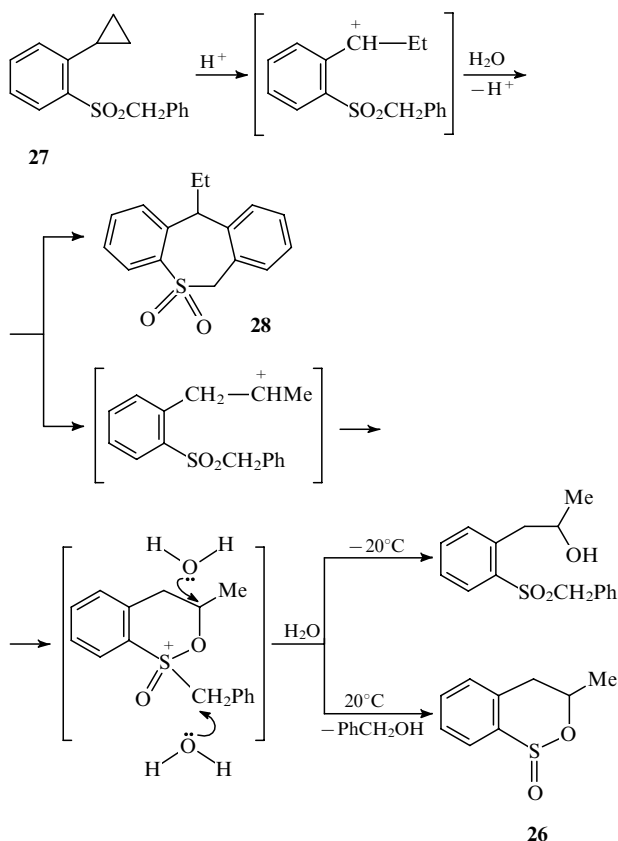


В отличие от сульфонов **22**, фрагментация сульфидов **23** осуществляется по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ в результате нуклеофильной атаки бромид-анионом, приводящей к циклизации в сульфин с отщеплением молекулы алкилбромид.



Невозможность реализации механизма $\text{S}_{\text{N}}2$ для ряда сульфидов **22**, например при $\text{R}^1 = \text{Me}$, авторы работ^{2, 3, 16, 17} объясняют пространственным и электронным влиянием сульфонильной группы.

Шестичленный сульфин — 3-метилбензо[с][2.1]оксатиин-1-оксид (**26**) — был получен в результате кислотной изомеризации бензил(2-циклопропилфенил)сульфона (**27**) наряду с обычным продуктом реакции — тиепином **28**.¹⁸ Образование сульфина **26** объясняется перегруппировкой первоначально возникающего бензильного α -карбокатиона в β -карбокатион, последующей нуклеофильной стабилизацией его сульфонильной группой и элиминированием бензильного фрагмента.



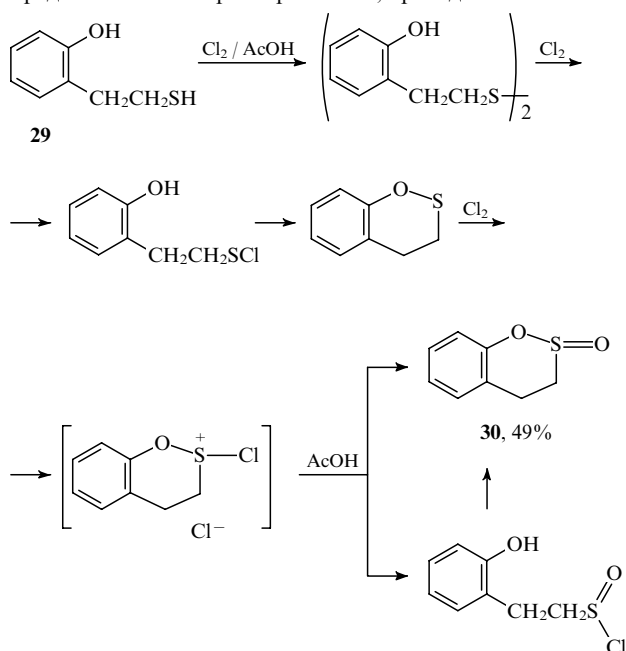
Следует отметить, что соотношение продуктов реакции существенно зависит от температуры ее проведения, и при 20°C сульфин **26** может быть получен с выходом до 84%.

2. Реакции циклизации бифункциональных серосодержащих соединений

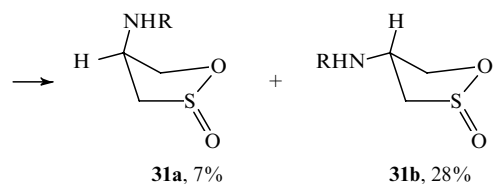
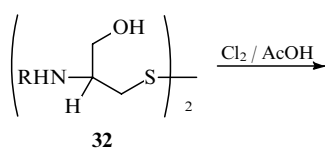
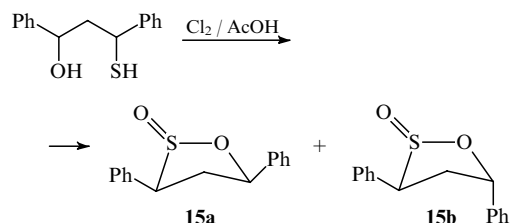
Наиболее распространенным методом синтеза сульфинов является циклизация бифункциональных серосодержащих соединений. Эта группа реакций включает разнообразные превращения.

а. Окисление α,ω -гидрокситиолов, дисульфидов и β -тиолактонов

В ряде работ описан синтез сульфинов окислительным хлорированием гидрокситиолов в различных системах. Так, обработкой β -(*o*-гидроксифенил)этилмеркаптана (**29**) хлором в ледяной уксусной кислоте можно получить бензо[*c*][1,2]оксатиин-2-оксид (**30**).¹⁹ Механизм этой реакции, предлагаемый авторами работы¹⁹, приведен ниже.



Этот же метод был использован для синтеза 3,5-дифенил-1,2-оксатиолан-2-оксида (**15**) из 1,3-дифенил-3-гидроксипропантиола,¹² а также 4-[(бензилоксикарбонил)амино]-1,2-оксатиолан-2-оксида (**31**) из гидроксипропилдисульфида **32**.²⁰



Однако выходы изомерных сульфинов **15a,b** и **31a,b** не превышали 40%. Видимо, в соединениях **15** и **31** связь С—О является менее прочной, чем связь Ag—О в сульфине **30**, и в значительной степени подвержена нуклеофильному расщеплению присутствующим в избытке хлорид-анионом. Этим и объясняется резкое снижение их выходов по сравнению с выходом сульфина **30**. Поддерживая концентрацию галогена в растворе на достаточно низком уровне за счет использования в качестве галогенирующего агента *N*-бромсукцинимид (NBS) или *N*-хлорсукцинимид (NCS), удалось увеличить выход соединения **31** до 86–90%.

Предложен метод синтеза простейших сульфинов циклизацией α,ω -гидрокситиолов под действием хлора в неполярном растворителе с последующим гидролизом²¹ (табл. 1). Авторы работы²¹ предполагают, что при введении в реакцию двух эквивалентов хлора образуется ациклический хлорсульфониевый ион **33**, переходящий в циклический ион **34**, обработка которого одним эквивалентом воды приводит к сульфину.

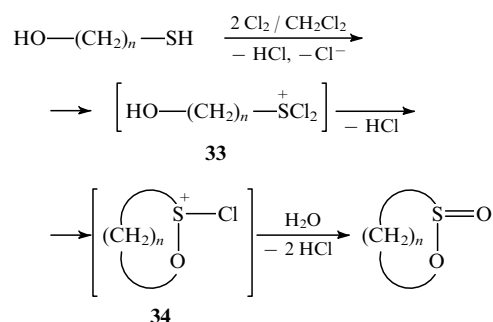
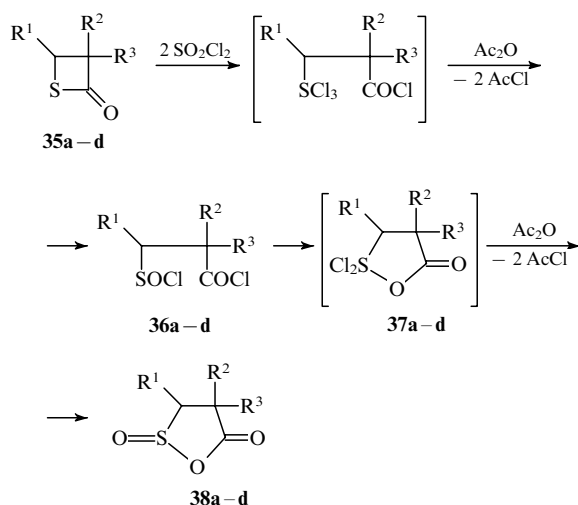


Таблица 1. Синтез простейших сульфинов хлорированием гидрокситиолов

Тиол	Сульфин	Выход, %
HO(CH ₂) ₃ SH		90
HO(CH ₂) ₄ SH		85
HO(CH ₂) ₅ SH		10
Me-CH(OH)-CH ₂ SH		70
Me-CH(OH)-CH ₂ SH		70
Ph-CH ₂ SH		80

Следует отметить, что при увеличении расстояния между реагирующими центрами процесс полимеризации преобладает над циклизацией и выходы сульфинов снижаются.

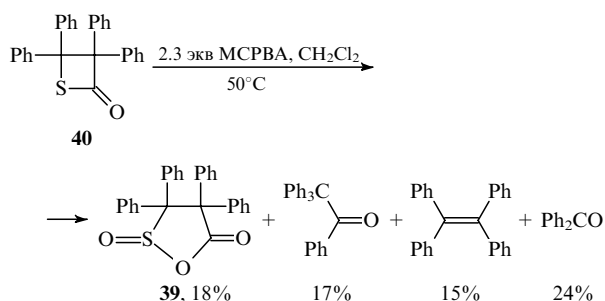
Препаративный метод синтеза циклических смешанных ангидридов β -сульфинокарбоновых кислот, предложенный в работе²², основан на окислительном хлорировании замещенных β -тиолактонов **35** (под действием хлора или сульфурилхлорида) в уксусном ангидриде. Было показано, что при отношении $35 : Cl_2 : Ac_2O = 1 : 2 : 1$ с высокими выходами (75–80%) образуются хлорангидриды β -(хлорсульфинил)алкановых кислот **36**; при этом формирование группы $SOCl$, вероятнее всего, происходит в результате взаимодействия трихлорсульфуранового интермедиата с уксусным ангидридом. В избытке уксусного ангидрида ($35 : Cl_2 : Ac_2O = 1 : 2 : 2$) сульфенилхлориды изомеризуются в циклические сульфураны **37** и, реагируя с уксусным ангидридом, превращаются в 1,2-оксатиолан-5-он-2-оксиды **38**.



38	R ¹	R ²	R ³	Выход, %
a	H	H	H	25–40
b	Me	H	H	73–77
c	H	Me	H	87–97
d	H	Me	Cl	100

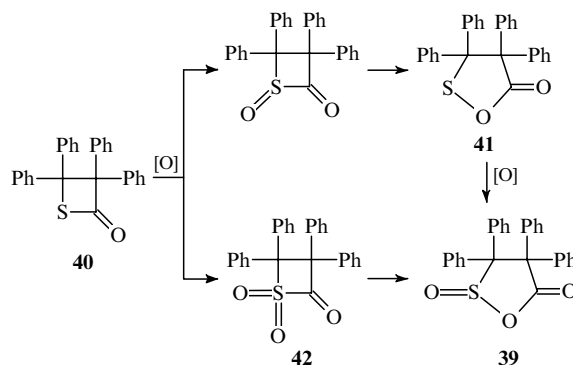
Циклические ангидриды **38** весьма реакционноспособны и применяются в синтезе физиологически активных веществ.

Образование тетрафенилзамещенного оксатиоланоноксида **39** при окислении соответствующего β -тиолактона **40** *m*-хлорнадбензойной кислотой (МСРВА) описано в работе²³.

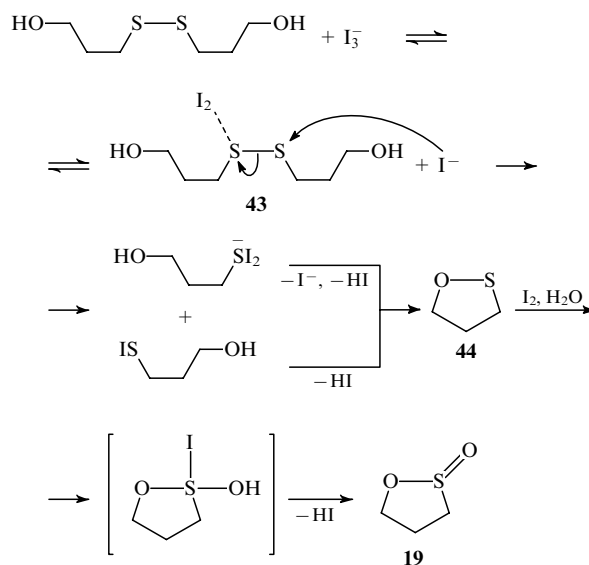


Однако выход сульфина, полученного этим способом, не превышает 18%.

Авторы работы²³ считают, что возможны два пути образования соединения **39**: либо исходный тиетанон **40** окисляется в α -кетосульфоксид с последующей изомеризацией его в сультен **41**, в свою очередь окисляющийся до сульфина **39**, либо окисление тиолактона **40** идет до тиетанондиоксида **42**, который затем перегруппировывается в сульфин **39**.



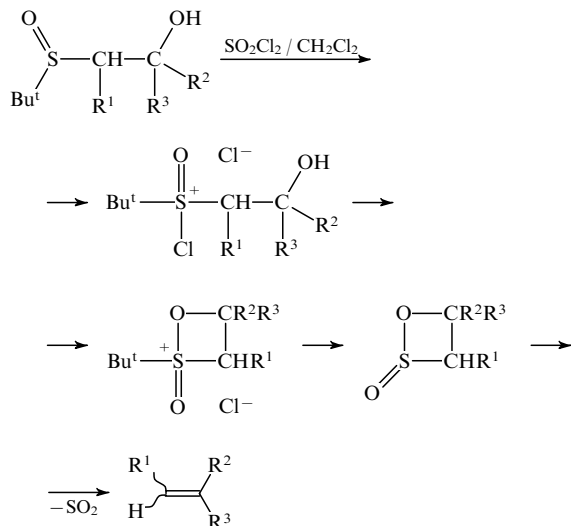
Окислительным расщеплением 3,3'-дитиодипропанола водным раствором $KI-I_2$ с последующей циклизацией был получен 1,2-оксатиолан-2-оксид (**19**) с выходом 77%.²⁴ Кинетические исследования²⁴ позволяют предположить следующий механизм реакции:



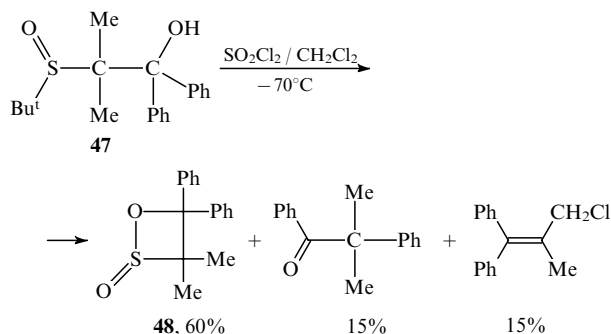
В результате атаки иодид-анионом первоначально образующегося комплекса дисульфид-иод **43** происходит расщепление связи $S-S$ дисульфида. При этом, как было показано, гидроксильные группы не оказывают нуклеофильного содействия расщеплению, и циклизация сульфенил-иодида, а также комплекса тиолята с иодом осуществляется на следующей стадии. Образовавшийся сультен **44** подвергается дальнейшему окислению и гидролизу, что в итоге приводит к 1,2-оксатиолан-2-оксиду **19**. Следует заметить, что эта реакция не имеет общего характера. Так, 4,4'-дитиодибутанол окисляется водным раствором иода до 4-сульфобутанола, что связано, возможно, с увеличением расстояния между реакционными центрами, участвующими в циклизации. 3,3'-Дитиодипропионовая кислота превращается в тех же условиях в 3-сульфопропионовую кислоту.

такая предпочтительность проявляется на стадии образования алкоксиоксосульфониевой соли, для которой наиболее выгодной является конформация **46** с обоими заместителями в экваториальном положении.

Попытки синтеза β -сультинов из 2-гидроксиалкил-*трет*-бутилсульфоксидов не привели к успеху вследствие неустойчивости продуктов: в течение нескольких минут при 20°C они отщепляют диоксид серы, переходя в непредельные соединения.^{38, 39} По-видимому, это обусловлено большой напряженностью четырехчленного цикла.

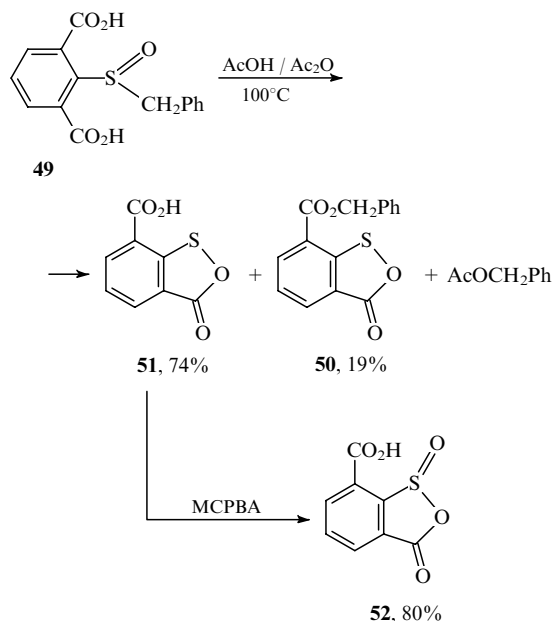


Только в случае 1,1-диметил-2,2-дифенил-2-гидрокси-этил-*трет*-бутилсульфоксида (**47**) удалось выделить и охарактеризовать соответствующий β -сульфин — 3,3-диметил-4,4-дифенил-1,2-оксатетан-2-оксид (**48**), устойчивый при 20°C в течение нескольких суток.⁴⁰



Однако несмотря на неудачные попытки синтеза β -сультинов, универсальность метода, позволяющая получать гетероциклы, содержащие от пяти до восьми атомов в кольце, и синтезировать разнообразные сультины введением заместителей в алкильную цепь исходного ω -гидроксиалкил-*трет*-бутилсульфоксида, определяет перспективность этой реакции в препаративном отношении.

В результате циклизации 2-(бензилсульфинил)-3-(гидроксикарбонил)бензойной кислоты (**49**) были получены сультины **50** и **51**. Последний окислением MCPBA превращен в соответствующий сульфин **52**.^{41, 42} Авторы указанных работ не приводят подробной схемы реакции, однако можно предположить, что циклизация сульфоксида в смеси AcOH/Ac₂O протекает, по-видимому, по типу внутримолекулярной реакции Пуммерера при последующем нуклеофильном содействии соседней карбоксильной группы.

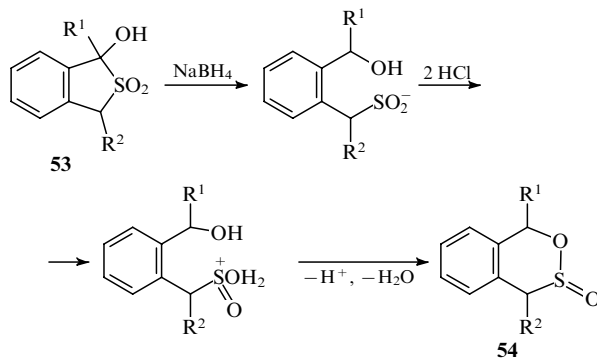


в. Циклизация гидроксисульфатов

Образование сультинового цикла происходит также при циклизации гидроксисульфатов в кислой среде. Последние могут быть генерированы различными способами.

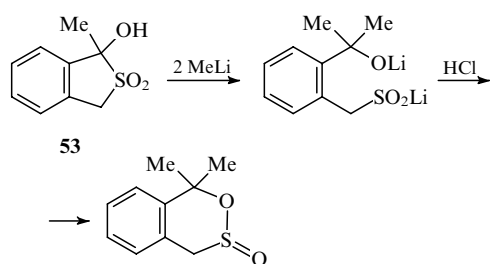
Так, Дурст и др.⁴³ предлагают получать гидроксисульфаты восстановлением 1-гидрокси-1*H*,3*H*-бензо[*c*]тиофен-2,2-диоксидов **53** борогидридом натрия. Последующая циклизация гидроксисульфатов приводит к 1*H*,4*H*-бензо[*d*][2,3]оксатин-3-оксидам **54**.

Авторы работы⁴³ считают, что циклизация гидроксисульфата в кислой среде включает участие протонированной формы сульфоновой кислоты. Возможность такого превращения была показана при кислотном гидролизе метил-*n*-толуолсульфината в H₂¹⁸O.⁴⁴

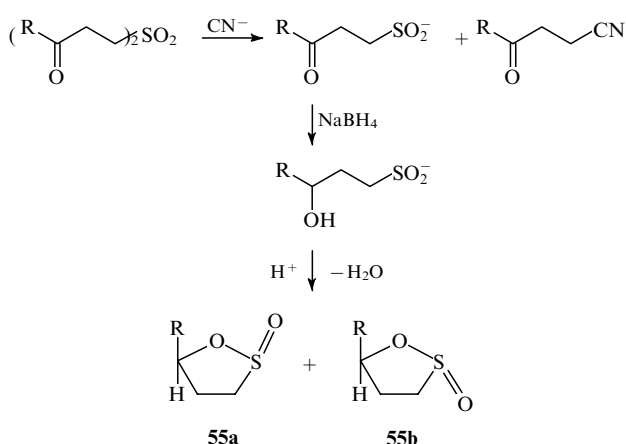


R ¹	R ²	Выход, %
H	H	70
Me	H	55
H	Ph	79

Генерирование гидроксисульфата с последующей циклизацией происходит также при металлизировании бензоксисульфата **53** литийорганическими реагентами. Так, предложен метод синтеза разнообразных сультинов с использованием функционально замещенных литиевых производных.^{43, 45}



Мессинджер^{46,47} получал гидроксисульфаты расщеплением γ,γ' -дикетосульфонов цианид-анионом и дальнейшим восстановлением их борогидридом натрия.

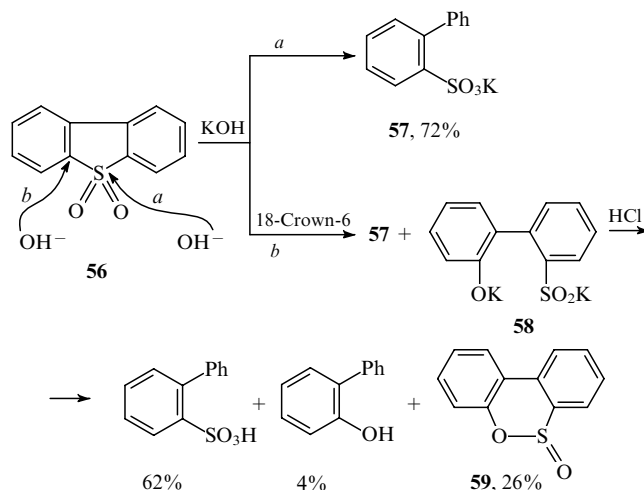


Продукт	R	Выход, %
55a	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	65
	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	60
	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	63
55a + 55b	Ph ₂ CH	72
	C ₁₀ H ₇	42

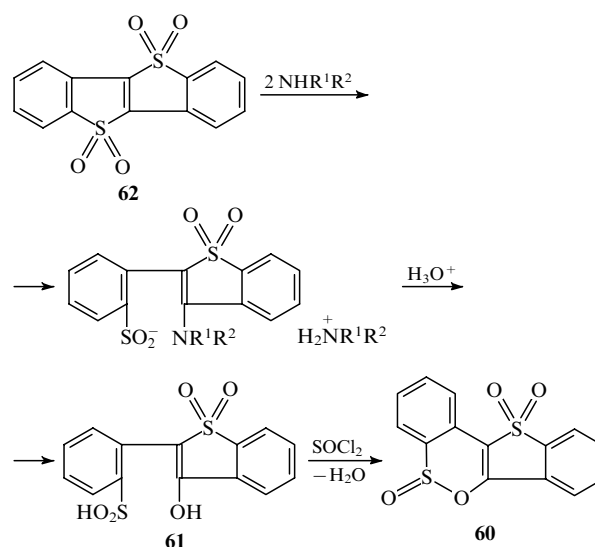
Интересно отметить, что при последующем подкислении фенолзамещенных гидроксисульфатов (R = *p*-ClC₆H₄, *p*-MeC₆H₄, *p*-MeOC₆H₄) циклизация их в сультины протекает стереоспецифично и приводит к образованию диастереомеров **55a** исключительно *cis*-строения. Эта особенность реакции связана, по-видимому, с пространственным влиянием заместителей, так как уже 5-(β -нафтил)- и 5-(дифенилметил)сультины были выделены в тех же условиях в виде смеси изомеров **55a** + **55b**.

В результате щелочного расщепления дибензотиофендиоксида (**56**) в присутствии 18-краун-6 наряду с калиевой солью 2-фенилбензолсульфокислоты (**57**) была получена дикалиевая соль дифенил-2,2'-гидроксисульфоновой кислоты (**58**). После подкисления смеси образовались преимущественно 2-фенилбензолсульфокислота и сульфин **59**.⁴⁸

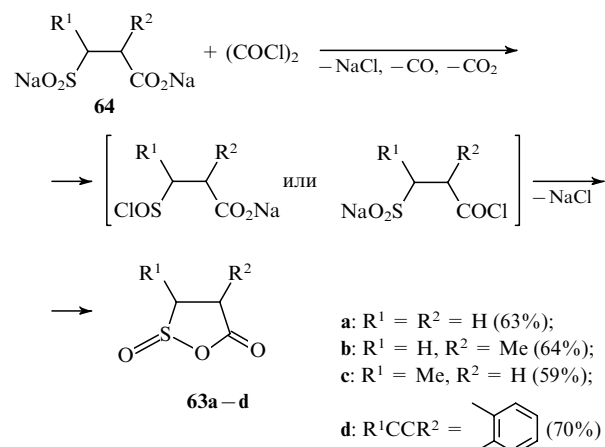
Интересно, что в отсутствие краун-эфира выделена исключительно калиевая соль 2-фенилбензолсульфокислоты (**57**), т.е. атака гидроксил-иона направлена только по атому S (направление *a*). Полагают, что потеря селективности реакции при добавлении краун-эфира происходит вследствие возникновения свободных гидроксил-ионов, более реакционноспособных, чем сольватированные. При этом появляется возможность атаки гидроксил-ионом также ароматического кольца (направление *b*) с образованием дикалиевой соли **58**.



Описан⁴⁹ синтез сульфина **60** циклизацией соответствующей гидроксисульфоновой кислоты **61** под действием тионилхлорида или ацетилхлорида. Гидроксисульфоновая кислота **61** была получена из бензотиенобензотиофендисульфона **62** в результате нуклеофильного расщепления аминной связи C–S и последующего гидролиза.



В работе⁵⁰ предложен общий метод синтеза 1,2-оксатиолан-5-он-2-оксидов **63a–c** и 2,1-бензоксатиол-3-он-1-оксида (**63d**) взаимодействием биснатриевых солей β -(гидроксисулфинил)карбоновых кислот **64** с оксалилхлоридом по следующей схеме:

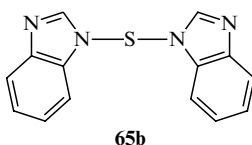
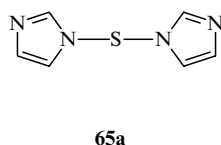


Смешанные ангидриды β -сульфинокарбоновых кислот **63** являются нестабильными соединениями и могут быть выделены лишь при полном отсутствии влаги.

г. Циклизация бифункциональных соединений с одновременным введением серосодержащей группы

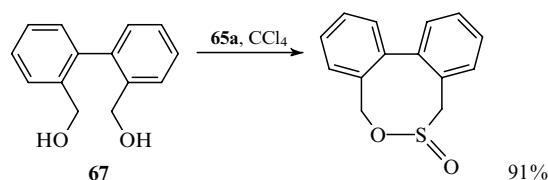
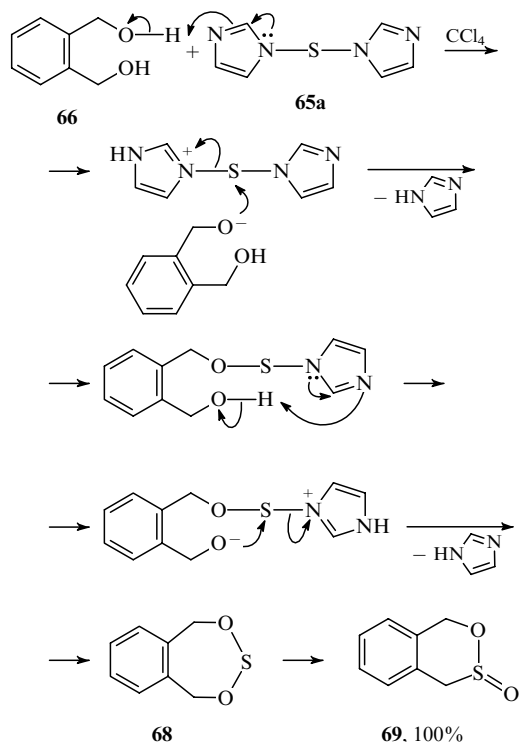
Рассмотрим примеры получения сульфинов циклизацией бифункциональных соединений с введением в них серосодержащей группы.

Изучая новые реагенты — переносчики серы — Харпп и сотр.⁵¹ предложили синтезировать сульфины взаимодействием N,N' -тиобисимидазола (**65a**) и N,N' -тиобисбензимидазола (**65b**) с некоторыми диолами.

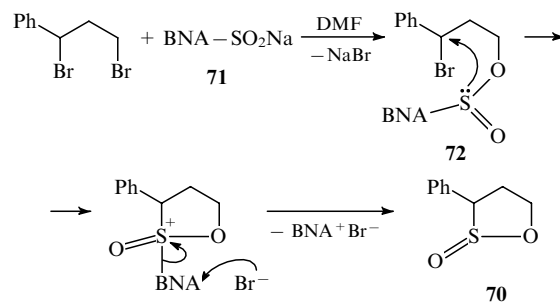


Соединения типа **65a,b** реакционноспособны по отношению к нуклеофилам, содержащим подвижный атом водорода (OH, SH, NHR). Это объясняется протонированием уходящей группы реагента на первой стадии реакции и ее последующим нуклеофильным замещением (при этом она элиминирована в виде нейтральной молекулы).

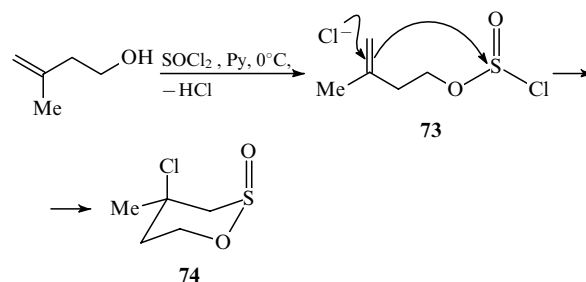
Авторы работы⁵¹ не обсуждают механизм превращения диолов **66** и **67** в соответствующие сульфины, однако можно предположить, что первоначально образуется циклический сульфоксилат **68**, который затем перегруппировывается в сульфидин **69**. Подобные перегруппировки известны для ациклических аллил- и бензилсульфоксилатов.⁵²



В работе⁵³ сообщается о синтезе 3-фенил-1,2-оксатиолан-2-оксида (**70**) взаимодействием 1,3-дибром-1-фенилпропана с 1-бензил-1,4-дигидроникотинамид-4-сульфинатом натрия (**71**). Очевидно, сначала происходит образование сульфинового эфира **72** с отщеплением бромид-аниона, а затем — циклизация этого эфира в результате нуклеофильной атаки атомом S по атому C бензильного фрагмента. Последующее отщепление 1-бензил-1,4-дигидроникотинамида (BNA) приводит к сульфину **70**.

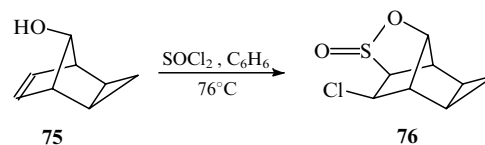


Для синтеза γ -сульфинов было предложено использовать реакцию γ,δ -ненасыщенных спиртов с тионилхлоридом в присутствии пиридина.⁵⁴ Образующийся при этом интермедиат **73** претерпевает циклизацию с участием этиленовой связи, которая в данном случае играет роль второй функциональной группы.



Следует отметить, что 4-метил-4-хлор-1,2-оксатиан-2-оксид (**74**) был выделен в виде одного диастереомера с *цис*-аксиальным расположением группы S=O и атома Cl.

Аналогичное сочетание двойной связи и гидроксильной группы имеет место и в трициклическом спирте **75**, из которого под действием тионилхлорида также синтезирован сульфидин **76**.⁵⁵



Было показано, что результат превращения для жесткой структуры **75** в значительной степени определяется взаимной ориентацией реакционных центров — гидроксильной группы и двойной связи — в молекуле, а также расстоянием между ними. Отметим еще одну интересную особенность реакции: она является необычным примером электрофильного *экзо-цис*-присоединения к двойной связи. Такой вывод был сделан на основании спектральных характеристик продукта реакции — сульфида **76**.

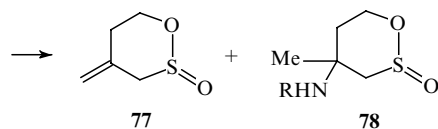
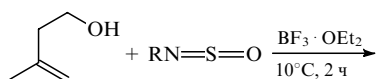
Взаимодействием ненасыщенных спиртов с N -сульфинил- n -толуолсульфонамидом в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ были синтезированы разнообразные хиральные шести- и семичленные моно- и бициклические сульфины (табл. 2).⁵⁶

Таблица 2. Синтез сультинов взаимодействием ненасыщенных спиртов с *N*-сульфинил-*n*-толуолсульфонамидом в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

Спирт	Формула	Продукт	Выход, %
A			32
B			64
C			69
D			55
E			75
F			17
G			46
H			47

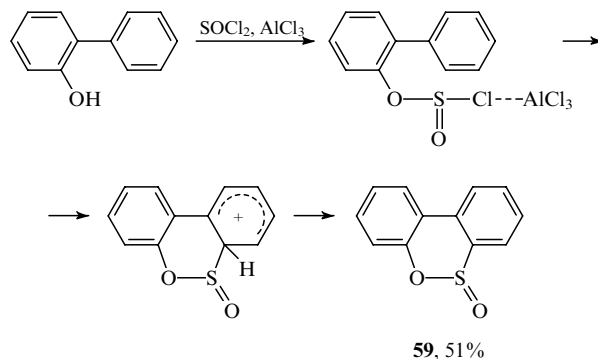
Отмечалась⁵⁶ высокая степень стереоселективности реакции: стереохимия сочленения циклов определялась конфигурацией исходного спирта; в каждом случае молекулы образующихся сультинов имели аксиально-ориентированную связь $\text{S}=\text{O}$ и содержали экзоциклический метиленовый фрагмент.

В случае спиртов **A** и **F** (см. табл. 2) наряду с сультином **77** были выделены продукты **78**, сохранившие аминный фрагмент, что не позволило авторам работы⁵⁶ сделать однозначный вывод о механизме реакции.



$\text{R} = \text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$

К рассмотренной выше группе реакций в ряду ароматических соединений формально можно отнести синтез дибензоксатиноксида **59** из *o*-гидроксидифенила и тионилхлорида в присутствии кислот Льюиса.⁵⁷ В этом случае на второй стадии реакции происходит обычное электрофильное замещение в ароматическом ядре.



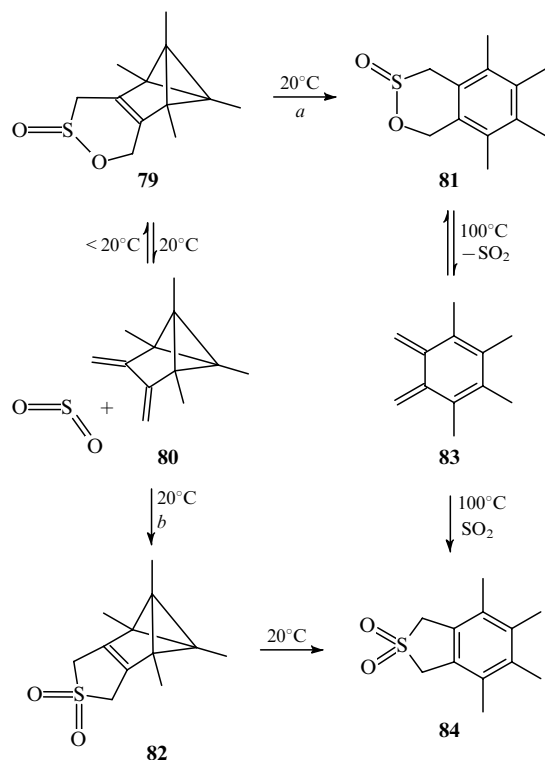
3. Синтезы сультинов с участием диоксида серы

К третьей группе превращений, приводящих к образованию сультинового цикла, мы отнесли те, в которых в качестве одного из реагентов выступает диоксид серы. Рассматривая эти реакции, следует обратить внимание на особенности строения диоксида серы, в молекуле которого у атома S одновременно присутствуют несвязывающая пара электронов и вакантные *d*-орбитали. Именно за счет последних диоксид серы образует комплексы с переносом заряда с различными основаниями Льюиса: аминами,⁵⁸ ароматическими соединениями,^{59–61} простыми эфирами, спиртами⁶² и олефинами.⁶³ Иногда, как в случае триметил-амина, эти комплексы настолько устойчивы, что могут быть выделены в кристаллическом состоянии.^{64,65}

а. Реакции диоксида серы с 1,3-диенами

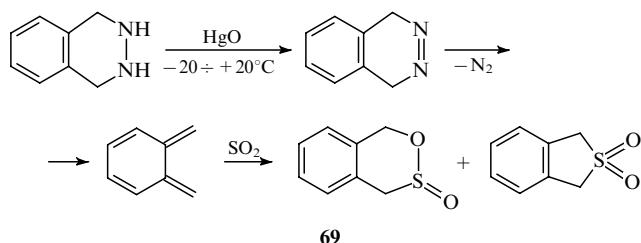
Хорошо известная реакция хелетропного присоединения диоксида серы к сопряженным полиенам в присутствии ингибиторов радикальных процессов протекает с участием как вакантных *d*-орбиталей, так и неподеленной пары электронов атома S. При этом превращение осуществляется по типу $(2+4)(n+\pi\pi)$ -циклоприсоединения, и образуются пятичленные циклические сульфены — сульфолены.⁶⁶ Однако в нескольких случаях было замечено нестандартное направление присоединения диоксида серы к диенам с участием связи $\text{S}=\text{O}$, приводящее к неустойчивым ненасыщенным шестичленным сультинам, которые в результате реакции ретро-циклоприсоединения быстро распадались на исходные вещества.²⁶

Так, в работе⁶⁷ описано образование кинетически контролируемого продукта реакции — сульфина **79** — в ходе $(2+4)(\pi+\pi\pi)$ -циклоприсоединения диоксида серы к замещенному диметилентрициклогексану **80**, известному как активный диен в реакциях диенового синтеза.



Неустойчивый при комнатной температуре сульфитин **79** превращается в сульфитин **81** (до 90%) в результате изомеризации трициклического фрагмента в бензольное кольцо (путь *a*), либо в сульфитин **82** через реакцию ретро-присоединения (путь *b*). Нагревание сульфитина **81** в *o*-дихлорбензоле при 80–100°C приводит к его диссоциации на диоксид серы и *o*-хинодиметан **83** с последующей термодинамически контролируемой рекомбинацией в сульфитин **84** — продукт $(2+4)(\pi+\pi\pi)$ -циклоприсоединения. Этот же сульфитин **84** был получен в результате изомеризации трициклического фрагмента в соединении **82**. Отмечается также, что добавление диена **80** к жидкому диоксиду серы при -50°C приводит лишь к ароматическому сульфитину **81**, что связано, видимо, с катализируемой жидким диоксидом серы изомеризацией сульфитина **79** в **81**.

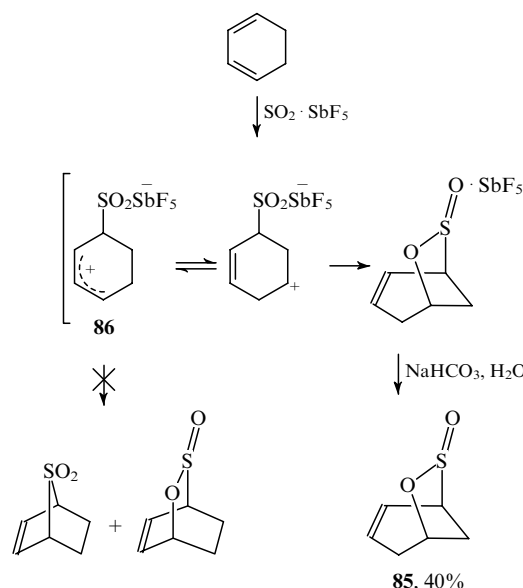
Образование преимущественно сульфитина **69** — продукта $(2+4)(\pi+\pi\pi)$ -циклоприсоединения диоксида серы к *o*-хинодиметану, наряду с сульфитином (в соотношении 9:1) в условиях кинетического контроля реакции отмечалось в работе ⁶⁸.



В ряде случаев присоединение диоксида серы к сопряженным полиенам катализируется кислотами Льюиса.^{69–72} Последние образуют комплексы с диоксидом серы,⁷³ в которых он приобретает ярко выраженный электрофильный характер. Реакции протекают поэтапно через промежуточное образование карбокатионов.

Например, взаимодействие циклогексадиена с комплексом $\text{SO}_2 \cdot \text{SbF}_5$ приводит к бициклическому сульфитину **85**. Авторы работы ⁷⁴ полагают, что образование сульфитина **85**

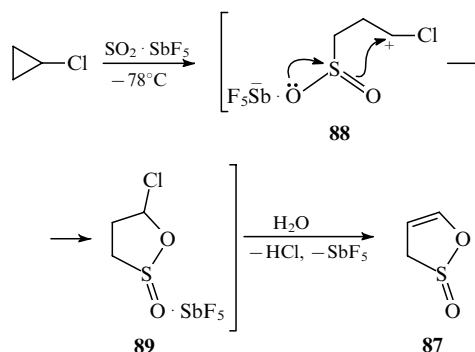
происходит в результате гидридного 1,2-сдвига в интермедиате аллильного типа **86**.



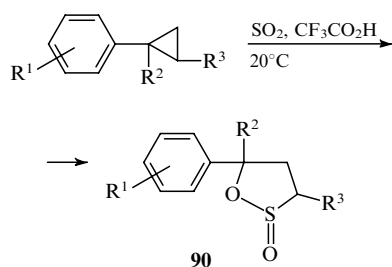
Интересно, что в случае 1,3-циклогексадиена реакция протекает стереоспецифично, и ее единственным продуктом является изомер **85**, строение которого установлено методом РСА. Взаимодействие же диоксида серы с 1,3-циклооктадиенами приводит к сложным смесям продуктов присоединения.

6. Реакции диоксида серы с циклопропанами

Образование циклического сульфита **87** в результате присоединения диоксида серы к циклопропилхлориду в присутствии SbF_5 было обнаружено Ола и сотр.⁷⁵ при попытке получить дициклопропилгалогенониевые ионы из циклопропилгалогенидов. Авторы работы ⁷⁵ не обсуждают механизм превращения, тем не менее можно предположить, что на первой стадии реакции происходит электрофильная атака комплекса $\text{SO}_2 \cdot \text{SbF}_5$ по циклопропановому кольцу с разрывом связи C(1)—C(2) и образованием карбокатиона **88**. Последующая внутримолекулярная циклизация с участием атома O диоксида серы приводит к сульфиту **89**, который, отщепляя молекулу HCl, дает циклический сульфит **87**.



В работах ^{76–81} описано присоединение диоксида серы к арилциклопропанам в присутствии трифторуксусной кислоты. Реакция протекает региоселективно и приводит к образованию исключительно 5-арил-1,2-оксатиолан-2-оксидов **90** с хорошими выходами (табл. 3).



Изучение этой реакции на примерах замещенных в три-метиленовом цикле и ароматическом кольце арилциклопропанов позволило сделать вывод об ее электрофильном характере.

Синтезированные γ -сульфины представляют собой смесь диастереомеров (лишь в случае 1,1,2-трифенилциклопропана присоединение было стереоспецифичным).

Высказано предположение, что реакция протекает через стадию образования карбокатиона открытого типа в соответствии со схемой 1.^{76–81} Это подтверждается пространственным строением выделенных продуктов. Преимущественное образование изомера **A** в случае *транс*-диарилциклопропанов объясняется его термодинамической устойчивостью, обусловленной тем, что объемистые фенильные заместители, находящиеся в *цис*-положении по отношению друг к другу, занимают наиболее выгодные псевдоэкваториальные позиции в молекуле.¹⁴

Приведенная выше реакция представляет собой удобный способ получения 5-арил-1,2-оксатиолан-2-оксидов, которые могут использоваться как синтоны в органическом синтезе для бифункционализации углеводородов.

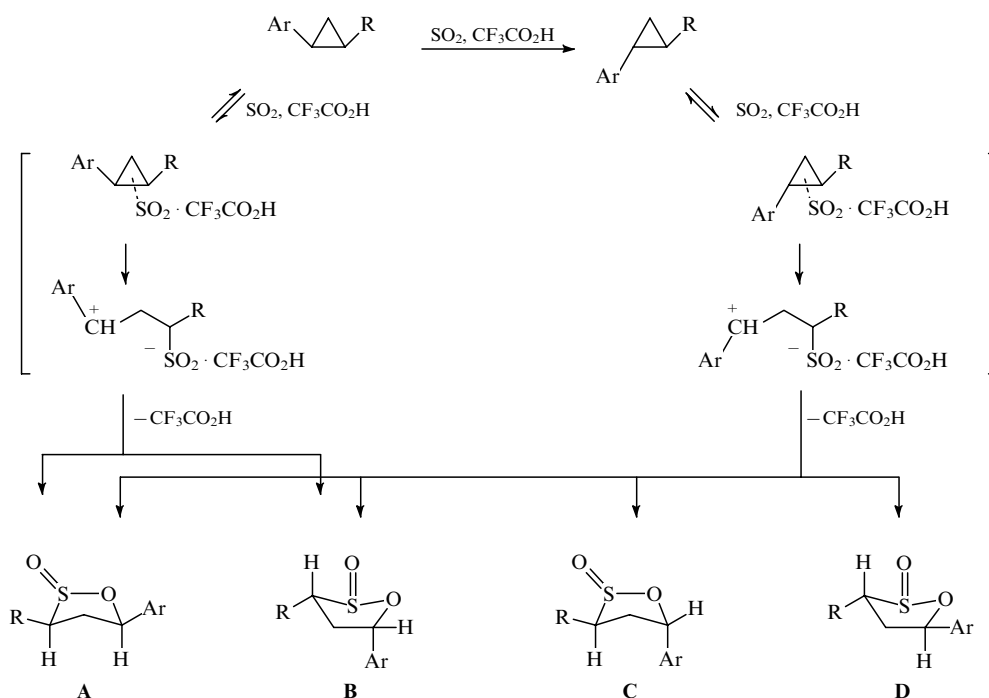
Описано также фотохимическое присоединение диоксида серы к некоторым арилциклопропанам, приводящее к образованию 5-арил-1,2-оксатиолан-2-оксидов **90**.⁸² При этом реакционноспособными оказались циклопропаны, содержащие электроноакцепторные группировки в ароматическом кольце. Для *n*-нитрофенилциклопропана наряду с сульфином **90** получается циклический сульфен **91**, который в случае *o*-нитро-изомера является единственным продуктом. Сле-

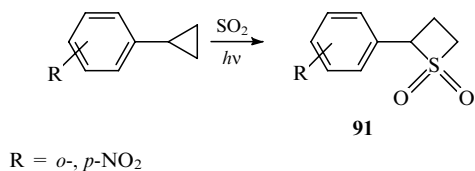
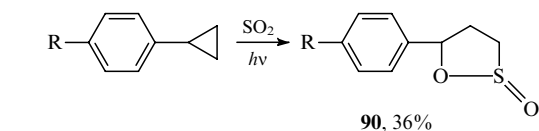
Таблица 3. Синтез сульфинов присоединением диоксида серы к арилциклопропанам в присутствии трифторуксусной кислоты⁸¹

Арилциклопропан			Выход продукта, %	Диастереомерный состав ^a сульфина, %			
R ¹	R ²	R ³		A	B	C	D
H	H	H	76	60	40	—	—
<i>p</i> -Me	H	H	88	60	40	—	—
<i>p</i> -MeO	H	H	92	60	40	—	—
<i>p</i> -Br	H	H	45	55	45	—	—
<i>p</i> -I	H	H	93	55	45	—	—
<i>o</i> -Cl	H	H	22	65	35	—	—
<i>o</i> -Br	H	H	51	55	45	—	—
<i>o</i> -I	H	H	44	60	40	—	—
H	H	Ph (<i>cis</i>)	70	50	50	—	—
H	H	Ph (<i>trans</i>)	Не реагирует	—	—	—	—
<i>p</i> -F	H	<i>p</i> -FPh (<i>cis</i>)	80	50	50	—	—
<i>p</i> -Me	H	<i>p</i> -MePh (<i>cis</i>)	84	50	50	—	—
<i>p</i> -MeO	H	<i>p</i> -MeOPh (<i>cis</i>)	95	60	40	—	—
<i>p</i> -Me	H	<i>p</i> -MePh (<i>trans</i>)	65	55	16	16	13
<i>p</i> -MeO	H	<i>p</i> -MeOPh (<i>trans</i>)	94	61	15	13	11
H	Ph	Ph	95	100	—	—	—
H	H	Me	60 ^b	30	5	10	—
H	Me	H	75	50	50	—	—

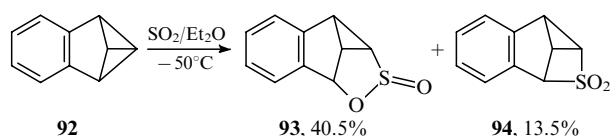
^a Диастереомеры **A–D** представлены на схеме 1. ^b Было выделено также 10% структурного изомера — 4-метил-5-фенил-1,2-оксатиолан-2-оксида.

дует отметить, что некоторые из исследованных в работе⁸² циклопропанов (фенилциклопропан, *n*-фенилфенилциклопропан, 1-метил-2-фенилциклопропан, *n*-галогенфенилциклопропаны, цианоциклопропан, ацетилциклопропан и циклопропанкарбоновая кислота) в реакцию фотохимического присоединения диоксида серы не вступали.

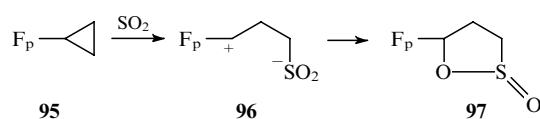




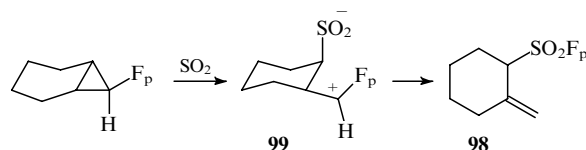
В работах^{83,84} сообщается о присоединении диоксида серы к замещенным бензваленам с образованием смеси изомерных сульфина и сульфона. В случае бензобензвалена **92** основным продуктом реакции является сульфин **93** (отношение **93**:**94** = 3:1).



Описано присоединение диоксида серы к комплексу циклопропил- F_p (**95**), где $\text{F}_p = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$.⁸⁵ Обычно в таких соединениях происходит внедрение диоксида серы по связи $\text{C}-\text{M}$, но в случае комплекса **95** реакция протекает не стандартно, а с размыканием триметиленового цикла и образованием карбокатиона **96**, который затем превращается в сульфин **97**.

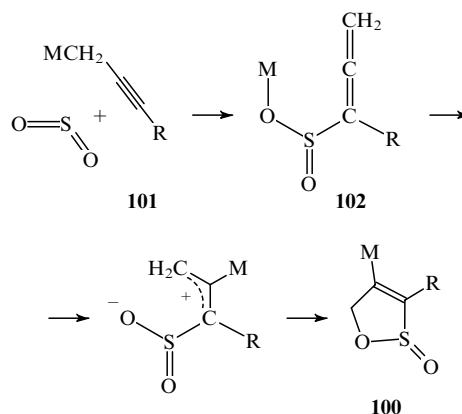


Однако при взаимодействии комплекса норкаран- F_p с диоксидом серы образуется исключительно сульфен **98**. Полагают,⁸⁵ что реакция протекает через стадию образования промежуточного иона *транс*-конфигурации **99**, в результате чего циклизация становится невозможной.



в. Взаимодействие диоксида серы с металлоорганическими соединениями

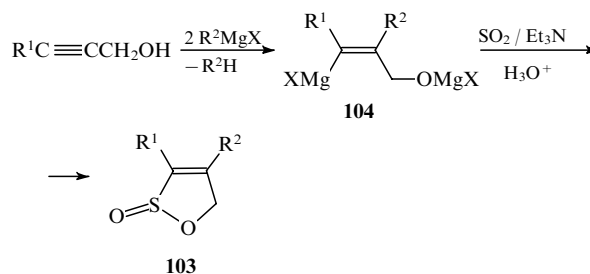
Весьма неожиданным явилось образование сульфинов **100** при взаимодействии диоксида серы с 2-алкинильными производными переходных металлов **101**.⁸⁶ В данном случае первоначально происходит электрофильная атака по связи $\text{C}\equiv\text{C}$. В пользу осуществления приведенной ниже схемы свидетельствует реакция диоксида серы с комплексом $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, в результате которой выделен устойчивый сульфенат $\text{Ph}_3\text{Sn}[\text{OS}(\text{O})\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2]$, сходный по строению с интермедиатом **102**.



M	R
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$	Me
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$	Ph
$\text{Mn}(\text{CO})_5$	H
$\text{Mn}(\text{CO})_5$	Me
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$	H
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$	Me

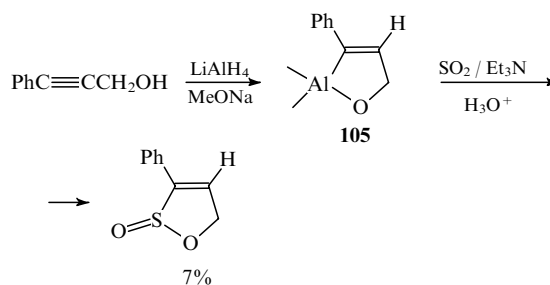
Взаимодействие диоксида серы с реактивами Гриньяра или литийорганическими соединениями, наоборот, протекает традиционно — с внедрением диоксида серы по связи $\text{C}-\text{M}$.

Так, в работе⁸⁷ α,β -ненасыщенные γ -сульфины **103** были синтезированы присоединением диоксида серы к реактивам Гриньяра **104**, полученным на основе пропаргиловых спиртов. Образующийся первоначально в ходе реакции гидроксисульфенат подвергался циклизации в сульфин **103** при последующем гидролизе (см. раздел II.2.в).

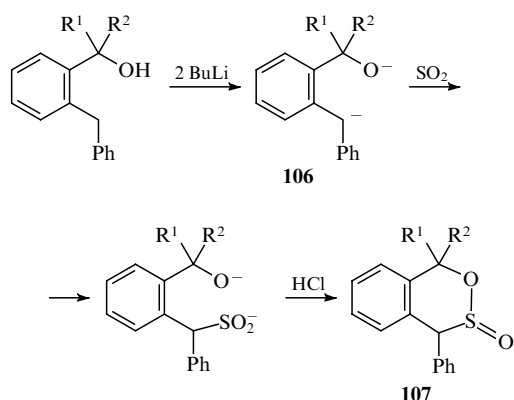


R ¹	R ²	Выход, %
H	Et	30
H	Ph	60
H	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	32
Ph	Et	40
Ph	Ph	24

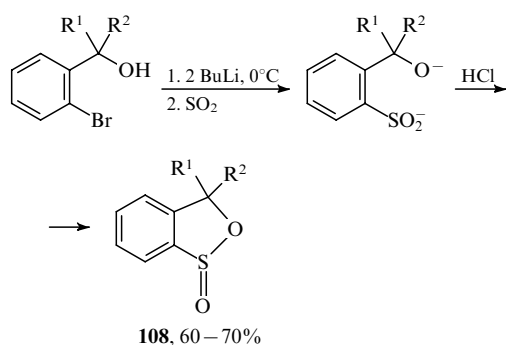
Сульфин с $\text{R}^2 = \text{H}$ был выделен с невысоким выходом при использовании вместо реактива Гриньяра аллюминийорганического соединения **105** с винильным фрагментом.



Дурст и сотр.⁴³ предложили способ получения гидрокси-сульфината присоединением диоксида серы к предварительно генерированному дианиону **106**. Таким образом были синтезированы бензоксатииноксиды **107** и бензоксатиолоксиды **108**.



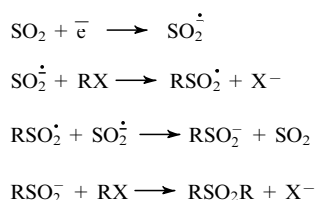
$R^1 = R^2 = H$ (50–70%); $R^1 = R^2 = Me$ (38%)



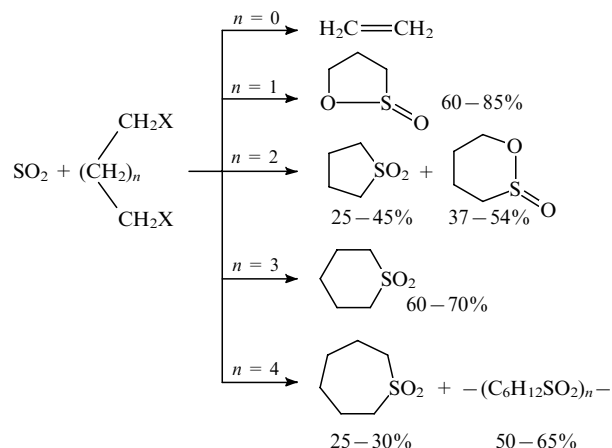
$R^1 = R^2 = H$; $R^1 = H, R^2 = Me$; $R^1 = R^2 = Me$

г. Электрохимический синтез сульфинов с участием диоксида серы

В работах^{88–90}, посвященных катодному восстановлению диоксида серы в апротонных растворителях (ДМФА, ацетонитрил), предложен способ синтеза пяти- и шестичленных сульфинов взаимодействием алкилдигалогенидов с анион-радикалом $SO_2^{\cdot-}$. Предполагается следующий механизм превращения последнего в присутствии алкилдигалогенидов:



Выходы сульфинов или циклических сульфонов зависят от расстояния между реакционными центрами в алкилдигалогениде, что может быть проиллюстрировано приведенной ниже схемой.



$X = Cl, Br, OTs$

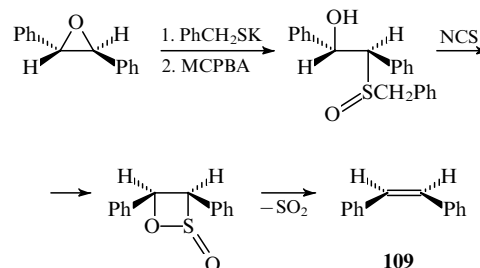
III. Свойства сульфинов

В связи с тем что число удобных препаративных методов синтеза сульфинов весьма ограничено, химия их изучена недостаточно и сведения об их превращениях имеют довольно эпизодический характер. Наиболее подробно исследованы процессы термического и фотохимического разложения сульфинов, а также реакции окисления, восстановления и расщепления сульфидного цикла нуклеофилами.

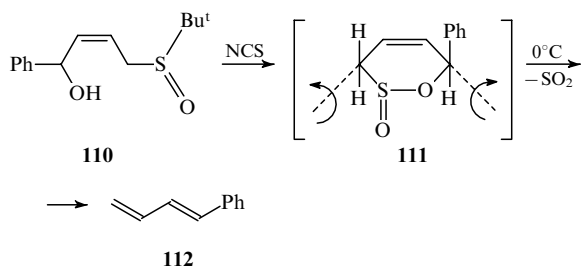
1. Реакции термолита и фотолита сульфинов

Термическая устойчивость сульфинов определяется в первую очередь размером гетероцикла, природой и положением заместителей в кольце и в меньшей степени — другими особенностями их строения.

Так, β -сульфины, за редким исключением, очень неустойчивы и уже при комнатной температуре в течение нескольких минут разлагаются с выделением диоксида серы и образованием непредельного соединения^{38–40} (см. разд. II.2). Это является, по-видимому, следствием значительного напряжения, существующего в четырехчленном гетероцикле. На примере образования *цис*-стильбена **109** (изомерная чистота > 99%) было показано, что отщепление диоксида серы происходит стереоспецифично посредством *цис*-элиминирования.

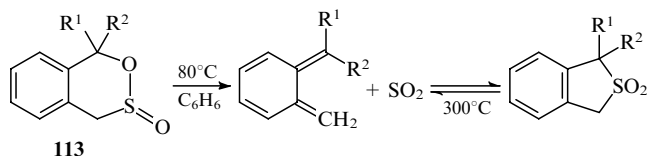


Нестабильными уже при температуре $>0^\circ C$ являются β, γ -непредельные шестичленные сульфины — 3,6-дигидро-1,2-оксатиин-2-оксиды, разлагающиеся на 1,3-диен и диоксид серы.^{25, 67} Стереоспецифическая природа этой реакции была показана на примере *цис*-гидроксисульфоксида **110**, из которого в результате фрагментации промежуточного сульфидина **111** получается *транс*-1-фенил-1,3-бутадиен (**112**) с изомерной чистотой > 99.5%.



Особенностью этого процесса является исключительная легкость, с которой осуществляется отщепление диоксида серы: так, 3,6-дигидро-1,2-оксатиин-2-оксид разлагается с образованием 1,3-диена и диоксида серы при температуре на 125°C ниже той, которая требуется для аналогичного разложения 2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида.

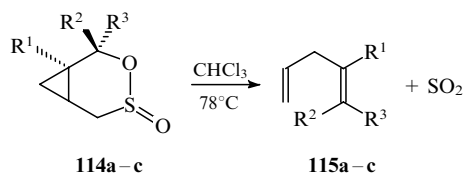
В отличие от рассмотренных 3,6-дигидро-1,2-оксатиин-2-оксидов, бензоксатииноксиды **113** более устойчивы и распадаются на соответствующий *o*-хинодиметан и диоксид серы только при 80°C (экструзия же диоксида серы из аналогичных сульфонов происходит лишь при 300°C).^{25, 45, 67} Образующийся диен в отсутствие других диенофилов вновь захватывает молекулу диоксида серы, превращаясь в циклический сульфен, изомерный исходному сульfinу **113**.



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

Легкость, с которой происходит отщепление диоксида серы, позволяет использовать эту реакцию для генерирования *o*-хинодиметанов — активных диенов — в процессах циклоприсоединения *in situ* в мягких условиях.

Фрагментация 3,4-оксатиобисцикло[4.1.0]гептан-4-оксидов (**114**) в кипящем хлороформе на 1,4-диен и диоксид серы протекает стереоспецифично.⁹¹ При этом *E*- и *Z*-3-фенилгекса-2,5-диены (**115a** и **115b**) получаются из сульfinов **114a** и **114b** соответственно с изомерной чистотой $> 99.5\%$.



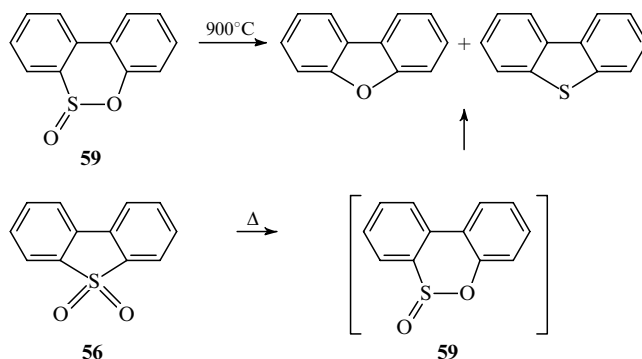
a: $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{Me}$;
b: $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = \text{H}$;
c: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$

Значительное влияние на скорость разложения оказывают стереохимия сульфенильной группы и взаимное расположение заместителей. Следует отметить, что и в этом случае сульfin разлагается при температуре на 100°C ниже той, которая требуется для разложения изомерного сульфена — 3-тиабисцикло[3.1.0]гексан-3,3-диоксида.

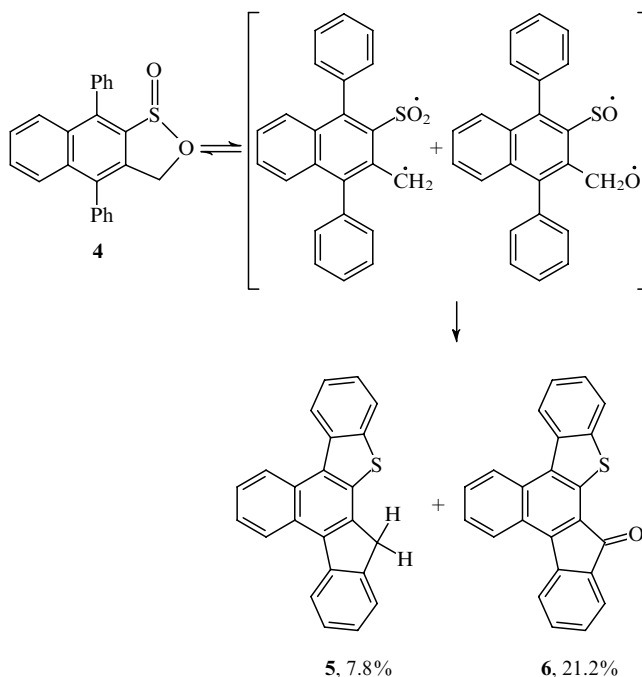
По-видимому, все рассмотренные выше реакции термического разложения сульfinов являются согласованными процессами. На это указывает стереоспецифичность превращений и легкость (низкие температуры), с которой происходит отщепление диоксида серы.

Приведенные ниже примеры термической и фотолитической деструкции шести- и пятичленных сульfinов относятся, по всей вероятности, к радикальным процессам. Реакции протекают при очень высоких температурах (400 – 900°C), и направление их существенно зависит от строения исходного сульфина и природы заместителей.

Так, термолиз дибензоксатииноксида (**59**) приводит к смеси дибензофурана и дибензотиофена в соотношении 6:1.⁴⁸ Те же продукты и в том же соотношении получаются при пиролизе дибензотиофен-1,1-диоксида (**56**), что позволяет предположить образование сульфина **59** в качестве интермедиата.⁹²



В результате термолиза дифенилнафтоксатиолоксида **4** были выделены соединения **5** и **6** — продукты циклизации, образующиеся за счет взаимодействия радикальных центров с соседними фенильными группами.⁷

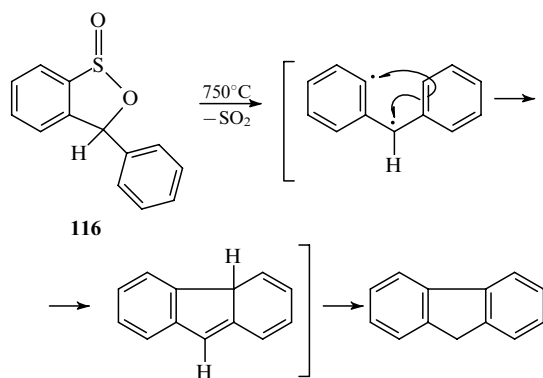


5, 7.8%

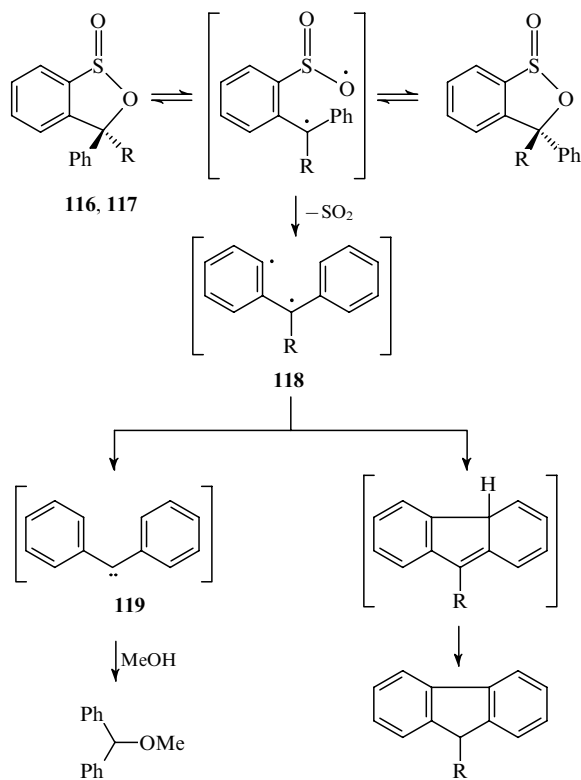
6, 21.2%

В общем случае наличие в молекуле стабилизирующих фенильных групп по соседству с реакционными центрами оказывает решающее влияние на ход термического и фотолитического превращений сульfinов.

Так, термическое разложение фенилбензоксатиолоксида (**116**) при 750°C протекает с выбросом молекулы диоксида серы и образованием 1,3-бирадикала, который затем перегруппировывается во флуорен. Термолиз же незамещенного аналога в тех же условиях приводит к неидентифицируемой смеси продуктов деструкции.⁹³

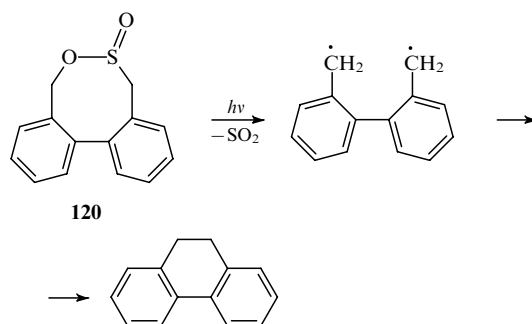
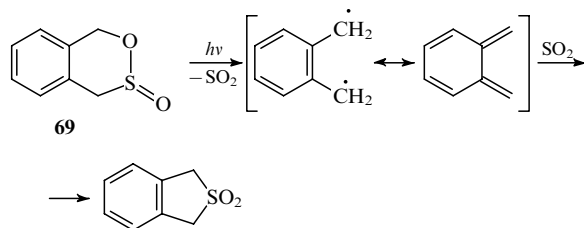


Полная аналогия превращений наблюдается и при фотолитическом разложении сульфинов **116** и **117**.⁹⁴ Показано, что образовавшийся 1,3-бирадикал **118** может перегруппировываться также в карбен **119**, присутствие которого было зафиксировано реакцией с метанолом.

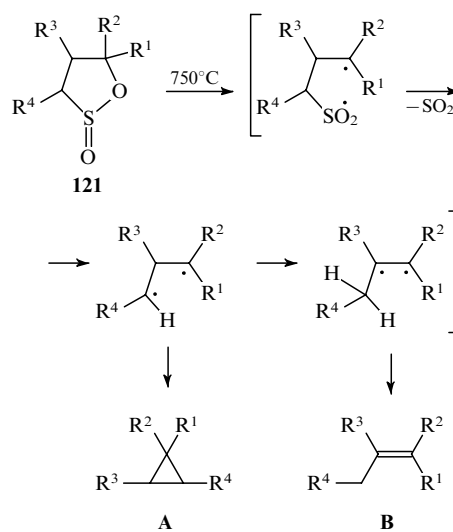
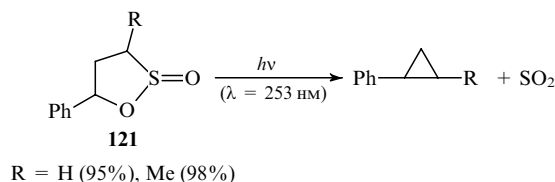


R = H (27%), Ph (42%)

В результате фотолитического разложения шести- и восьмичленного сульфинов **69** и **120** в метаноле были получены сульфон и 9,10-дигидрофенантрен соответственно.



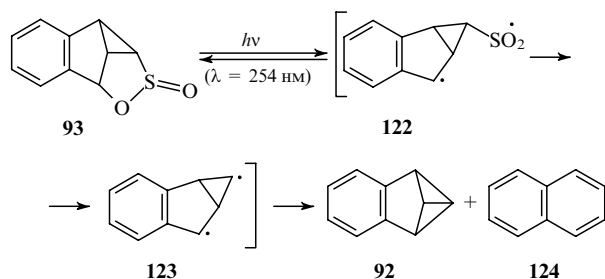
Термолиз и фотолитическое разложение 5-фенилзамещенных 1,2-оксатиолан-2-оксидов **121** сопровождается образованием 1,3-бирадикала с одним из центров на атоме С бензильной группы. Этот бирадикал затем рекомбинирует, давая соответствующий циклопропан. При наличии других заместителей у атома С(5) стабилизация 1,3-бирадикала происходит с образованием преимущественно изомерных алкенов.^{93, 94}



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Выход продукта, %	
				A	B
Ph	H	H	H	100	—
Ph	Me	H	H	100	—
H	H	Me	H	37	62
H	H	Ph	H	—	†
Me	H	H	H	45	35

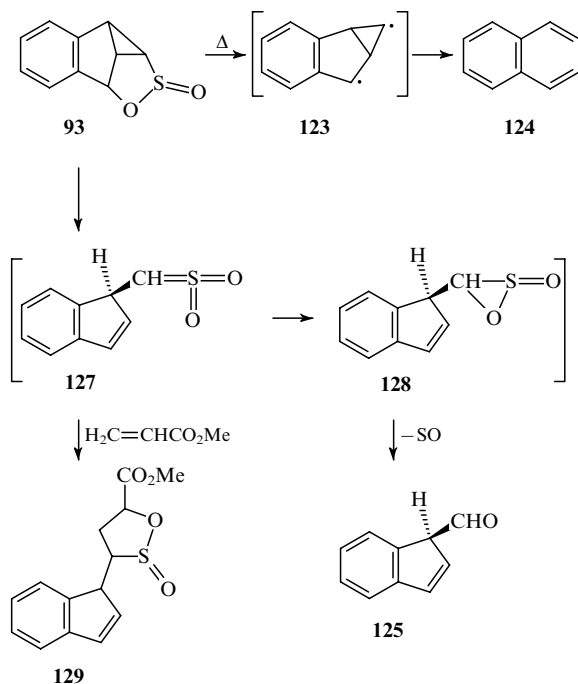
Реакция присоединения диоксида серы к бензобензвалену, как и к арилциклопропанам (см. разд. II.3.6), оказалась фотохимически обратимой. При облучении УФ-светом сульфин **93** выделяет диоксид серы,⁸⁴ в результате регенерируется исходный бензобензвален и образуется нафталин (в соотношении 1 : 3).

† Единственный продукт — **B**, выход в работе⁹³ не указан.



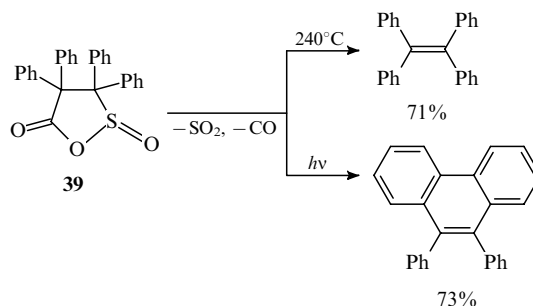
Авторы работы⁸⁴ считают, что в данном случае происходит обратимое гомолитическое расщепление сульфина с образованием бирадикалов **122** и **123**. Последний, будучи в синглетном состоянии, дает бензобензвален (**92**) или, в результате расщепления связи циклопропанового фрагмента, нафталин (**124**).

Пиролиз сульфина **93** приводит к сложной смеси продуктов, из которой наряду с нафталином были выделены 1*H*-инден-1-карбоксальдегид (**125**) и 1*H*-инден-3-карбоксальдегид (**126**) (отношение **124**:**125**:**126**:**92** = 52:22:16:9.5).⁹⁵ Полагают, что образование нафталина происходит также посредством расщепления связи C—C в промежуточном бирадикале **123**. Появление альдегида в реакционной смеси авторы работы⁹⁵ объясняют образованием сульфена **127** и последующей циклизацией его в оксатиран-*S*-оксид **128**. На заключительной стадии оксатиран-*S*-оксид теряет молекулу монооксида серы и превращается в альдегид **125**.

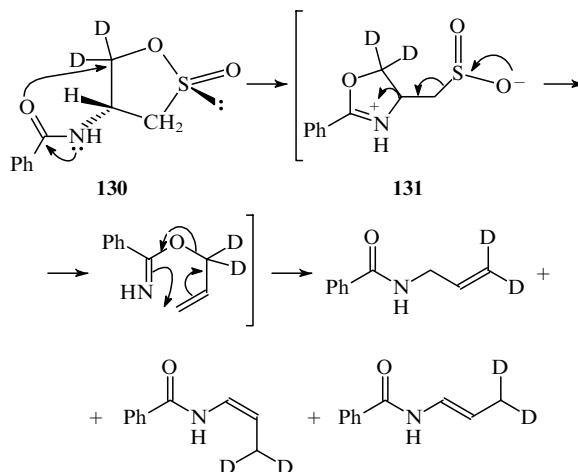


Присутствие сульфена **127** в реакционной смеси было доказано проведением пиролиза в десятикратном избытке метилметакрилата. При этом были получены нафталин (22%) и сульфин **129** (58%) — продукт 1,3-диполярного циклоприсоединения сульфена. Образования альдегидов в данном случае не наблюдалось.

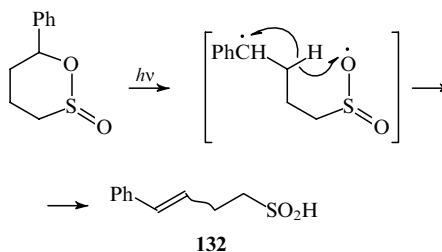
К разным продуктам реакции приводят термолиз и фотолиз γ -сульфина **39**.²³ В первом случае в результате отщепления молекул диоксида серы и монооксида углерода получается тетрафенилэтилен, тогда как во втором — интермедиат стабилизируется при участии соседних фенильных групп с образованием 9,10-дифенилфенантрена.



Рассмотренное ниже термическое превращение функционально замещенного γ -сульфина **130**, приводит к смеси *N*-аллиламида и енамидов в результате гетеролитического расщепления связей при содействии соседних функциональных групп.⁹⁶ Представляется наиболее вероятным, что распад происходит через стадию образования оксазольониевого фрагмента **131** в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки амидным атомом кислорода связи C—O сульфинового цикла.⁹⁶



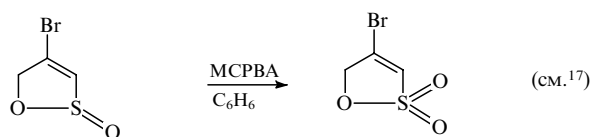
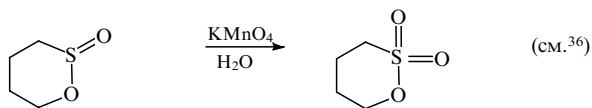
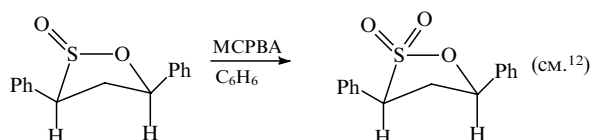
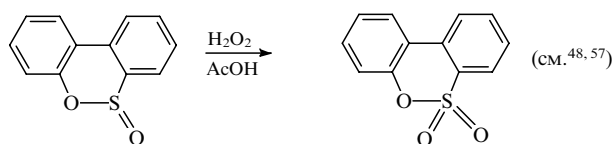
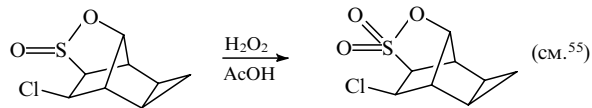
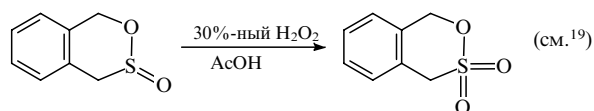
Термическое и фотолитическое разложение шестичленных насыщенных сульфинов практически не изучено. Описан лишь фотолиз 6-фенил-1,2-оксатиан-2-оксида, приводящий к образованию непредельной сульфиновой кислоты **132**.⁹⁴



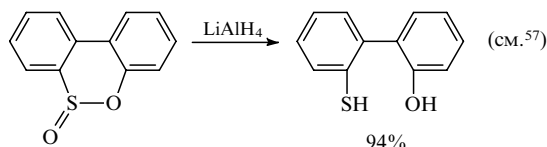
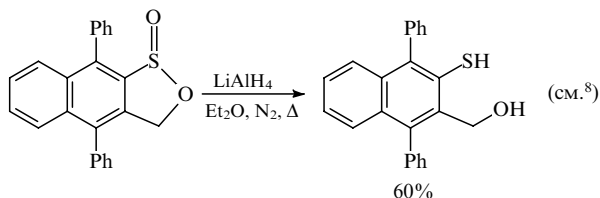
2. Реакции окисления и восстановления сульфинов

Окисление сульфинов является одной из самых характерных реакций, часто используемых для доказательства присутствия сульфинильной группы в исследуемом соединении. Получающиеся при этом сультоны — циклические эфиры сульфоновой кислоты — имеют характеристические частоты в ИК-спектрах в области 1300–1360 см⁻¹, чем отличаются от сульфинов, в спектрах которых указанная полоса отсутствует и наблюдается поглощение только при 1100–1150 см⁻¹. (Способам получения и превращениям сультонов посвящена работа⁹⁷.) В качестве окислителей используют, как правило, 30%-ный пероксид водорода в

ледяной уксусной кислоте^{9, 19, 48, 55, 57, 82} или *m*-хлорнадбензойную кислоту^{12, 17, 24, 26} (последняя позволяет проводить окисление в мягких условиях). Кроме того, для окисления сульфинов применяют перманганат калия³⁶ и хромовую смесь⁹⁸, а также гидроперсульфат калия.⁸⁷ Ниже приведены некоторые типичные реакции.

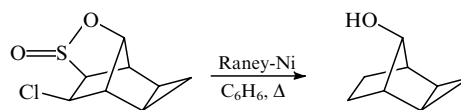


В отличие от реакций окисления гетероциклов, содержащих в кольце фрагмент SO, которые можно проводить поэтапно, переходя от сульфенильной к сулфинильной,⁴¹ а затем к сульфонильной группе, известные реакции восстановления сульфинов протекают исчерпывающе, минуя стадию образования сульфенов. При этом происходит расщепление сульфинового цикла по связи S—O, приводящее, как правило, к гидросульфидам.

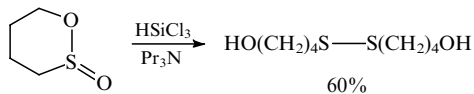
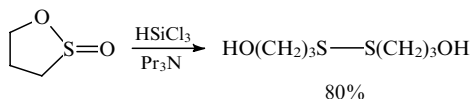


Последняя реакция интересна тем, что является удобным методом бифункционализации дифенила.⁵⁷

При восстановлении сульфинов на скелетном никелевом катализаторе или под действием большого избытка литий-алюминийгидрида происходит полная десульфуризация соединения с образованием соответствующего спирта.⁵⁵

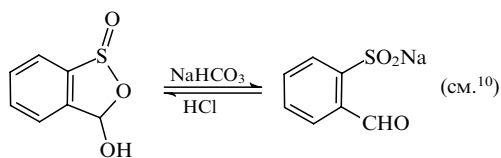
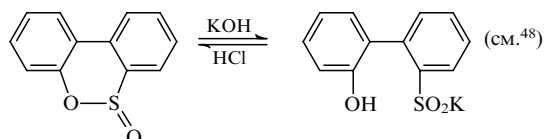
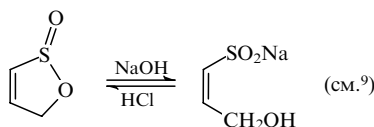


Восстановление γ- и δ-сульфинов трихлорсиланом в присутствии три(*n*-пропил)амин приводит к симметричным гидросульфидам с хорошими выходами.⁹⁹ Механизм восстановления не ясен, однако в отсутствие указанного амина реакция не идет. Возможно, последний взаимодействует с первоначально образующимся комплексом эфир – трихлорсилан.



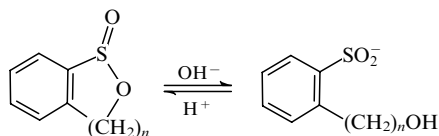
3. Реакции расщепления сульфинового цикла нуклеофилами

Сульфины, устойчивые в кислой и нейтральной средах, подвергаются щелочному гидролизу. При этом в результате атаки нуклеофила происходит расщепление сульфинового цикла с образованием гидросульфидов.



Эта реакция обратима, и при подкислении гидросульфидат вновь циклизуется в исходный сульфид. Обратная реакция часто используется для получения сульфинов из гидросульфидов.^{43, 45–49}

Кинетика раскрытия сульфинового цикла в условиях щелочного гидролиза и циклизации в кислой среде была изучена на примерах соединений **133** и **134**.¹⁰⁰

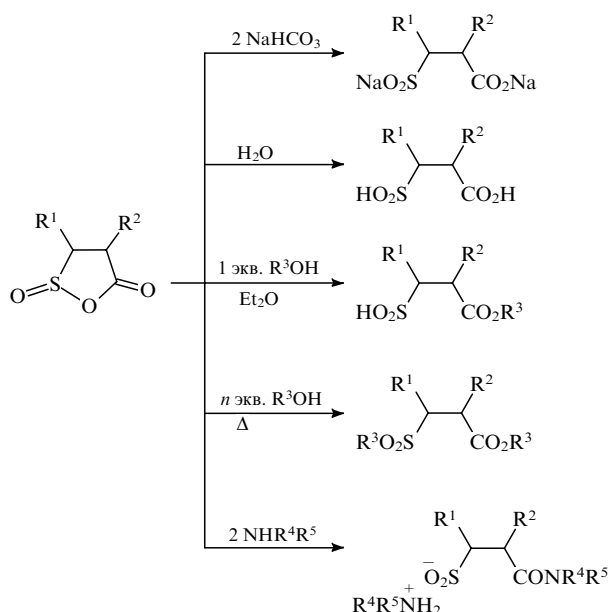


$n = 1$ (**133**), 2 (**134**)

В обоих случаях пятичленный сульфид является более реакционноспособным, чем шестичленный. Однако скорость изотопного обмена, который был обнаружен в кислой среде у атома ¹⁸O сулфинильной группы, оказалась больше

для шестичленного сульфина. Этот, на первый взгляд противоречивый, результат удалось объяснить с помощью метода молекулярных орбиталей.

Особенно неустойчивыми по отношению к действию нуклеофилов являются 1,2-оксатиолан-5-он-2-оксиды — смешанные ангидриды β -сульфинокарбоновых кислот. Они легко гидролизуются и могут быть выделены лишь при полном отсутствии влаги. В мягких условиях они расщепляются нуклеофильными реагентами (ROH , NR_2H), при этом раскрытие сульфинового цикла происходит только по связи $\text{O}—\text{CO}$ с образованием соответствующих производных β -(гидроксисульфинил)алкановых кислот.^{101–103}

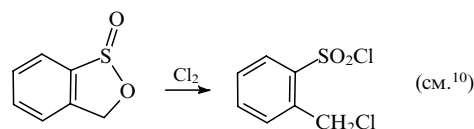
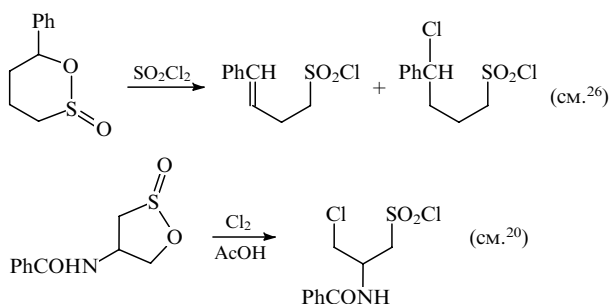


$\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me};$
 $\text{R}^1 = \text{Me}; \text{R}^2 = \text{H}$

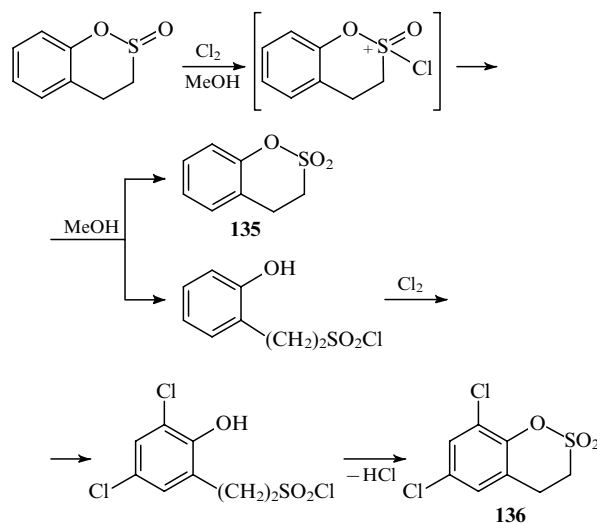
Расщепление нуклеофилами 1,2-оксатиолан-5-он-2-оксидов представляет интерес как перспективный метод синтеза биологически активных веществ. Так, среди продуктов аминолиза 1,2-оксатиолан-5-он-2-оксидов обнаружены соединения, обладающие радиозащитной активностью.^{102, 103}

В отличие от алкилзамещенных 1,2-оксатиолан-5-он-2-оксидов, 2,1-бензоксатиол-3-он-1-оксид расщепляется спиртами как по связи $\text{O}—\text{CO}$, так и по связи $\text{O}—\text{SO}$.

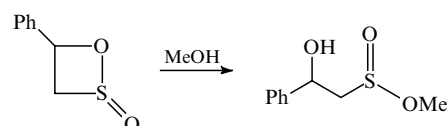
Расщепление сульфинов под действием галогенид-ионов начинается с атаки анионом атома С, расположенного по соседству с атомом О сульфонильной группы, что приводит к разрыву связи $\text{C}—\text{O}$ и образованию сульфонилхлоридов. Эта реакция является причиной снижения выхода сульфинов при их синтезе с использованием большого избытка хлорирующих агентов (Cl_2/AcOH , NCS , SO_2Cl_2).



В отличие от рассмотренных выше примеров, 1,2-бензоксатиин-2-оксид устойчив к действию хлора в аналогичных условиях.¹⁹ Различие в реакционной способности сульфинов объясняется, возможно, большей прочностью связи арил—кислород, чем алкил—кислород, а также меньшим напряжением в шестичленном цикле по сравнению с пятичленным. В более же нуклеофильных растворителях — спиртах — окисление 1,2-бензоксатиин-2-оксида хлором до сультонов **135** и **136** протекает, вероятно, по следующей схеме:

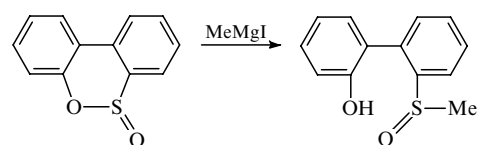


При алкоголизе четырехчленного сульфина — 4-фенил-1,2-оксатетан-2-оксида — атака нуклеофила происходит по атому S, и в результате образуются эфиры гидроксисульфоновой кислоты.³⁸

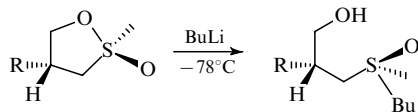


Таким образом, направление атаки нуклеофила возможно как по атому С, так и по атому S, что зависит, видимо, от строения исходного соединения. Эти данные согласуются с результатами, полученными для сультонов: разложение сультонов, конденсированных с ароматическими кольцами, происходит с расщеплением как связи $\text{C}—\text{O}$,^{104, 105} так и связи $\text{S}—\text{O}$ ^{106, 107} в зависимости от их строения и условий реакции, но, как правило, β -сультоны реагируют с нуклеофилами по атому серы, а сультоны с большим размером кольца — по атому углерода.

Хорошо известна реакция расщепления эфиров сульфоновых кислот магнийорганическими соединениями, приводящая к образованию сульфоксидов. В случае циклических эфиров — сульфинов — продуктами такого расщепления являются соответствующие гидроксисульфоксиды.^{48, 108}



Аналогично взаимодействуют сульфины с алкиллитиевыми реагентами, при этом вследствие нуклеофильной атаки по атому S получаются также гидроксисульфоксиды.²⁰



R = Bu⁴CONH

Интересные результаты приведены в работе¹⁰⁹. Сообщается о способности сульфитов образовывать кристаллические молекулярные комплексы с оловоорганическими соединениями состава RSnCl₃ : L = 1 : 2 (где L — 3,5-диарил-1,2-оксатиолан-2-оксид), которые могут проявлять биологическую активность.

Как уже отмечалось, химия сульфитов изучена еще недостаточно широко, что отчасти связано с отсутствием удобных способов их получения. Тем не менее известные на сегодняшний день превращения позволяют сделать вывод о перспективности использования соединений этого класса в органическом синтезе. Поэтому разработка новых методов синтеза сульфитов, а также изучение их свойств остаются весьма актуальными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 94-03-09592).

Литература

1. E.Baumann, G.Walter. *Chem. Ber.*, **26**, 1124 (1893)
2. S.Braverman, Y.Duar. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1061 (1983)
3. S.Braverman. *Phosphorus Sulfur*, **23**, 297 (1985)
4. Т.П.Васильева. В кн. *Органическая химия. Сер. Итоги науки и техники*. Т. 13, Изд-во ВИНТИ, Москва, 1988. С.99
5. D.C.Dittmer, M.D.Hoei. In *The Chemistry of Functional Groups*. (Ed. S.Patai). Wiley, Chichester, 1990. P.239
6. K.Hiroi, S.Sato, R.Kitayama. *Annu. Rep. Tohoku Coll. Pharm.*, **30**, 1 (1983)
7. C.J.Kelley, M.Carmack. *Tetrahedron Lett.*, 3605 (1975)
8. D.C.Dittmer, R.S.Henion, N.Takashina. *J. Org. Chem.*, **34**, 1310 (1969)
9. J.F.King, P.de Mayo, C.L.McIntosh, K.Piers, D.J.H.Smith. *Can. J. Chem.*, **48**, 3704 (1970)
10. J.F.King, A.Hawson, B.L.Huston, L.J.Danks, J.Komery. *Can. J. Chem.*, **49**, 943 (1971)
11. J.F.King, B.L.Huston, A.Hawson, J.Komery, D.M.Deaken, D.R.K.Harding. *Can. J. Chem.*, **49**, 936 (1971)
12. R.M.Dodson, P.D.Hammen, R.A.Davis. *J. Org. Chem.*, **36**, 2693 (1971)
13. R.M.Dodson, P.D.Hammen, J.U.Fan. *J. Org. Chem.*, **36**, 2703 (1971)
14. Э.Илиел, Н.Аллингжер, С.Энжиал, Г.Моррисон. В кн. *Конформационный анализ*. Мир, Москва, 1969. С.247
15. D.N.Harpp, J.G.Gleason, D.K.Ash. *J. Org. Chem.*, **36**, 322 (1971)
16. S.Braverman, D.Reisman. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 605 (1977)
17. S.Braverman, D.Reisman. *Tetrahedron Lett.*, 1753 (1977)
18. С.В.Веселовская, Л.Г.Сагинова, Ю.С.Шабаров. *Журн. орг. химии*, **23**, 129 (1987)
19. E.N.Givens, L.A.Hamilton. *J. Org. Chem.*, **32**, 2857 (1967)
20. R.M.J.Liskamp, H.J.M.Zeegers, H.C.J.Ottenheim. *J. Org. Chem.*, **46**, 5408 (1981)
21. J.P.King, R.Rathore. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2763 (1989)
22. Т.П.Васильева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2153 (1992)
23. H.Kohn, P.Charumilind, S.H.Simonsen. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5431 (1979)
24. J.T.Do, G.W.Luehr, W.K.Musker. *J. Org. Chem.*, **50**, 5716 (1985)
25. F.Jung, M.Molin, R.Van Den Elzen, T.Durst. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 935 (1974)
26. N.K.Sharma, F.de Reinach-Hirtzbach, T.Durst. *Can. J. Chem.*, **54**, 3012 (1976)
27. L.Breau, N.K.Sharma, J.R.Butler, T.Durst. *Can. J. Chem.*, **69**, 185 (1991)
28. M.Casey, A.C.Manage, P.J.Murphy. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 965 (1992)
29. T.Durst, K.-C.Tin, M.J.V.Marcil. *Can. J. Chem.*, **51**, 1704 (1973)
30. H.Taguchi, H.Yamamoto, H.Nozaaki. *Tetrahedron Lett.*, 2463 (1973)
31. А.Р.Держинский, О.С.Чижов, Е.Н.Прилежаева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 850 (1977)
32. А.Р.Держинский, Л.Д.Конюшкин, Е.Н.Прилежаева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2070 (1978)
33. P.J.R.Nederlof, M.J.Moolenaar, E.R.de Waard, H.O.Huisman. *Tetrahedron*, **34**, 447 (1978)
34. T.Durst, K.-C.Tin. *Can. J. Chem.*, **49**, 2374 (1971)
35. G.W.Buchanan, N.K.Sharma, F.de Reinach-Hirtzbach, T.Durst. *Can. J. Chem.*, **55**, 44 (1977)
36. D.N.Harpp, J.G.Gleason. *J. Org. Chem.*, **36**, 1314 (1971)
37. O.Exner, D.N.Harpp, J.G.Gleason. *Can. J. Chem.*, **50**, 548 (1972)
38. F.Jung, N.K.Sharma, T.Durst. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3420 (1973)
39. J.Nokami, N.Kunieda, M.Kinoshita. *Tetrahedron Lett.*, 2179 (1975)
40. T.Durst, B.P.Gimbarzevsky. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 724 (1975)
41. W.Walter, B.Krische, G.Adiwidjaja, J.Voß. *Chem. Ber.*, **111**, 1685 (1978)
42. W.Walter, B.Krische, G.Adiwidjaja. *Liebigs Ann. Chem.*, **1**, 14 (1980)
43. T.Durst, J.L.Charlton, D.B.Mount. *Can. J. Chem.*, **64**, 246 (1986)
44. C.A.Bunton, B.N.Hendy. *J. Chem. Soc.*, 2562 (1962)
45. J.L.Charlton, T.Durst. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 5287 (1984)
46. P.Messinger, v.R.Vietinghoff Scheel. *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **318**, 813 (1985)
47. P.Messinger. *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **318**, 950 (1985)
48. T.G.Squires, C.G.Venier, B.A.Hodgson, L.W.Chang, F.A.Davis, T.W.Panunto. *J. Org. Chem.*, **46**, 2373 (1981)
49. В.Э.Уд्रे, Э.Я.Лукевич, А.А.Кемме, Я.Я.Блейделис. *Химия гетероцикл. соединений*, 320 (1980)
50. М.Г.Линькова, Т.П.Васильева, В.М.Быстрова, Н.В.Каложная, О.В.Кильдишева, И.Л.Кнуныц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 617 (1984)
51. D.N.Harpp, K.Steliou, T.H.Chan. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1222 (1978)
52. Q.E.Thompson. *J. Org. Chem.*, **30**, 2703 (1965)
53. H.Inoue, N.Inogoshi, E.Imoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **5**, 197 (1977)
54. K.S.Dhami. *Chem. Ind. (London)*, 1004 (1968)
55. K.Henrick, B.L.Jonson. *Aust. J. Chem.*, **25**, 2263 (1972)
56. C.M.Marson, P.R.Giles, H.Adams, N.A.Bailey. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1195 (1993)
57. G.Hanson, D.S.Kemp. *J. Org. Chem.*, **46**, 5441 (1981)
58. J.Grundnes, S.D.Christian. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2239 (1968)
59. L.J.Andrews, R.M.Keefer. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4169 (1951)
60. L.J.Andrews. *Chem. Rev.*, **54**, 713 (1954)
61. N.N.Lichtin, R.E.Weston, Jr, J.D.White. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4715 (1952)
62. P.A.D.Maine. *J. Chem. Phys.*, **26**, 1036 (1957)
63. D.Booth, F.S.Dainton, K.J.Ivin. *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1293 (1959)
64. S.D.Christian, J.Grundnes. *Nature*, **214**, 1111 (1967)
65. D.van der Helm, J.D.Childs, S.D.Christian. *Chem. Commun.*, 887 (1969)
66. S.D.Turk, R.L.Cobb. In *1,4-Cycloaddition Reactions*, V.8. (Ed. J.Hamer). Academic Press, New York, 1967. Ch.2
67. R.F.Heldeweg, H.Hogveen. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2341 (1976)
68. T.Durst, L.Tetreault-Ryan. *Tetrahedron Lett.*, 2353 (1978)
69. H.Hogveen, H.Jorritsma, P.W.Kwant. *Tetrahedron Lett.*, 1795 (1975)
70. J.Gasteiger, R.Huisgen. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6541 (1972)
71. L.A.Paquette, U.Jacobsson, M.Oku. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 115 (1975)
72. R.L.Fan, J.I.Dickstien, S.I.Miller. *J. Org. Chem.*, **47**, 2466 (1982)
73. J.W.Moore, H.W.Baird, H.B.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1358 (1968)

74. K.S.Fongers, H.Hogeveen. *Tetrahedron Lett.*, 275 (1979)
75. G.A.Olah, G.K.S.Prakash, M.R.Bruce. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6463 (1979)
76. О.Б.Бондаренко, Л.Г.Сагинова, Ю.С.Шабаров. *Журн. орг. химии*, **23**, 1114 (1987)
77. О.Б.Бондаренко, Т.И.Воеводская, Л.Г.Сагинова, В.А.Тафеенко, Ю.С.Шабаров. *Журн. орг. химии*, **23**, 1736 (1987)
78. О.Б.Бондаренко, А.В.Буевич, Т.И.Воеводская, Л.Г.Сагинова, Ю.С.Шабаров. *Журн. орг. химии*, **24**, 1937 (1988)
79. О.Б.Бондаренко, Л.Г.Сагинова, Т.И.Воеводская, А.В.Буевич, Д.С.Юфит, Ю.Т.Стручков, Ю.С.Шабаров. *Журн. орг. химии*, **26**, 281 (1990)
80. О.Б.Бондаренко, Л.Г.Сагинова, Т.И.Воеводская, Ю.С.Шабаров. *Журн. орг. химии*, **26**, 553 (1990)
81. О.Б.Бондаренко. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1987
82. D.E.Applequist, L.F.McKenzie. *J. Org. Chem.*, **42**, 1251 (1977)
83. H.Hogeveen, L.Zwart. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4889 (1982)
84. U.Burger, C.Gmunder, S.Schmidlin, G.Bernardinelli. *Helv. Chim. Acta*, **73**, 1724 (1990)
85. A.Cutler, R.W.Fish, W.R.Giering, M.Rosenblum. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4354 (1972)
86. J.E.Thomasson, P.W.Robinson, D.A.Poss, A.Wojcicki. *Inorg. Chem.*, **10**, 2130 (1971)
87. E.Thoumazeau, B.Jousseau, F.Tiffon, J.-G.Duboudin. *Heterocycles*, **19**, 2247 (1982)
88. D.Knittel, B.Kastening. *J. Appl. Electrochem.*, **3**, 291 (1973)
89. B.Kastening, B.Gostisa-Mihelcic. *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 801 (1979)
90. D.Knittel. *Monatsch. Chem.*, **113**, 37 (1982)
91. F.Jung. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 525 (1976)
92. E.K.Fields, S.Meyerson. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2836 (1966)
93. T.Durst, J.D.Finlay, D.J.H.Smith. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 950 (1979)
94. T.Durst, J.C.Huang, N.K.Sharma. *Can. J. Chem.*, **56**, 512 (1978)
95. U.Burger, D.Erner-Lellweger, A.W.Sledeski, S.Schmidlin. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2797 (1989)
96. R.M.J.Liskamp, H.J.Blom, R.J.F.Nivard, H.C.J.Ottenheim. *J. Org. Chem.*, **48**, 2733 (1983)
97. D.W.Roberts, D.L.Williams. *Tetrahedron*, **43**, 1027 (1987)
98. J.Wolinsky, R.L.Marhenke. *J. Org. Chem.*, **40**, 1766 (1975)
99. T.H.Chan, J.P.Montillier, W.F.van Horn, D.N.Harpp. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7224 (1970)
100. T.Okuyama, H.Takano, K.Ohnishi, S.Nagase. *J. Org. Chem.*, **59**, 472 (1994)
101. Т.П.Васильева, В.М.Быстрова, О.В.Кильдишева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1633 (1988)
102. В.В.Знаменский, А.Д.Ефремов, В.М.Быстрова, Т.П.Васильева, О.В.Кильдишева. *Хим.-фармацевт. журн.*, **20**, 843 (1986)
103. Т.П.Васильева, В.В.Знаменский. *Хим.-фармацевт. журн.*, **28**, 33 (1994)
104. Э.Е.Джилберт. В кн. *Сульфирование органических соединений*, Химия, Москва, 1969. С.249
105. A.Mori, M.Nagayama, H.Mandai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1669 (1971)
106. A.Mustafa. *Chem. Rev.*, **54**, 195 (1954)
107. A.Laleh, R.Ranson, J.G.Tillet. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 610 (1980)
108. D.N.Harpp, S.M.Vines, J.P.Montillier, T.H.Chan. *J. Org. Chem.*, **41**, 3987 (1976)
109. Н.В.Новожилов, Л.Г.Сагинова, Е.В.Григорьев, В.С.Петросян. *Вест. МГУ, Сер. 2, Химия*, **35**, 273 (1994)

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CYCLIC SULFINATES — SULTINES

O.B.Bondarenko, L.G.Sagunova, N.V.Zyk

M.V.Lomonosov Moscow State University, Chemical Department

Vorob'evy Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-8846

The data on synthesis and chemical properties of cyclic sulfinates — sultines are reviewed. The methods of sultine synthesis published up to date are considered, and the mechanisms of the reactions as well as the stereochemistry of the products are discussed. Chemical transformations of sultines including photolysis, thermolysis, redox-reactions, and the interaction with nucleophiles are described.

Bibliography — 109 references.

Received 30th June 1995