

Синтез и применение сульфенамидов

И.В.Коваль

Украинский химико-технологический университет

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

Систематизированы и обобщены результаты исследований по использованию сульфенамидов в органическом синтезе. Рассмотрены области практического применения сульфенамидов.

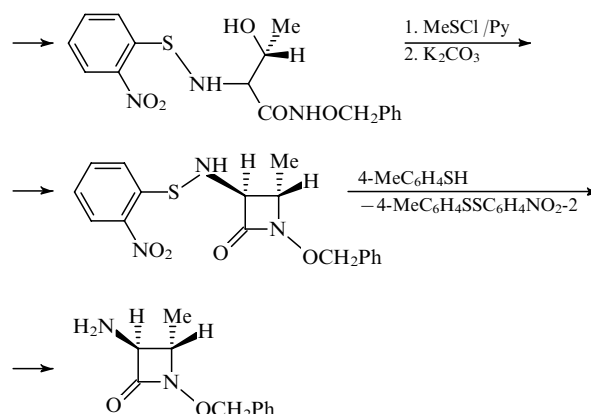
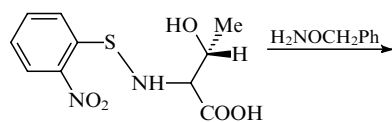
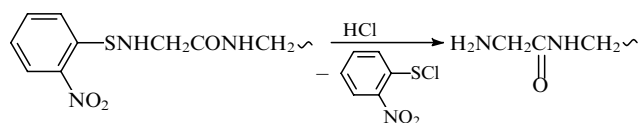
Библиография — 220 ссылок.

Оглавление

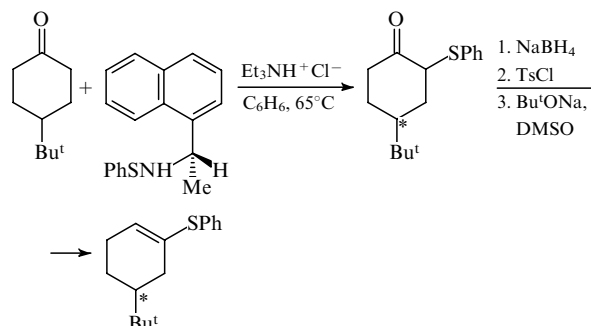
I. Введение	1
II. Методы синтеза сульфенамидов	2
III. Применение сульфенамидов в органическом синтезе	4
IV. Практическое применение сульфенамидов	9

I. Введение

Широкое применение сульфенамидов в тонком органическом синтезе обусловлено особенностями их строения и реакционной способности, а именно наличием двух активных реакционных центров (S и N), один из которых обладает переменной валентностью, и малой прочностью связи S—N, относительно легко расщепляющейся под действием как нуклеофильных, так и электрофильных реагентов. Высокая лабильность этой связи дает возможность удалять на определенной стадии синтеза сульфенильный фрагмент сульфенамидной функциональной группы, обычно используемой в качестве защитной группы в пептидном синтезе,^{1,2} а также в синтезах природных соединений.^{3,4} Элиминирование сульфенильного фрагмента осуществляется в достаточно мягких условиях в результате гидрохлоролиза или тиолиза связи S—N.



Вместе с тем высокая лабильность связи S—N позволяет использовать сульфенамидную функциональную группу в многоступенчатых органических синтезах для относительно мягкого введения сульфенильного фрагмента в молекулы органических соединений. Так, например, описано сульфенилирование 4-*трет*-бутилциклогексанола хиральным *N*-фенилтио- α -нафтилэтиламиноном,⁵ в результате которого с выходом 62% получена диастереомерная смесь соответствующих сульфидов. Восстановление ее борогидридом натрия, последующее тозилрование и элиминирование *n*-толуолсульфокислоты приводят к смеси ненасыщенных сульфидов, среди которых преобладает изомер *S*-конфигурации.



И.В.Коваль. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии высокомолекулярных соединений УХТУ.

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

Дата поступления 15 августа 1995 г.

Еще одной интересной особенностью сульфенамидов является их высокая склонность к генерированию относительно стабильных и в то же время высокореакционноспособных интермедиатов (аминильных и сульфенильных радикалов, катион-радикалов, нитренов и др.), участвующих в переносе сульфенильных и аминильных групп, а также в других процессах. Способность атома S в сульфенамидах сравнительно легко переходить из одного валентного состояния в другое и повышать свою электронную плотность за счет смещения ее с соседнего *N*-анионного центра часто используется в синтезах соединений четырех- и шестивалентной серы, например, иминопроизводных.

Очень важными в синтетическом отношении являются бифункциональные сульфенамиды, т.е. соединения, содержащие наряду с сульфенамидной и другие функциональные группы (Cl, Br, CCl₃, CF₂Cl и т.п.). На основе таких сульфенамидов разработан ряд препаративных методов синтеза разнообразных сероазотсодержащих гетероциклических соединений.

Широкое применение в органическом синтезе нашли и первичные продукты реакций сульфенамидов — аминосульфениевые, тиоаммониевые и натриевые соли. Так, множество синтезов на основе сульфенамидов базируется на их превращениях в указанные продукты и дальнейшей трансформации последних без выделения из реакционной смеси.

Помимо тонкого органического синтеза, некоторые сульфенамиды широко используются в химии полимеров, в сельском хозяйстве, в резиновой промышленности и т.д. Практическое применение сульфенамидов также отражено в настоящем обзоре.

II. Методы синтеза сульфенамидов

1. Синтезы на основе элементарной серы

Элементарная сера используется непосредственно в синтезе сульфенамидов довольно редко, что связано с необходимостью ее активации⁶ или с применением высокореакционноспособных агентов. Описан, пожалуй, единственный случай получения сульфенамидов взаимодействием элементарной серы с различными производными нитробензола в жидком аммиаке.⁷ При этом наряду с сульфенамидами образуются соответствующие дисульфиды и сульфиды, что является недостатком указанного метода.

2. Синтезы на основе сульфенилхлоридов

Применение сульфенилхлоридов в синтезе сульфенамидов базируется на следующих реакциях:

а) сульфенилирование соединений, содержащих связи N—H или N—X (X = Li, Na, K, Ag, Me₃Si);

б) сульфенилирование неорганических изоцианатов и последующее взаимодействие сульфенилизоцианатов с аминами и спиртами;

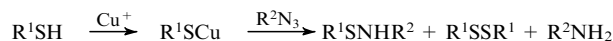
в) присоединение сульфенилхлоридов по связям C=N или C≡N.

На основе этих реакций разработан ряд препаративных методов синтеза сульфенамидов, подробно описанных в опубликованных ранее обзорах^{8,9} и в цитируемой в них литературе. В более поздних работах^{10–21} основное внимание уделяется усовершенствованию этих методов, а также расширению границ их применимости.

3. Синтезы на основе тиолов

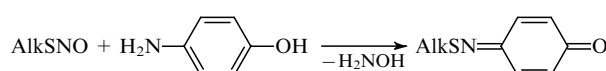
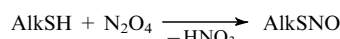
Аминирование тиолов *N*-галогенсоединениями, аминами в присутствии окислителей, натриевой солью гидросиламиносильфокислоты, а также другими иминирующими аген-

тами составляет основу ряда препаративных методов получения незамещенных и *N*-замещенных сульфенамидов (см. обзор²² и цитируемую в нем литературу). Аминирование тиолов можно осуществлять также с помощью азидов²³ в присутствии солей одновалентной меди. К недостаткам этого метода синтеза сульфенамидов следует отнести образование побочных продуктов — дисульфидов и аминов.



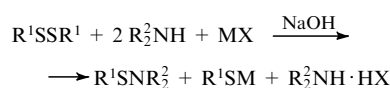
$R^1 = Bu, Bz; R^2 = BuCO, HCO$

Описан²⁴ двухстадийный синтез сульфенамидов на основе тиолов, *n*-аминофенола и диоксида азота. На первой стадии синтеза тиолы взаимодействуют с N₂O₄ с образованием алкилсульфенилнитренов, которые на второй стадии реагируют с *n*-аминофенолом.



4. Синтезы на основе дисульфидов

Разработано несколько методов синтеза сульфенамидов из дисульфидов. Один из них заключается во взаимодействии дисульфидов с аммиаком или аминами в присутствии ацетата или нитрата серебра либо хлорида ртути в щелочной среде.^{25,26}

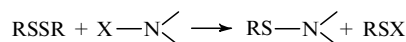


$R^1 = Alk, Ar, Het; R^2 = H, Alk, Ar;$

$MX = AgNO_3, AgOAc, HgCl_2$

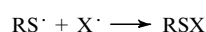
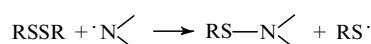
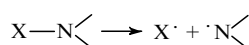
Полагают,²⁶ что вначале происходит образование комплекса дисульфида с металлом, который в результате нуклеофильной атаки аммиаком или амином превращается в сульфенамид и другие продукты. Реакцию проводят в метаноле или этилацетате, обрабатывая эквимолекулярные количества дисульфида и соли металла избытком аммиака или амина. Лучшие выходы сульфенамидов (60–80%) достигаются при использовании ароматических дисульфидов.

Вторым методом синтеза сульфенамидов из дисульфидов является взаимодействие последних с *N*-галогенсоединениями.



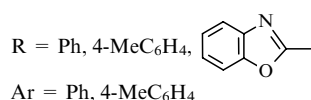
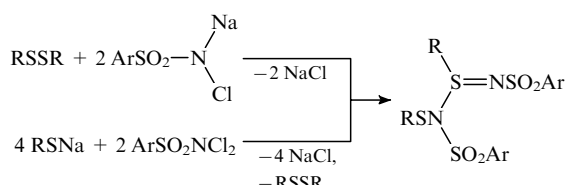
$R = Alk, Ar; X = Cl, Br$

Реакция протекает по радикальному механизму, включающему гомолиз связи N—X и взаимодействие образовавшегося радикала —N· с дисульфидом.

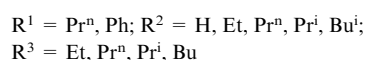
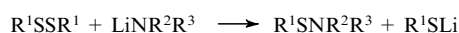


$X = Cl, Br$

Для связывания сульфенилгалогенидов используют пиридин, триэтиламин и другие реагенты. По этой схеме взаимодействуют с дисульфидами *N*-хлор- и *N*-бромсукцинимид,²⁷ *N*-хлорфталимид,²⁷ *N*-хлорформамидоилхлорид,²⁷ алкиловые эфиры *N*-хлорбензолкарбосимидовой и *N*-хлориминоугольной кислот,²⁸ *N*-хлорбензамид,²⁹ *N*-хлордиалкиламины.³⁰ Натрийхлорамиды сульфокислот в безводных средах образуют с дисульфидами сульфенамиды общей формулы $\text{RSN}(\text{SO}_2\text{Ar})\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}(\text{NSO}_2\text{Ar})\text{R}$),³¹ которые могут быть также получены реакцией тиолятов натрия с дихлорамидами сульфокислот.³²

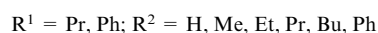
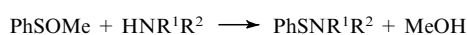


Третий метод синтеза сульфенамидов на основе дисульфидов заключается в расщеплении их в присутствии амидов лития,³³ при этом выходы сульфенамидов составляют 62–96%. В качестве побочных продуктов образуются тиоляты лития, которые в ряде случаев затрудняют выделение целевых сульфенамидов.

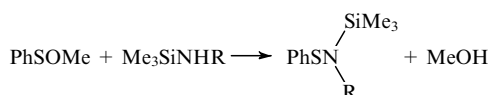


5. Синтезы на основе арилсульфенатов, сульфенилтиоцианатов и тиолсульфонатов

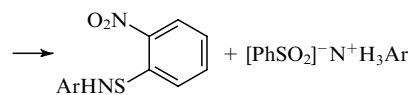
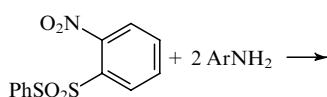
Сульфенамиды могут быть получены с относительно хорошими выходами сульфенилированием первичных или вторичных аминов эфирами сульфеновых кислот.^{23,24}



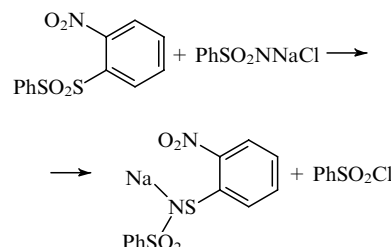
Применение сульфенатов в качестве сульфенилирующих агентов вместо сульфенилхлоридов в некоторых случаях является более предпочтительным, особенно при наличии у субстрата других высокореакционноспособных функциональных групп, нестойких к действию сульфенилхлорида. Например, триметилсилильные производные аминов взаимодействуют с сульфенатами с сохранением групп SiMe_3 .³⁴



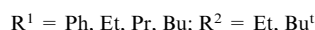
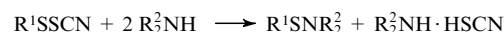
Возможность использования тиолсульфонатов в синтезе сульфенамидов впервые показана^{23,34} на примере сульфенилирования ароматических аминов *S*-(2-нитрофенил)бензолтиосульфенатом. В этом случае с относительно хорошими выходами были выделены соответствующие *N*-арил-2-нитробензолсульфенамиды.



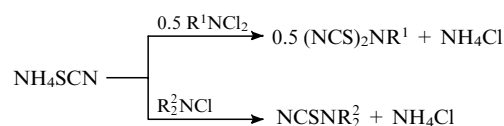
Описана³⁵ реакция *S*-(2-нитрофенил)бензолтиосульфената с натрийхлорамидом бензолсульфокислоты, приводящая к образованию *N*-(2-нитрофенилтио)бензолсульфонамида.



Ряд *N,N*-диалкилсульфенамидов был получен взаимодействием сульфенилтиоцианатов с двукратным избытком диалкиламина в эфире.³⁶

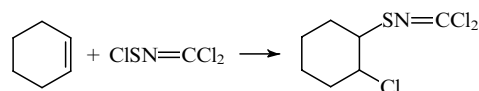


Показана возможность использования в синтезе сульфенамидов неорганических тиоцианатов, в частности тиоцианата аммония,³⁷ который при обработке алкил- и диалкилхлораминами образует соответствующие сульфенамиды.

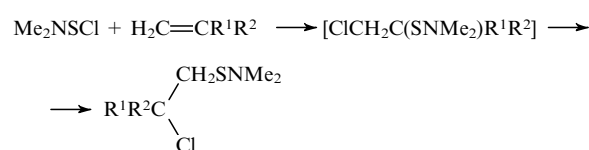


6. Синтезы на основе *N*-(хлортио)соединений

Разработано два основных метода синтеза сульфенамидов исходя из *N*-(хлортио)соединений. Первый из них заключается в присоединении различных *N*-(хлортио)производных по кратным связям $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$. Так, например, *N*-(хлортио)дихлоркетимин присоединяется по связи $\text{C}=\text{C}$ циклогексена, и с выходом 80% образуется соответствующий сульфенамид.³⁸

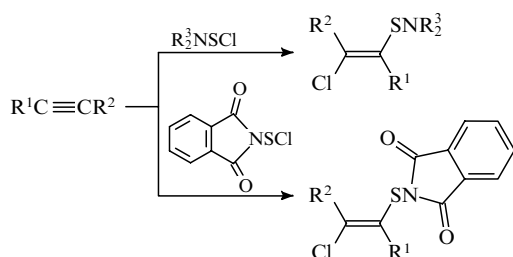


Показано,³⁹ что присоединение *N*-(хлортио)диметил-амин к несимметричным алкенам в присутствии иода протекает против правила Марковникова с последующей изомеризацией образующихся аддуктов в более стабильные сульфенамиды.



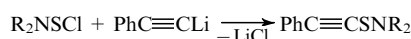
Присоединением *N*-(хлортио)диалкиламинов⁴⁰ и *N*-(хлортио)фталимида^{41–43} по связи $\text{C}\equiv\text{C}$ ацетиленовых

углеводородов получены некоторые *N,N*-дизамещенные винилсульфенамиды.



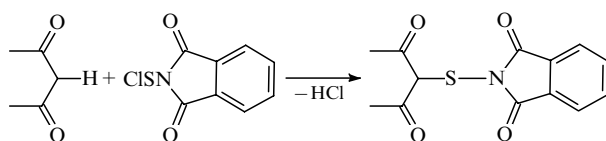
$R^1 = \text{Me, Et, Bu}^t, \text{Ph}; R^2 = \text{H, Me, Ph}; R^3 = \text{Me, Et}$

Второй метод синтеза сульфенамидов на основе *N*-(хлортио)соединений состоит в сульфениламидировании CH -кислот или их солей. Так, например, ряд *N,N*-диалкилфенилацетиленсульфенамидов получен взаимодействием *N*-(хлортио)диалкиламинов с фенилацетиленидом лития.⁴⁰

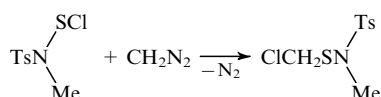


$R = \text{Me, Et}$

Относительно легко и с высокими выходами сульфенамиды образуются в результате реакции *N*-(хлортио)фталимида с дикарбонильными соединениями, содержащими активированные связи $\text{C}-\text{H}$.^{44, 45}



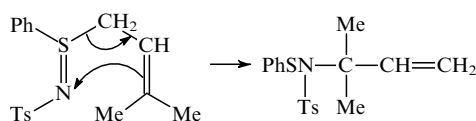
Описан³⁸ синтез *N*-метил-*N*-тозилхлорметансульфенамида взаимодействием *N*-(хлортио)метилтозиламина с диазометаном.



7. Синтезы на основе иминосоединений серы

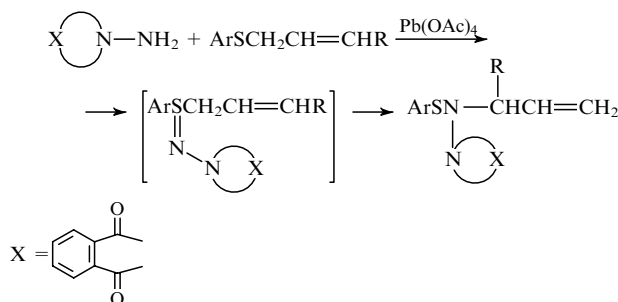
а. Синтезы на основе сульфениминов

Способность атома S^{IV} в сульфениминах относительно легко переходить в двухвалентное состояние можно использовать в синтезах сульфенамидов. В зависимости от строения сульфениминов разработаны различные методы синтеза сульфенамидов на их основе. Один из них базируется на [2,3]-сигматропной перегруппировке *S*-аллилсульфениминов, которая заключается в миграции аллильной группы от атома S к атому N с образованием *N*-замещенных сульфенамидов.^{32, 46}

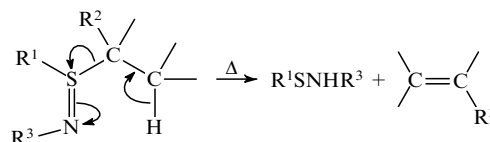


Склонность *S*-аллилсульфениминов перегруппировываться в более стабильные *N*-замещенные сульфенамиды настолько велика, что в некоторых случаях их невозможно

выделить. Так, например, в качестве продуктов реакции нитренов, генерируемых действием тетраацетата свинца на *N*-аминосоединения, с арилаллилсульфидами были выделены не *S*-арил-*S*-аллилсульфинимины, а соответствующие *N*-замещенные сульфенамиды.^{47–50}



Вторым методом синтеза сульфенамидов из сульфениминов является термическая перегруппировка *S*-алкилсульфениминов, содержащих β -атом водорода^{46, 51} (реакция термического циклоэлиминирования олефинов из сульфениминов).



$R^1 = \text{Ar, Alk}; R^2 = \text{H, Me}; R^3 = \text{Ar, MeCO}$

Реакция протекает в относительно мягких условиях и с хорошими выходами приводит к сульфенамидам. К недостаткам этого метода следует отнести возможность образования смеси двух сульфенамидов из сульфениминов, имеющих у атома S две разные алкильные группы, как, например, при термолитическом расщеплении *N*-тозил-*S*-изопропил-*S*-трет-бутилсульфениминов.⁵² Методом термического циклоэлиминирования олефинов из сульфениминов получены незамещенные по атому азота алкан- и аренсульфенамиды,⁵² а также ряд *N*-замещенных сульфенамидов, содержащих в качестве заместителей арильные,^{53, 54} тозилные,⁵¹ этокси-карбонильные⁴⁶ и карбамоильные⁴⁶ группы.

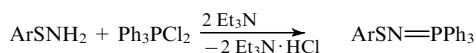
Третий метод синтеза сульфенамидов на основе сульфениминов заключается в их восстановительном расщеплении в присутствии тиолят-анионов, протекающем при нагревании в ДМФА.⁵⁵



Образование сульфидов наряду с сульфенамидами затрудняет выделение последних, что является недостатком этого метода. Кроме того, избыток тиолята может способствовать разложению образующегося сульфенамида.

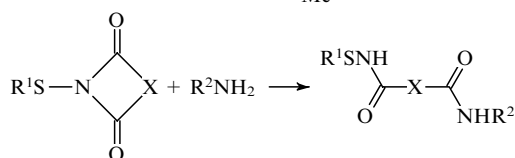
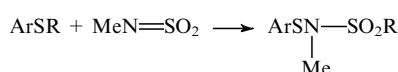
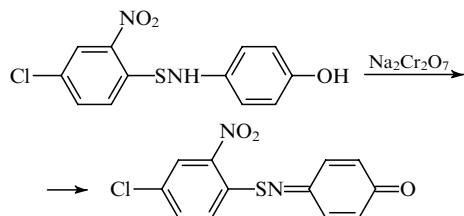
б. Синтезы на основе производных сульфимидиновых кислот

Некоторые амиды сульфимидиновых кислот в присутствии тиофенолов подвергаются восстановительному расщеплению, приводящему к образованию сульфенамидов. Так, например, в результате восстановительного расщепления амида *n*-нитробензолсульфимидиновой кислоты в присутствии *n*-хлортиофенола получена смесь двух сульфенамидов.⁵⁶



Ar = 4-O₂NC₆H₄, 2,4,6-Cl₃C₆H₂, C₆Cl₅

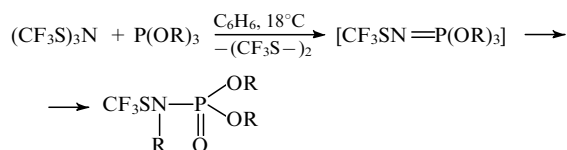
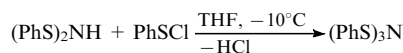
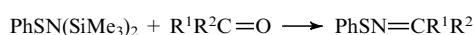
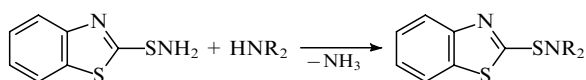
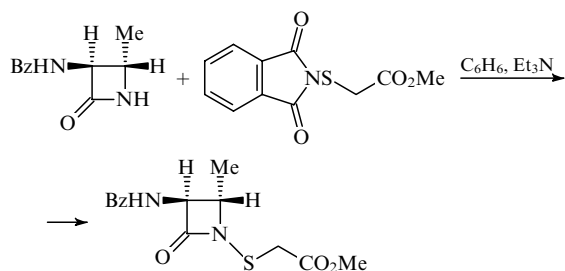
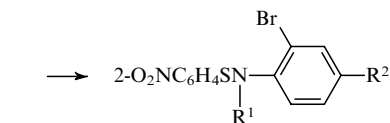
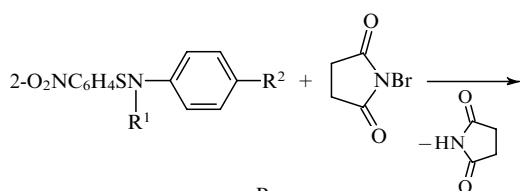
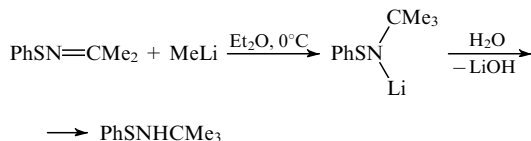
Модификация заместителей у атома N сульфенамидов^{34, 67–70} или их полная замена другими группировками^{34, 71–74} также относительно часто используется в синтезах новых сульфенамидов.



X = ; —CH₂—CH₂—

R¹ = Bu^t, Ph, cyclo-C₆H₁₁, *n*-C₈H₁₇;

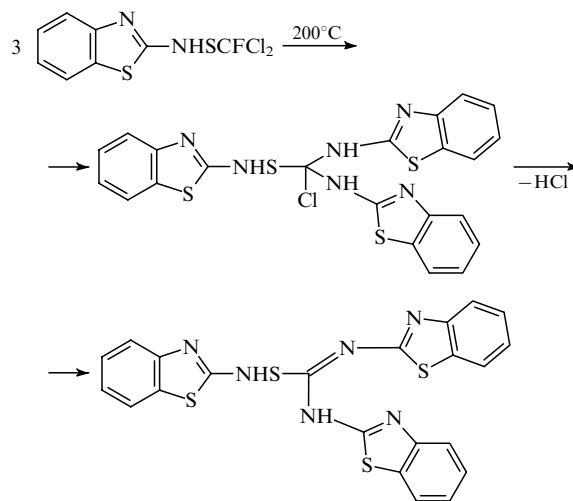
R² = Me, Prⁱ, Bu, PhCH₂, *n*-C₁₈H₃₇



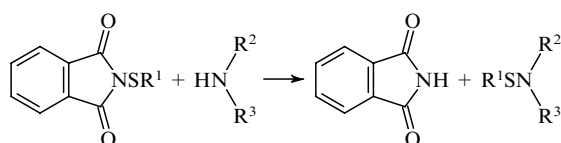
Значительно реже для получения новых сульфенамидов используют химическую модификацию радикалов у атома S. В качестве примера такой модификации можно привести замену одного или двух атомов Cl на F в *N,N*-диэтилтрихлорметансульфенамиде под действием трифторида сурьмы.⁸



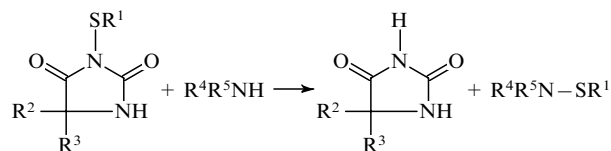
Описана³⁸ модификация дихлорформетильной группы в *N*-(бензотиазол-2-ил)дихлорформетансульфенамиде посредством термоллиза.



Полную замену амидного фрагмента можно осуществить в результате переамидирования сульфенамидов, протекающего при их взаимодействии с *N*-нуклеофилами, нуклеофильность которых выше, чем у амидного фрагмента.^{23, 32, 34}

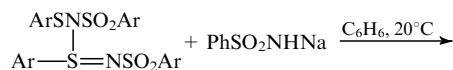


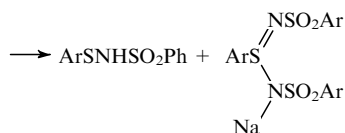
R¹ = Me, Et, Ph; R² = Me, Et; R³ = Et, Prⁱ



R¹ = CCl₃, Ph; R² = R³ = Me; R⁴ = H, Ph;

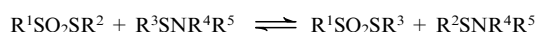
R⁵ = PhCH₂; R⁴ + R⁵ = —(CH₂)₃—



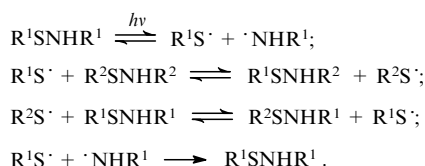


Ar = Ph, 4-MeC₆H₄

Замена сульфенильного фрагмента в сульфенамидах может происходить в результате так называемого процесса «пересульфенилирования», заключающегося во взаимном обмене сульфенильными группами сульфенамидов с другими соединениями, содержащими эти группы. Так, например, описано⁷⁵ пересульфенилирование сульфенамидов эфирами тиосульфокислот.

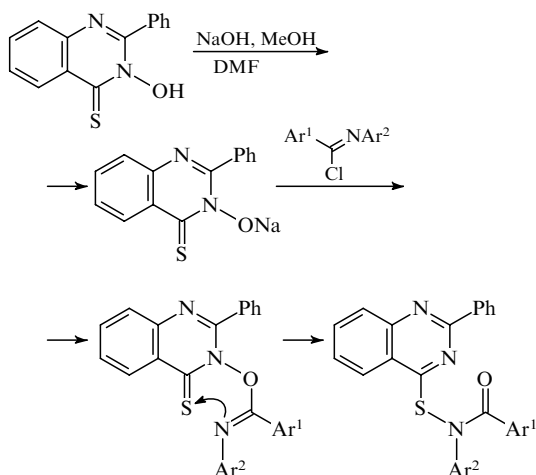


Взаимный обмен сульфенильными группами наблюдается⁷⁶ и при фотолизе смеси двух сульфенамидов. Процесс фотолиза протекает по радикальному механизму и включает следующие превращения:

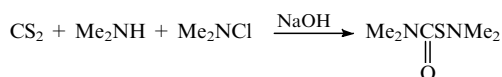


10. Другие методы синтеза

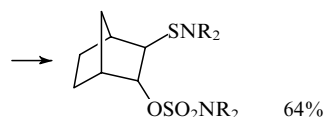
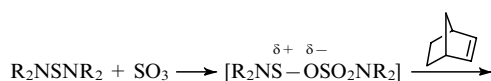
а. Сигматропная перегруппировка продуктов реакции 3-гидрокси-4-тиоксо-2-фенил-3,4-дигидрохиназолина с диарилимидоилхлоридами.⁷⁷



б. Взаимодействие сероуглерода с аминами и *N*-хлораминами.⁷⁸

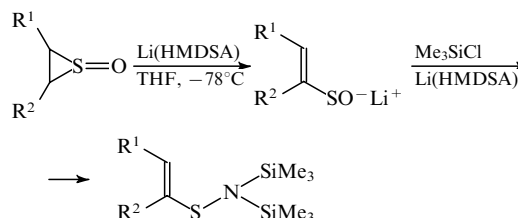


в. Присоединение к алкенам продуктов внедрения серного ангидрида по связи S—N диаминосульфидов.⁷⁹



R₂ = -(CH₂)₅-

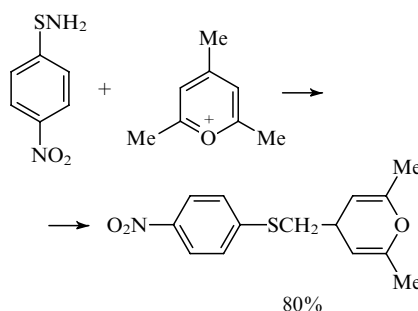
г. Взаимодействие алкилтиран-S-оксидов с гексаметилди-силазидом лития (Li(HMDSA)) и триметилсилилхлоридом.⁸⁰



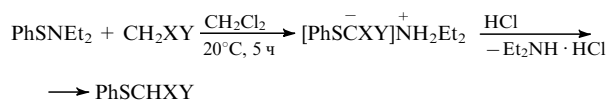
III. Применение сульфенамидов в органическом синтезе

1. Синтез сульфидов

Разработано несколько основных методов синтеза сульфидов исходя из сульфенамидов. Один из них базируется на реакции сульфенилирования СН-кислот или их солей как замещенными, так и незамещенными по атому N сульфенамидами. По сравнению с сульфенилгалогенидами сульфенамиды являются более мягкими сульфенилирующими агентами, что позволяет использовать их в реакциях с СН-кислотами, содержащими ненасыщенные связи или функциональные группы, нестойкие по отношению к сульфенилгалогенидам. Например, образование соответствующего сульфида отмечалось⁸¹ при взаимодействии *n*-нитробензол-сульфенамида с 2,4,6-триметилпирилевой солью.

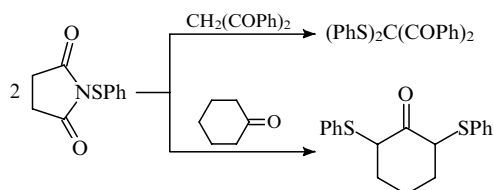


Относительно легко и с хорошими выходами образуются сульфиды в реакции *N,N*-диалкиларенсульфенамидов с дизамещенными производными метана, содержащими такие сильные электроноакцепторные группы, как CN, PhCO, MeCO, EtOCO и др.⁸²

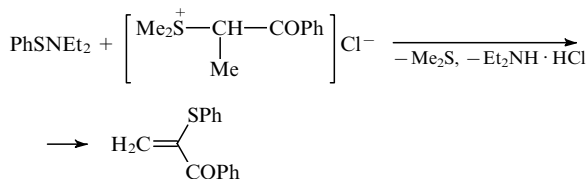


X	Y
CN	CN
PhCO	PhCO
MeCO	MeCO
MeCO	EtOCO
EtOCO	EtOCO

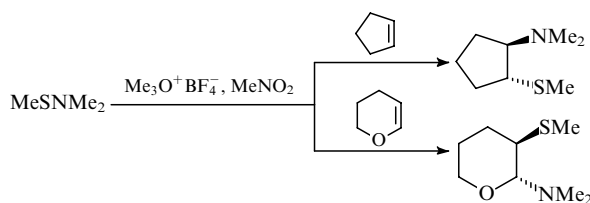
При избытке сульфенамида может происходить замещение второго атома водорода СН-кислоты на арилтиогруппу.²³



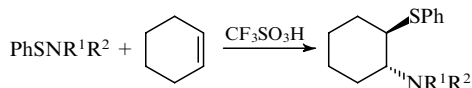
Описан⁸³ синтез ненасыщенных сульфидов сульфенилированием хлорсульфониевых солей с активированными СН-связями под действием сульфенамидов.



Второй метод синтеза сульфидов на основе сульфенамидов — присоединение сульфенамидов по кратным связям ненасыщенных соединений — широко используется для получения функционально замещенных сульфидов и может быть реализован несколькими способами. Первый из них — взаимодействие сульфенамидов с олефинами в присутствии активирующих агентов ($\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$, $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и др.). Роль активирующих агентов состоит в повышении электрофильных свойств серы в исходном сульфенамиде, а также в стабилизации образующихся интермедиатов. Например, аминосульфенилирование циклопентена и 3,4-дигидро-2H-пирана N,N-диметилметансульфенамидом относительно гладко протекает в нитрометане в присутствии тетрафторбората триметилосония.^{84, 85}

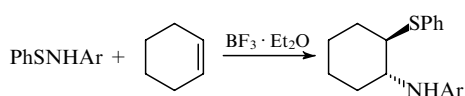


Описано⁸⁶ присоединение N-замещенных бензолсульфенамидов по связи C=C циклогексена в присутствии трифторметансульфоновой кислоты.



$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Bu}^t$; $\text{R}^1 + \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$

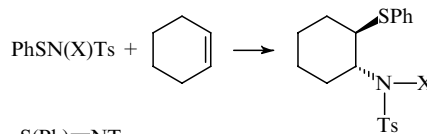
В аналогичных условиях эти же сульфенамиды присоединяются по связи C=C октена или индена.⁸⁶ В присутствии эфира трифторида бора N-арилбензолсульфенамиды легко реагируют с циклогексеном и с выходами 50–90% дают соответствующие аминосульфиды.⁸⁷



$\text{Ar} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $3\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

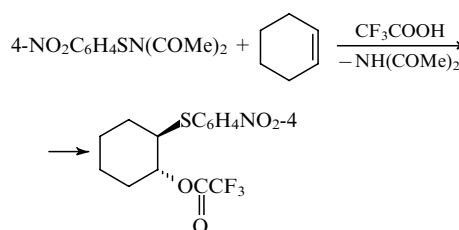
В условиях кислотной активации сульфенамиды $\text{PhSN}(\text{X})\text{Ts}$ ($\text{X} = \text{S}(\text{Ph})=\text{NTs}$) присоединяются по связи

C=C циклогексена, образуя N-дизамещенные аминосульфиды.⁸⁸

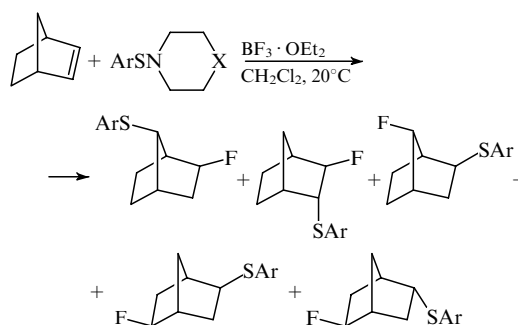


$\text{X} = \text{S}(\text{Ph})=\text{NTs}$

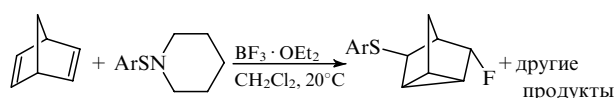
Второй способ присоединения сульфенамидов по кратным связям предусматривает участие в реакции внешнего нуклеофила, фрагмент которого входит в аддукт вместо аминогруппы. Впервые такой прием был использован при проведении взаимодействия N,N-диацетил-n-нитробензолсульфенамида с циклогексеном в присутствии трифторуксусной кислоты.⁸⁸



По-видимому, в данном случае первоначально возникает эписульфониевый интермедиат,⁸⁴ раскрытие цикла в котором под действием трифторацетат-аниона протекает с образованием аддукта *транс*-конфигурации. Таким образом, трифторуксусная кислота служит одновременно и активатором, и внешним нуклеофилом. Аналогично эфират трифторида бора выполняет двойную функцию в реакциях аренсульфенамидов с норборненом⁸⁹ и норборнадиеном.⁹⁰ При этом присоединение сопровождается перегруппировкой углеродного скелета, что в итоге приводит к смеси нескольких продуктов.

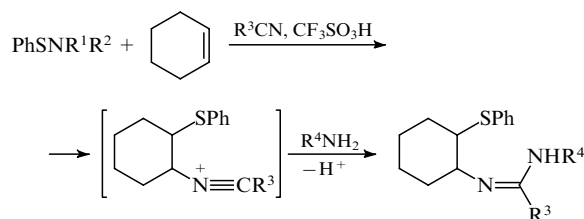


$\text{Ar} = 2\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$; $2,4\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{X} = \text{O}$, CH_2



$\text{Ar} = 2,4\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_3$

Для осуществления присоединения сульфенамидов к ненасыщенным соединениям чаще используют два реагента, один из которых выступает как активатор, а второй — как внешний нуклеофил. Сообщается,^{91, 92} например, о присоединении N-замещенных бензолсульфенамидов к циклогексеном в присутствии трифторметансульфоновой кислоты и нитрилов с последующим аминолитом. В результате образуются сульфиды с амидиновыми фрагментами. Нитрилы в этом случае играют роль внешнего нуклеофила.

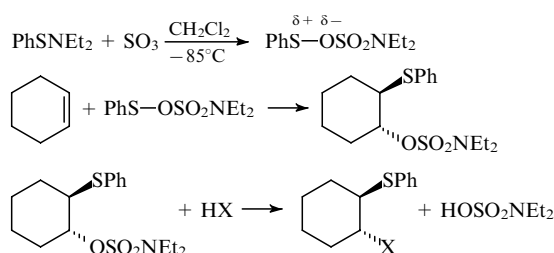


$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$; $\text{R}^1 + \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$;
 $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Bu}$; $\text{R}^3 = \text{Me}$, Et ; $\text{R}^4 = \text{Ph}$

Описан⁹³ синтез сульфидов общей формулы $\text{R}^1\text{HNC}(\text{Me})=\text{NC}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^3)\text{SPh}$, содержащих ацетамидный фрагмент ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, 4- ClC_6H_4 , 4- MeC_6H_4 , 4- MeOC_6H_4 ; $\text{R}^2 = \text{H}$, Me , Et ; $\text{R}^3 = \text{Me}$, Et , Pr , Bu), присоединением *N*-арилбензолсульфенамидов к соответствующим алкинам в ацетонитриле в присутствии эфира трифторида бора.

Присоединение *N*-(*n*-нитрофенил)бензолсульфенамида к производным ацетилена $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$ ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Bu}^t$; $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Pr}$; $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Bu}$; $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Pr}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Pr}$; $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$; $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$; $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$) в уксусной кислоте в присутствии эфира трифторида бора протекает стереоспецифично с образованием смеси двух продуктов, *E*- $\text{R}^2\text{C}(\text{OAc})=\text{C}(\text{R}^1)\text{SPh}$ и *E*- $\text{R}^1\text{C}(\text{OAc})=\text{C}(\text{R}^2)\text{SPh}$ с общими выходами 30–80%.^{94,95}

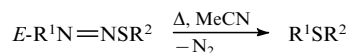
Третий способ получения сульфидов присоединением сульфенамидов по кратным связям включает увеличение электрофильности атома S посредством внедрения серного ангидрида по связи S–N сульфенамидов. Далее продукты внедрения присоединяются по связи C=C олефинов (сульфаматосульфенилирование олефинов).⁹⁶ Так, например, присоединение *N,N*-диэтилбензолсульфенамида к циклогексену в присутствии серного ангидрида в хлороформе приводит к *транс*-1,2-аддукту, который после обработки кислотой превращается в соответствующий функционально замещенный сульфид.⁹⁷



$\text{X} = \text{Br}$, MeCOO , CF_3COO , HCOO

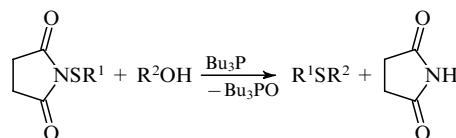
Сульфаматосульфенилирование норборнена и норборнадина⁹⁸ сопровождается перегруппировкой углеродного скелета, и в итоге получается трудноразделяемая смесь различных сульфидов. Применение пиридинсульфотриоксида в качестве донора SO_3 позволяет проводить сульфаматосульфенилирование олефинов при комнатной температуре.⁹⁹ Изучено также присоединение сульфенамидов к олефинам в присутствии сульфаминовой кислоты^{100,101} и персульфата калия.¹⁰²

Среди других методов синтеза сульфидов на основе сульфенамидов следует отметить термическое разложение арилтиоазосоединений.¹⁰³



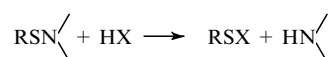
$\text{R}^1 = 4\text{-NCC}_6\text{H}_4$, 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$; $\text{R}^2 = \text{Bu}^t$, Ph

Полагают,¹⁰³ что термолит протекает по типу ароматического нуклеофильного замещения ($\text{S}_{\text{NR}}1$) через стадию образования промежуточного анион-радикала $[\text{R}^1\text{N}=\text{NSR}^2]^-$. Сульфиды в смеси с другими продуктами были получены также взаимодействием сульфенамидов со спиртами в присутствии триалкилфосфинов.¹⁰⁴



2. Синтез сульфенилгалогенидов

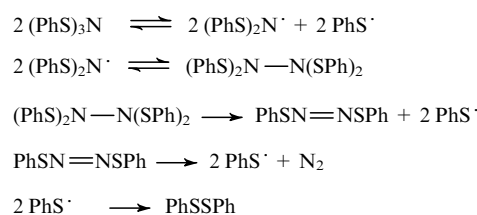
Гидрогалогенолиз связи S–N в сульфенамидах под действием галогеноводородов в безводных органических растворителях приводит к соответствующим сульфенилгалогенидам.



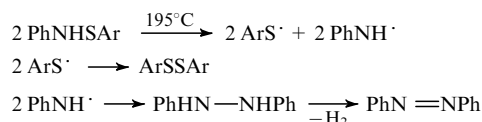
Реакция имеет препаративное значение, однако для синтеза сульфенилгалогенидов ее используют редко, так как в большинстве случаев исходные сульфенамиды получают из тех же сульфенилгалогенидов, в которые они превращаются. Как синтетический прием перевод сульфенилгалогенидной функциональной группы в сульфенамидную с последующим расщеплением связи S–N под действием газообразного галогеноводорода используется при модификации сульфенилгалогенидов для защиты сульфенилгалогенидной функции,⁸ а также в пептидном синтезе, в ходе которого сульфенильный фрагмент выступает в роли защитной группы. Особенно ценным реагентом оказался 2-нитрофенилсульфенилхлорид, образующий с аминокислотами кристаллические сульфенамидные производные, которые относительно легко расщепляются в присутствии хлористого водорода.¹⁰⁵ В синтезе алкалоидов в качестве защитной группы с успехом используют также трифенилметансульфенильную группировку.³⁴

3. Синтез дисульфидов

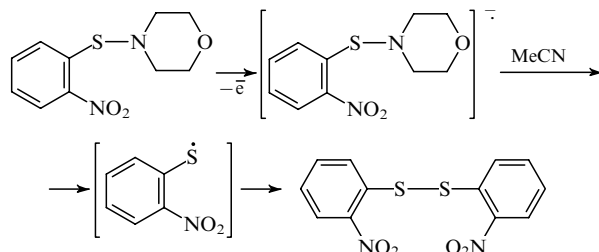
Среди множества реакций сульфенамидов, приводящих к дисульфидам, наиболее широко в синтетических целях применяют термолит, тиолит и гидролиз сульфенамидов. Гомолитическое расщепление связи S–N при нагревании сульфенамидов протекает с образованием тиольных радикалов, рекомбинация которых дает дисульфиды. При этом выбор условий термолита обусловлен как основностью, так и строением исходных сульфенамидов. Например, термолит три(фенилсульфенил)амин протекает в относительно мягких условиях при $\sim 50^\circ\text{C}$ с образованием дифенилдисульфида.¹⁰⁶



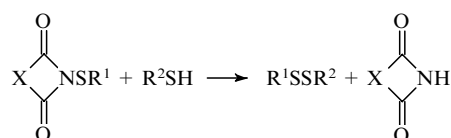
Для термолита *N*-арилбензолсульфенамидов требуются более жесткие условия, и продуктами его являются диарилдисульфиды и азобензол.¹⁰⁷



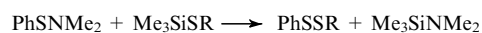
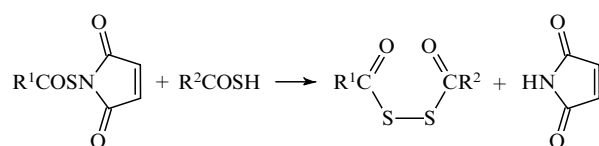
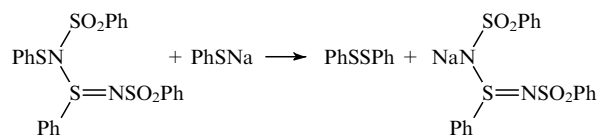
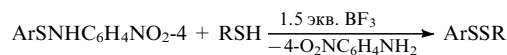
Гомолитическое расщепление связи S—N с последующей рекомбинацией образующихся тиольных радикалов наблюдалось¹⁰⁸ в процессе анодного окисления *N*-(2-нитрофенил)тиоморфолина в ацетонитриле в присутствии NaClO.



Реакции тиолиза сульфенамидов используют для синтеза как симметричных, так и несимметричных дисульфидов. Нуклеофильное замещение амидогруппы у атома S на алкил- или арилтиогруппу происходит при взаимодействии сульфенамидов с тиолами^{34, 109} или тиолятами,¹¹⁰ тиокислотами,¹¹¹ алкил- или арилтиосиланами.¹¹²

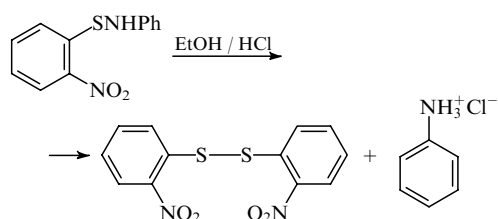


X = $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$

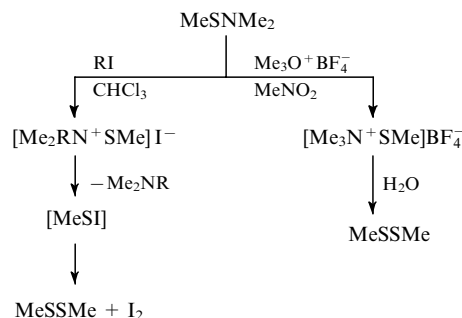


Однако синтез несимметричных дисульфидов сопровождается образованием небольшого количества симметричных дисульфидов,¹⁰⁹ что следует отнести к недостаткам указанного метода.

Симметричные дисульфиды получают в результате гидролиза сульфенамидов в кислотнo-спиртовой среде.²³ По-видимому, они являются продуктами диспропорционирования сульфеновых кислот, образующихся на первой стадии гидролиза.

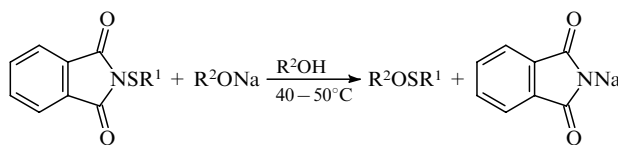


Симметричные дисульфиды образуются также при разложении тиаоммониевых солей — продуктов алкилирования сульфенамидов галогеналкилами или триалкилоксониевыми солями.¹¹³

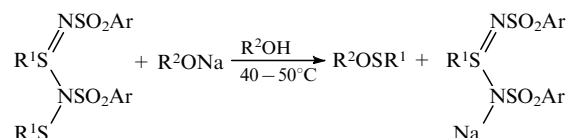


4. Синтез эфиров сульфеновых кислот

Дизамещенные по атому N сульфенамиды, содержащие в качестве заместителей сильные электроноакцепторные группы, относительно легко подвергаются алкоголизу в присутствии алкоголятов. Таким способом получают алкиловые эфиры сульфеновых кислот. Для этого наиболее часто используют *N*-(алкилтио)фталимиды,^{114, 115} которые реагируют с алкоголями в спиртовых средах с образованием соответствующих сульфенатов.



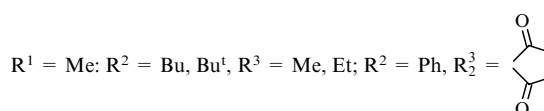
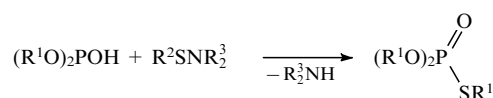
Еще легче протекает алкоголиз *N*-арилсульфенил-*N,N'*-бис(арилсульфонил)аренсульфинамидов.^{32, 116, 117}



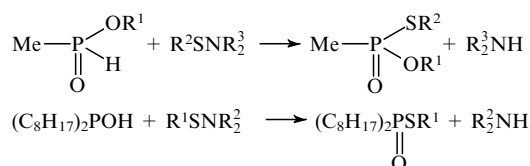
Использование сульфенамидов в синтезе сульфенатов является более предпочтительным, чем применение сульфенилхлоридов, так как последние часто вызывают протекание нежелательных побочных процессов.¹⁰⁴

5. Синтез соединений со связью P—S

Применение сульфенамидов для получения разнообразных фосфорсеросодержащих соединений базируется на фосфорилировании связи S—N под действием различных фосфорилирующих агентов. Так, например, описан синтез тиолфосфатов взаимодействием дизамещенных по атому N сульфенамидов с диалкилфосфитами.^{118, 119}

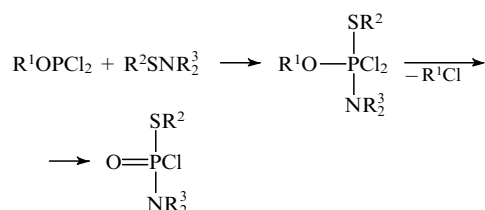


Аналогично были синтезированы тиолфосфонаты и тиолфосфинаты.¹¹⁹



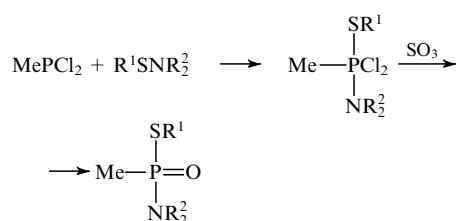
$\text{R}^1 = \text{Et, Pr, Bu}$; $\text{R}^2 = \text{Me, Bu}$; $\text{R}^3 = \text{Me, Et}$

В результате взаимодействия сульфенамидов с алкилди-хлорфосфитами получены (амидо)алкилтиофосфорил-хлориды.¹¹⁹



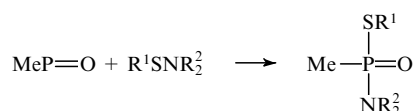
$\text{R}^1 = \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{Bu, Bu}^t$; $\text{R}^3 = \text{Me, Et}$

Продуктами реакции сульфенамидов с метилдихлор-фосфином являются фосфораны, которые при обработке серным ангидридом могут превращаться в *S*-алкил(ди-алкиламидо)тиофосфонаты.²³



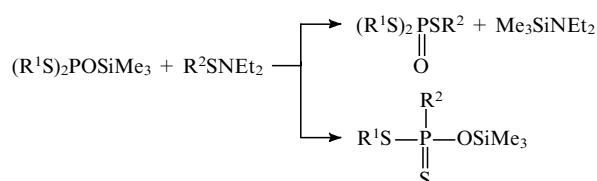
$\text{R}^1 = \text{Bu, Bu}^t$; $\text{R}^2 = \text{Me, Et}$

Аналогичные соединения образуются при взаимодей-ствии сульфенамидов с ангидридом метилфосфонистой кислоты.²³



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

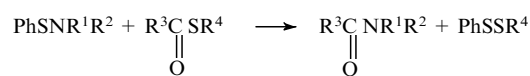
Сульфенамиды реагируют с дитио-*S,S*-диалкил-*O*-триметилсиллфосфитами с образованием тритиофосфатов.¹²⁰ При этом часть исходного дитиотриметилсиллфосфита в зависимости от природы алкильных заместителей у атома *S* превращается в *S*-алкил-*O*-триметилсиллдитиофосфонат.



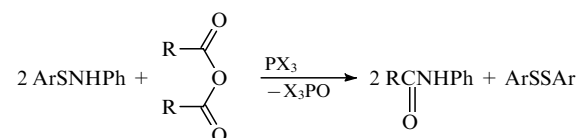
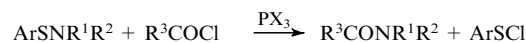
6. Синтез азотсодержащих соединений

Сульфенамиды являются хорошими амидирующими реагентами для тиоловых эфиров, ангидридов и хлорангидридов карбоновых кислот. Это их свойство часто используют в

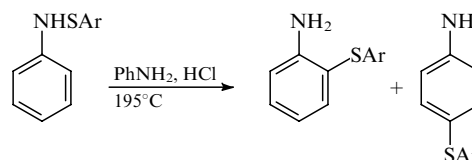
синтезах различных *N*-замещенных амидов карбоновых кислот. Соответствующие реакции протекают в присутствии соединений трехвалентного фосфора в относительно мягких условиях и с высокими выходами приводят к целевым продуктам.^{23, 121–123}



$\text{R}^1 = \text{Me, Et, Bu, Bz}$; $\text{R}^2 = \text{Me, Et, Bu, Pr}^i$;
 $\text{R}^3 = \text{Me, Et, Bu, Ph}$; $\text{R}^4 = \text{Ph, 4-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$

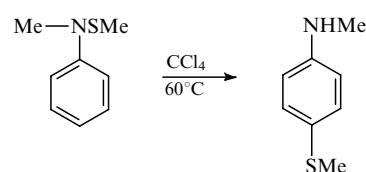


Роль катализатора заключается в образовании с сульфенамидами промежуточных фосфониевых солей с высокополяризованной связью *S*—*N*.¹²⁴ В синтезах функционально замещенных ароматических аминов очень часто используют различные перегруппировки сульфенамидов. Так, например, нагревание *N*-фениларенсульфенамидов в анилине в присутствии соляной кислоты приводит к смеси орто- и пара-замещенных производных анилина.¹²⁵



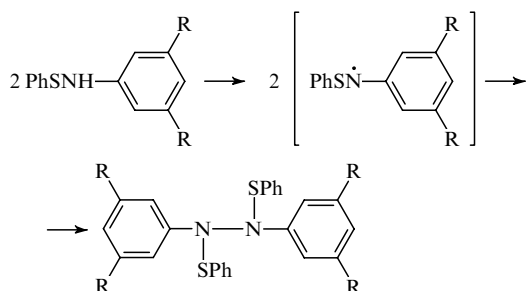
В аналогичных условиях из *N*-фенил-2-нитробензолсульфенамида образуется смесь 2- и 4-аминодифенилдисульфидов, фенотиазина и 2-аминобензолсульфенанилида.¹²⁶

N-Метил-*N*-фенилметансульфенамид при нагревании в CCl_4 перегруппировывается в 4-метилтио-*N*-метиланилин.¹²⁷



В результате взаимодействия 4-нитробензолсульфенамида с жидким аммиаком в автоклаве образуется смесь 4-нитроанилина, 4,4'-динитродифенилдисульфида и 4-нитротифенола.¹²⁸ Наряду с различными перегруппировками в синтезах функционально замещенных ароматических аминов используются и другие превращения сульфенамидов. Так, например, отмечается,¹²⁹ что обработка *N*-(4-нитрофенил)бензолсульфенамида ди-*tert*-бутилгипонитритом при 40°C в *tert*-бутиловом спирте приводит к генерированию радикала $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}^\bullet\text{SPh}$, который под действием Bu_3SnH превращается в *N*-нитроанилин. Описано¹³⁰ викарное нуклеофильное замещение водорода в ароматическом ядре нитроаренов с использованием незамещенных по атому *N* сульфенамидов. Так, например, в результате аминирования нитробензола 1-пирролидинкарбонилсульфенамидом в ДМФА в присутствии *tert*-бутилата калия образуется смесь 2-нитро- и 4-нитроанилинов с выходами 34.0 и 41.5% соответственно. Аминирование 1-нитронафталина бензотиазол-2-сульфенамидом в ДМСО в присутствии *tert*-бутилата калия приводит к смеси 2-амино-1-нитро- и 4-амино-1-нитронафталинов с выходами 11 и 75% соответственно.

Среди других азотсодержащих соединений, синтезируемых на основе сульфенамидов, следует отметить тетразамещенные гидразины, которые образуются в результате димеризации тиоаминильных радикалов, генерируемых из сульфенамидов.^{131, 132}

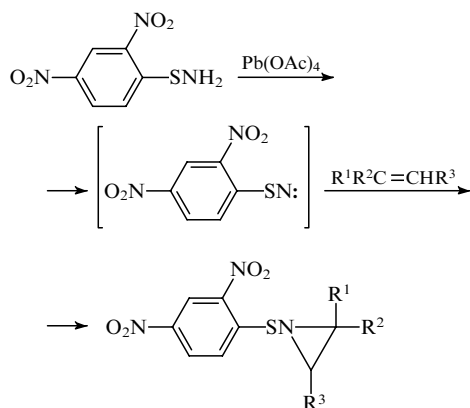


7. Синтез гетероциклических соединений

Основу методов синтеза гетероциклических соединений из сульфенамидов составляют следующие превращения: а) генерирование высокореакционноспособных интермедиатов и их реакции с ненасыщенными соединениями; б) термические перегруппировки сульфенамидов; в) различные реакции циклизации сульфенамидов.

а) Генерирование высокореакционноспособных интермедиатов и их реакции с ненасыщенными соединениями

Генерирование нитренов. Генерирование нитренов из незамещенных по атому N сульфенамидов и их взаимодействие с олефинами является одним из методов синтеза *N*-арилтиоазиридинов.^{133–135} Нитрены генерируют *in situ* действием тетраацетата свинца на сульфенамиды, не имеющие заместителей у атома N и содержащие у атома S такие сильные электроноакцепторные группы, как 2,4-(O₂N)₂C₆H₃.

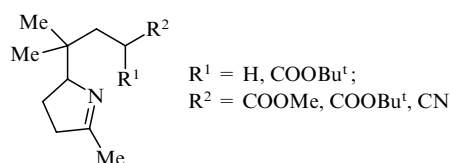


$R^1 = \text{H, Me, Ph, H}_2\text{C}=\text{CH}$; $R^2 = \text{H, Me, Ph}$; $R^3 = \text{H, Me}$

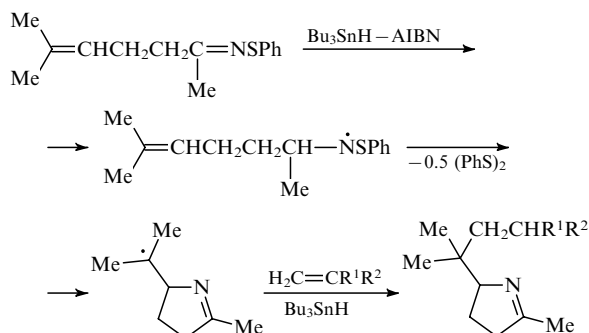
Отмечается,^{133, 135} что окисление 2,4-динитробензолсульфенамида тетраацетатом свинца в присутствии *Z*-фенилпропена протекает с образованием смеси *транс*- и *цис*-1-(2,4-динитрофенилсульфенил)-2-метил-3-фенилазиридинов, соотношение которых зависит от типа применяемого растворителя, соотношения реагирующих веществ, а также порядка смешения реагентов. Так, при проведении реакции, например, в бензоле отношение *транс*- и *цис*-изомеров равно 1 : 1, а в хлороформе и хлористом метиле — 3 : 1. В более полярных растворителях (MeCN, MeOH) снижается общий выход обоих изомеров. При добавлении тетраацетата свинца к смеси 2,4-динитробензолсульфенамида с *Z*-фенилпропеном наряду с азиридинами образуется *N*-(2,4-динитрофенил)-2,4-

динитробензолсульфенамид и наблюдается частичная полимеризация *Z*-фенилпропена в *E*-конформер, в то время как прибавление смеси 2,4-динитробензолсульфенамида с тетраацетатом свинца в хлороформе к *Z*-фенилпропену приводит только к азиридинам с высоким выходом. Полагают,¹³³ что при окислении 2,4-динитробензолсульфенамида первоначально образуется триплетный нитрен, который находится в равновесии с синглетным, и оба интермедиата реагируют с *Z*-фенилпропеном. Это подтверждается тем, что введение в реакционную смесь 4-ClC₆H₄CH₂CH=CH₂, являющегося эффективной ловушкой для синглетных нитренов, изменяет как общий выход азиридинов, так и соотношение изомеров, в то время как в присутствии эффективных ловушек триплетных нитренов, например олефинов PhRC=CH₂ (R = Ph, Me), соотношение *цис*- и *транс*-изомеров не меняется, хотя общий выход азиридинов снижается.

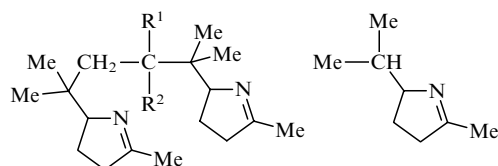
Генерирование иминильных радикалов. Генерирование иминильных радикалов из сульфенамидов, содержащих связи C=N и C=C, и их дальнейшее присоединение к олефинам является основой синтеза различных пирролинов. Так, например, описан¹³⁶ препаративный метод синтеза пирролиновой системы



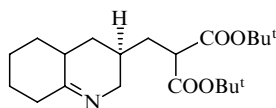
взаимодействием Me₂C=CHCH₂CH₂C(Me)=NSPh с олефинами H₂C=CR¹R² (R¹ = H, COOBu^t; R² = COOMe, COOBu^t, CN) в присутствии системы Bu₃SnH–азобисизобутиронитрил (AIBN). Полагают,¹³⁶ что генерируемый из сульфенамида иминильный радикал, циклизуясь, превращается в углерод-центрированный пирролинийский радикал, присоединение которого к олефину приводит к образованию конечного продукта.



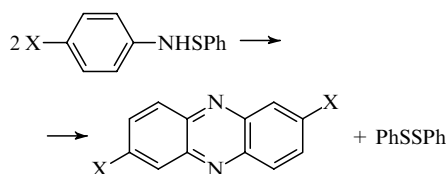
В этом случае в незначительных количествах образуются продукты двукратного присоединения первичной пирролиновой системы к олефинам и продукты ее стабилизации без последующего присоединения.



Аналогично в результате взаимодействия сульфенамида H₂C=CHCH₂CH(CH₂)₄C=NSPh с H₂C=C(COOBu^t)₂ в присутствии системы Bu₃SnH–AIBN,¹³⁶ в качестве основного продукта был выделен гетероциклический эфир.

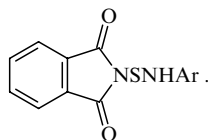


Высказано мнение,³⁴ что иминильные радикалы генерируются также в ходе превращения 4-замещенных *N*-арилбензолсульфенамидов в производные феназина, протекающего в присутствии тетраацетата свинца или в условиях электролиза.³⁴

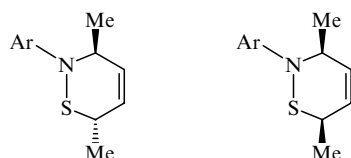


X = Me, Cl, OMe

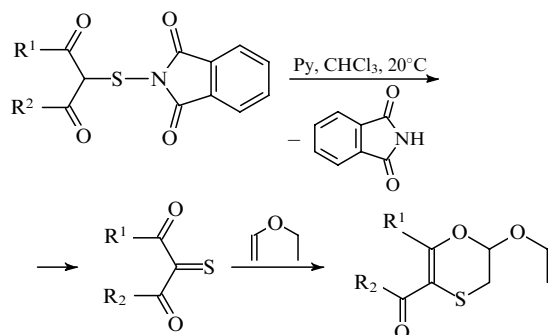
Генерирование тионитрозосоединений. Описан¹³⁷ метод синтеза *N*-замещенных производных 1,2-тиазина, заключающийся в циклоприсоединении диенов (*E,E*- и (*E,Z*)-MeCH=CH-CH=CHMe к арилтионитрозосоединениям общей формулы ArN=S (Ar = 4-MeOC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄), образующимся при действии триэтиламина в ацетоне на сульфенамиды



Циклоприсоединение протекает с сохранением конфигурации исходных диенов и приводит к образованию следующих продуктов соответственно:



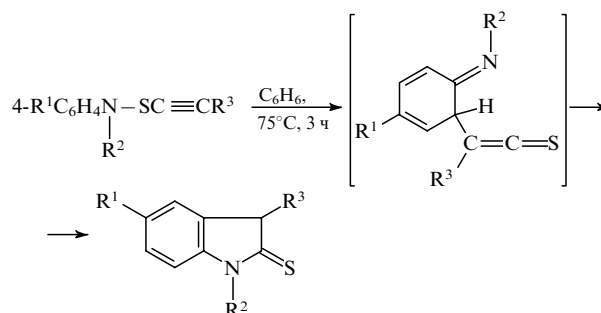
Генерирование тионов. Сульфенамиды, содержащие у атома S β,β'-дикарбонильные фрагменты, в присутствии органических оснований относительно легко превращаются в α,α'-диоксотиионы. Последние вступают с ненасыщенными соединениями во взаимодействие по типу реакции Дильса-Альдера, приводящее к образованию различных циклических продуктов.¹³⁸ С учетом этих особенностей разработан удобный препаративный метод синтеза некоторых производных 5,6-дигидро-1,4-оксатиина.^{44, 138}



R¹ = Me, R² = MeO (70%); R¹ = 4-MeOC₆H₄, R² = SPh (87%)

6. Термические перегруппировки сульфенамидов

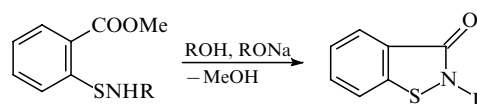
К термическим перегруппировкам с образованием гетероциклических систем, как правило, склонны сульфенамиды, содержащие у атома S этилильные и этилильные фрагменты. Так, например, отмечается,¹² что нагревание сульфенамида Ph(Me)C=NSCH=CH₂ в течение 40 ч в 1,2-диэтоксигетане в токе азота приводит к 2-фенилпирролу с выходом 40%. В тех же условиях сульфенамид cyclo-C₆H₁₀=NSCH=CH₂ образует 4,5,6,7-тетрагидроиндол с выходом 60%.¹² *N*-(1-Нафтил)этенсульфенамиды при нагревании в толуоле претерпевают [3,3]-сигматропную перегруппировку с последующим отщеплением сероводорода и образованием соответствующих 1-*R*-1*H*-бенз[*g*]индолов (R = H, Me).¹³⁹ Аналогичная перегруппировка с последующей циклизацией протекает при нагревании *N*-арил-1-алкинсульфенамидов в безводном бензоле в атмосфере аргона.¹⁴⁰



R¹ = H, Me; R² = Me; R³ = Me, Me₃Si

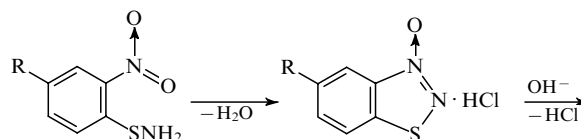
в. Реакции циклизации сульфенамидов

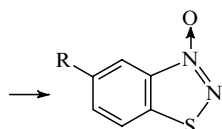
Возможность протекания циклизации сульфенамидов с образованием гетероциклической системы обусловлена рядом факторов и, в первую очередь, природой и строением заместителей у атомов S и N, их взаимным расположением, а также лабильностью связи S—N и других связей в молекуле. С учетом этих факторов разработаны препаративные методы синтеза различных гетероциклических систем. Так, например, для получения производных 1,2-бензотиазола с успехом используют *N*-монозамещенные аренсульфенамиды, содержащие в орто-положении алкоксикарбонильную группу. Внутримолекулярная циклизация таких сульфенамидов относительно легко протекает в спиртовых средах в присутствии алколюлятов.¹⁴¹



R = Me, Et, Pr, PhCH₂, 4-MeOC₆H₄

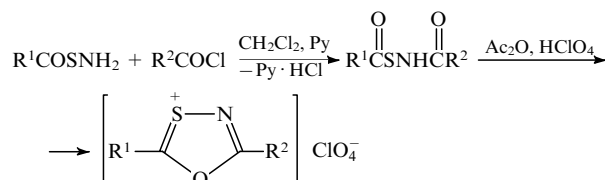
Внутримолекулярная циклизация незамещенных по атому N аренсульфенамидов, содержащих в орто-положении нитрогруппу, осуществляется в присутствии хлорангидридов кислот фосфора (POCl₃, PhOPOCl₂, (PhO)₂POCl) и органических оснований и приводит к образованию гидрохлоридов бензо-1,2,3-тиадиазол-3-оксида.¹⁴²





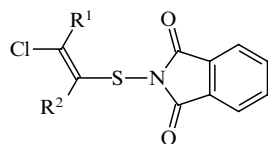
R = H, NO₂

Описан¹⁴³ простой и эффективный метод синтеза перхлоратов 1,3,4-оксатиазолия циклизацией *N*-ациларенкарбонилсульфенамидов в уксусном ангидриде в присутствии 70%-ной HClO₄.

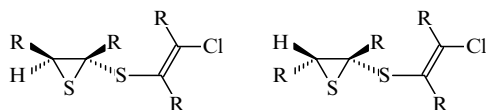


R¹ = 4-MeOC₆H₄; R² = Me, Ph, 4-MeOC₆H₄

Отмечается,¹⁴⁴ что обработка сульфенамидов

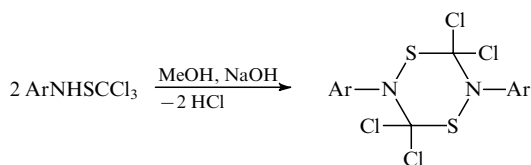


двумя эквивалентами LiEt₃BH, NaBH₄ или LiAlH₄ в ТГФ при -78°C приводит к образованию диастереомерной смеси производных тирана в соотношении 93:7 (R¹ = H, Me, Et; R² = Me, Et, Bu^t).



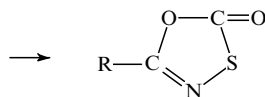
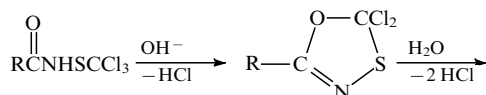
R = Me, Et

Довольно широкий спектр методов синтеза различных гетероциклов разработан на основе *N*-замещенных трихлорметансульфенамидов. Это связано прежде всего с высокой реакционной способностью трихлорметильной группы. Так, например, *N*-арилтрихлорметансульфенамиды в присутствии спиртового раствора щелочи легко подвергаются циклизации с образованием 2,5-диарил-3,3,6,6-тетрахлор-2,3,5,6-тетрагидро-1,4,2,5-дитиадiazинов.^{8,38}



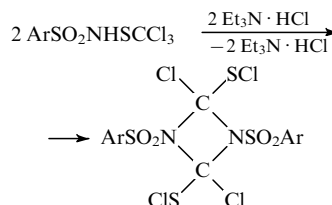
Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄

N-Ацилтрихлорметансульфенамиды циклизуются под действием оснований (NaOH, EtONa, Et₃N, Py) с образованием 5-*R*-1,3,4-оксатиазол-2-онов.^{145, 146}

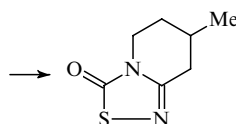
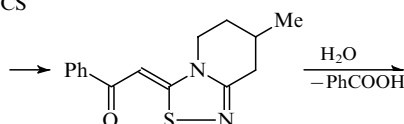
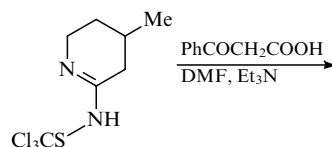
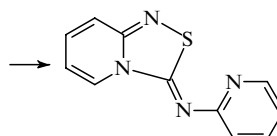
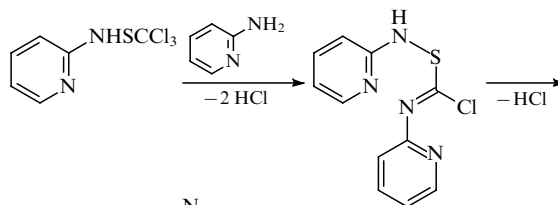


R = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 3-MeOC₆H₄, 3,5-Me₂C₆H₃

В присутствии триэтиламина *N*-трихлорметилтиоаренсульфонамиды превращаются в 2,4-дихлор-2,4-бис(хлортио)-1,3-бис(арилсульфонил)-1,3-дiazетидины.⁸



Ряд производных 1,2,4-тиадиазола синтезирован взаимодействием *N*-(2-пиридил)- и *N*-(2-тетрагидропиридил)трихлорметансульфенамидов с 2-аминопиридином^{147, 148} или бензоилуксусной кислотой.¹⁴⁹



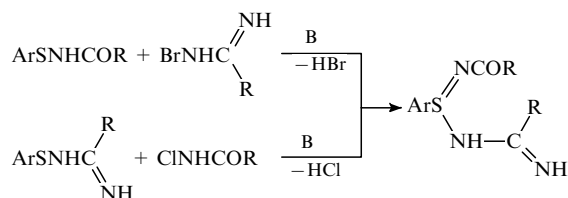
Относительно большое количество сероазотсодержащих гетероциклических соединений было получено взаимодействием трихлорметансульфенилхлорида с различными азотсодержащими соединениями без выделения промежуточно образующихся *N*-замещенных трихлорметансульфенамидов. Методы синтеза этих гетероциклов подробно описаны в обзоре⁸ и в цитируемой в нем литературе.

8. Синтез иминосоединений серы

а. Синтез амидов сульфенимидовых кислот

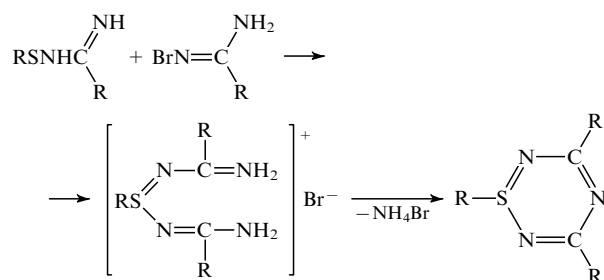
Разработано несколько методов синтеза амидов сульфенимидовых кислот на основе сульфенамидов. Среди них одним из наиболее распространенных является окислительное иминирование сульфенамидов *N*-галогенсоединениями.

К числу основных достоинств этого метода относятся его одностадийность и возможность получения амидов самого различного строения за счет варьирования природы как сульфенамида, так и иминирующего агента. Например, амиды аренкарбоксимидоилсульфинимидовых кислот, содержащие у атомов N ацильные и карбоксимидоильные группы, могут быть получены окислительным иминированием *N*-ациларенсульфенамидов *N*-бромамидинамими или окислительным иминированием *N*-карбоксимидоиларенсульфенамидов *N*-хлорамидами карбоновых кислот.¹⁵⁰



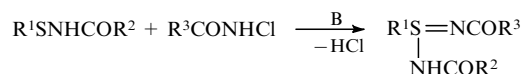
Ar = 4-O₂NC₆H₄; R = Me, Ph

N-Бромамидины относительно легко реагируют также с *N*-карбоксимидоилсульфенамидами с образованием солей *N,N'*-бис(карбоксимидоил)амидов сульфенимидовых кислот, которые при нагревании превращаются в триазины.^{151, 152}



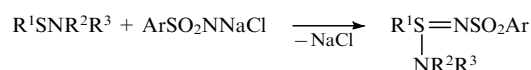
R = Alk, Ar

Ряд амидов сульфенимидовых кислот, содержащих у атомов N как одинаковые, так и различные ацильные группы, синтезирован^{153, 154} окислительным иминированием *N*-ацилсульфенамидов *N*-хлорамидами карбоновых кислот в присутствии органических оснований (RONa, Py, Et₃N).

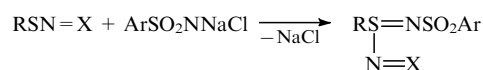


R¹ = 4-O₂NC₆H₄, CCl₃;
R² = Me, Et, Ph, 4-MeC₆H₄, PhCH₂, NH₂, PhNH;
R³ = Me, Ph

Большое количество амидов сульфенимидовых кислот, включающих арилсульфонильные группы, было получено на основе сульфенамидов и натрийхлорамида сульфокислот.^{19, 20, 35, 65, 146, 155–163}

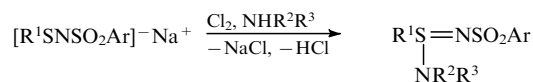


R¹ = Ar, Me, CH₂Cl, EtOCCl₂, CCl₃, CCl₂F, CF₂Cl;
R² = H, Alk, Ar, Ac, ArSO₂, CN; R³ = H, Alk, Ar



R = Ar; X = S(O)Ph₂, C(OMe)NH₂, C(OEt)NH₂, C(SeEt)NH₂, C(NH₂)NH₂

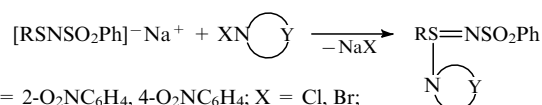
Второй метод синтеза амидов сульфенимидовых кислот на основе сульфенамидов заключается в хлорировании натриевых солей *N*-арилтиоаренсульфенамидов молекулярным хлором в присутствии *N*-нуклеофилов.^{164–166}



R¹ = 2-O₂NC₆H₄, 2,4-(O₂N)₂C₆H₃;

R², R³ = Et, C₅H₁₁, *i*-C₅H₁₁; R² + R³ =

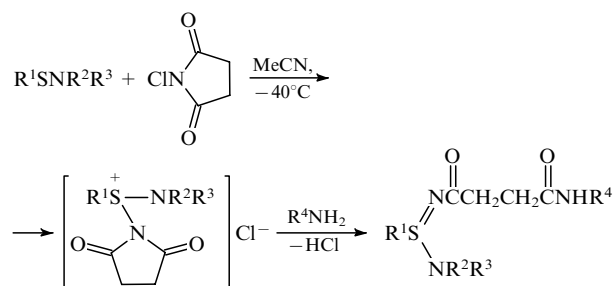
Одной из модификаций данного метода является взаимодействие натриевых солей *N*-арилтиоаренсульфенамидов с *N*-галогенимидами.^{166, 167}



R = 2-O₂NC₆H₄, 4-O₂NC₆H₄; X = Cl, Br;

Y =

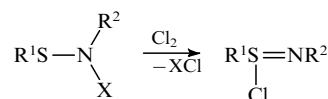
Показано,¹⁶⁸ что *N,N*-диалкилзамещенные сульфенамиды реагируют с *N*-хлорсукцинимидом с образованием сульфениевых солей, которые в присутствии аминов превращаются в амиды сульфенимидовых кислот.



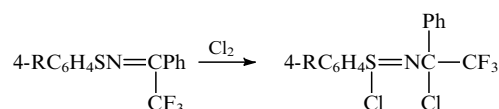
R¹ = Alk, Ar; R² = R³ = R⁴ = Alk

6. Синтез хлорангидридов сульфенимидовых кислот

Хлорангидриды сульфенимидовых кислот образуются в результате окислительного хлорирования сульфенамидов, содержащих группы NH, N=C, NSi и NNa, которое протекает, как правило, в безводных апротонных органических растворителях.^{169–174}

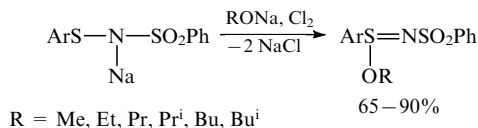


R¹ = Ar, CF₃; R² = ArSO₂, ArCO, CF₃S, Me₃Si, Bu^t;
X = H, Na, Me₃Si



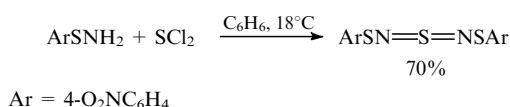
в. Синтез алкиловых эфиров сульфенимидовых кислот

Разработан простой и эффективный метод синтеза алкиловых эфиров *N*-арилсульфенилиминосульфиновых кислот, заключающийся в хлорировании натриевых солей *N*-арилтиоаренсульфонамидов *tert*-бутилгипохлоритом или хлором в спиртовых средах.^{175–177}

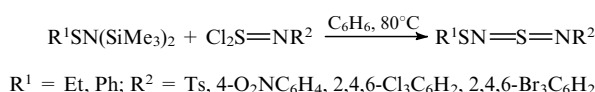


г. Синтез дииминов серы

Незамещенные по атому N аренсульфенамиды реагируют с дихлоридом серы в безводном бензоле с образованием *N,N'*-бис(арилсульфенил)дииминов серы.¹⁷⁸



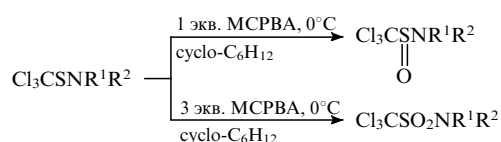
N,N-Бис(триметилсилил)сульфенамиды образуют диимины серы с *N*-замещенными *S,S*-дихлорсульфенимидами.¹⁷⁹



N,N'-Бис(2,4,6-три-*tert*-бутилфенил)диимин серы был получен в результате взаимодействия 2,4,6-три-*tert*-бутилбензолсульфенамида с тетраацетатом свинца.¹⁸⁰

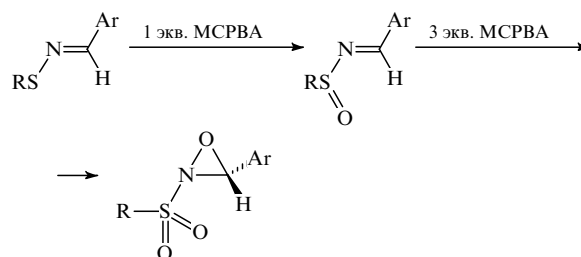
9. Синтез сульфин- и сульфонамидов

В зависимости от природы сульфенамида и окислителя, их соотношения и условий реакции окисление сульфенамидов может приводить к сульфин- или сульфонамидам. В качестве окислителей обычно используют диоксид марганца,¹⁸¹ *m*-хлорпербензойную кислоту (МСПВА),^{182–184} *N*-хлорсукцинимид,¹⁸⁵ *N*-хлорбензотриазол¹⁸⁶ и другие реагенты.¹⁸⁴ Наиболее часто окислителем в синтезах сульфин- и сульфонамидов на основе сульфенамидов служит МСПВА. В присутствии 1 экв. МСПВА, как правило, образуются сульфинамиды, в то время как для получения сульфонамидов необходимо наличие трех и более эквивалентов МСПВА. Примером этого является окисление *N,N*-дизамещенных трихлорметансульфенамидов.



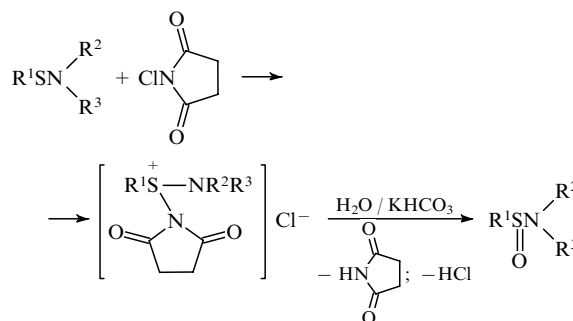
R¹ = Alk; R² = Alk, Ar

Окисление *N*-арилалкилиденсульфенамидов под действием 1 экв. МСПВА приводит к *N*-сульфенилиминам, а в случае большого избытка МСПВА образуются *N*-алкилсульфенилазиридины *E*-конфигурации.³⁴



R = Me, Bu, PhCH₂

Показано,¹⁸⁴ что окисление 6-этоксibenзотиазол-2-сульфенамида в соответствующий сульфонамид в присутствии МСПВА проходит гладко, в то время как применение пероксида водорода или *tert*-бутилгипохлорита сопровождается окислением гетероцикла. Реакция сульфенамидов с *N*-хлорсукцинимидом протекает через стадию образования промежуточной сукцинимидосульфениевой соли.¹⁸⁵

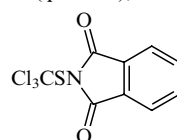


Оптически активные сульфенамиды получены окислением соответствующих сульфенамидов *N*-хлорбензотриазолом в присутствии *L*-ментола или *D*-тартрата.¹⁸⁶

IV. Практическое применение сульфенамидов

1. Биологическая активность сульфенамидов

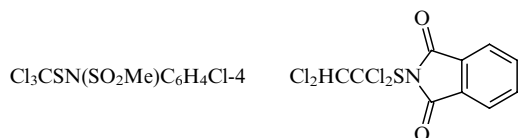
После появления первых сообщений¹⁸⁷ о биологической активности сульфенамидов стали интенсивно проводиться исследования в этом направлении. В настоящее время опубликовано большое количество патентов и научных статей, по данной тематике; частично их результаты проанализированы в обзорах^{8, 23, 24, 188, 189}. Основными достижениями можно считать открытие фунгицидной активности некоторых сульфенамидов, разработку технологии производства и внедрение в сельское хозяйство высокоэффективных фунгицидных препаратов на их основе. Одним из наиболее ценных фунгицидов этого ряда является *N*-трихлорметилтиофталмид (фталан),^{190, 191}



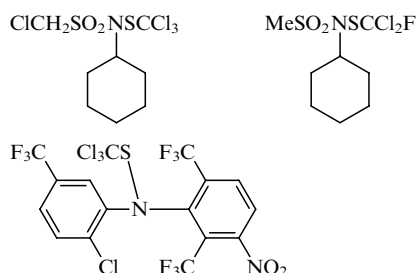
который широко применяется в качестве эталонного фунгицидного препарата и с успехом используется для борьбы с болезнями яблони, груши (парша), косточковых (пятнистость), виноградной лозы (милдь, антракноз, краснуха, черная, белая и серая гниль), крыжовника и смородины (антракноз), томатов и картофеля (фитофтороз).

Очень ценным фунгицидным препаратом оказался также *N*-трихлорметилтио-1,2,5,6-тетрагидрофталмид, известный под коммерческим названием «каптан»^{190, 191} и широко применяющийся для борьбы с заболеваниями яблони и

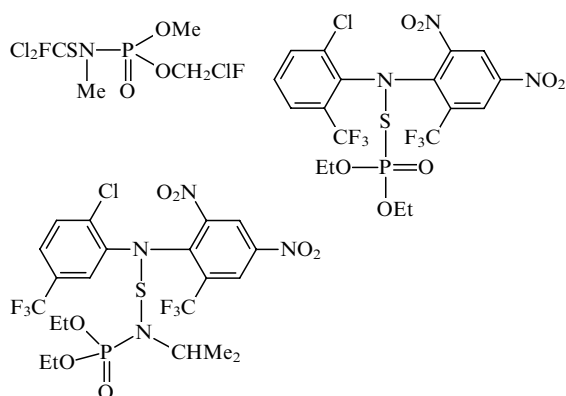
груши, косточковых, земляники, ягодников, виноградной лозы, картофеля и томатов. Аналогичным фунгицидным действием обладают месульфат¹⁹⁰ и дифолатан¹⁹⁰



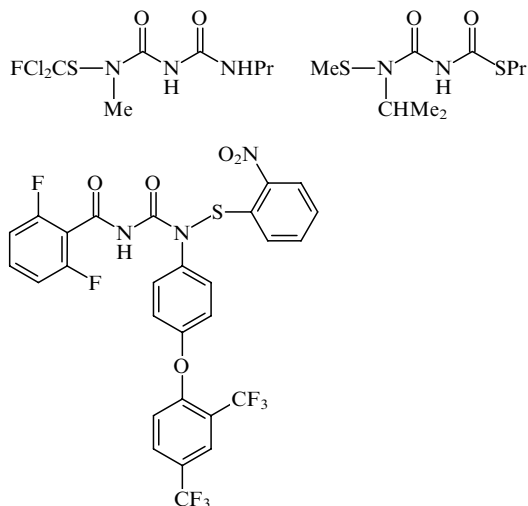
Эффективными фунгицидами являются также фторсодержащие сульфенамиды $\text{FCl}_2\text{CSN}(\text{Ph})\text{SO}_2\text{NMe}_2$ (эупарен) и $\text{FCl}_2\text{CSN}(\text{SO}_2\text{NMe}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4$ (эупарен-М).^{191, 192} Они применяются для борьбы с возбудителями заболеваний яблони, смородины и винограда. Близкими аналогами эупарена и эупарена-М по фунгицидному действию оказались следующие сульфенамиды:^{34, 193, 194}



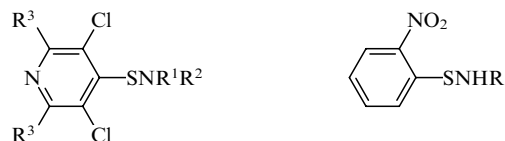
Относительно высокой фунгицидной активностью обладают также некоторые фосфорсодержащие сульфенамиды^{34, 195 – 197}



и производные сульфенилмочевины,^{198, 199} проявляющие к тому же инсектицидную активность.²⁰⁰

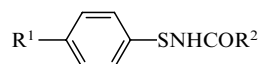


Гербицидная, инсектицидная и нематоцидная активность обнаружена для *N*-замещенных пиридин-4-сульфенамидов²⁰¹ и 2-нитробензолсульфенамидов.²⁰²



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$ и т.д.; $\text{R} = \text{H}, 2\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{S}, \text{PhCO},$
 $\text{R}^3 = \text{F}, \text{Cl}$ PhSO_2

Относительно высокой рострегулирующей активностью обладают сульфенамиды общей формулы²⁰³

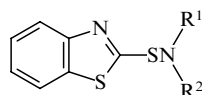


$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Cl}, \text{NO}_2; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{EtO}, \text{Ph}.$

2. Сульфенамиды в резиновой промышленности

Основным направлением использования сульфенамидов в резиновой промышленности является ускорение процессов вулканизации каучуков.^{34, 204, 205} Это обусловлено высокой лабильностью связи S—N в сульфенамидах и ее относительно легким гомолизом с образованием сульфенильных радикалов, непосредственно участвующих в процессах вулканизации. Сульфенамиды полностью соответствуют основным требованиям, предъявляемым к промышленным ускорителям вулканизации, и помимо интенсификации процессов существенно влияют на характер образующихся вулканизационных структур и тем самым во многом определяют механические свойства резин.

Эффективными ускорителями вулканизации каучуков, широко применяемыми в резиновой промышленности, являются бензотиазол-2-сульфенамиды.^{204, 205}



Так, например, *N,N*-диэтилбензотиазол-2-сульфенамид ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$) представляет собой эффективный ускоритель замедленного действия в начальной стадии процесса вулканизации. Он придает резинам хорошее сопротивление к старению и эластичность и особенно эффективен для резин, используемых в тяжелых динамических условиях.

N-*mpem*-Бутилбензотиазол-2-сульфенамид ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Bu}^t$) является также эффективным ускорителем замедленного действия. Он придает резинам хорошее сопротивление к старению и применяется в производстве протекторных и каркасных резин.

N,N-Диизопропилбензотиазол-2-сульфенамид ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Pr}^i$) используется в качестве ускорителя резко выраженного замедленного действия, обуславливающего высокую стойкость резиновых смесей к подвулканизации и повышающего их сопротивление к старению.

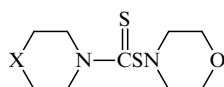
N-*mpem*-Октилбензотиазол-2-сульфенамид ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}_3\text{CCH}_2\text{CMe}_2$) характеризуется резко выраженным замедленным действием в начале вулканизации и надежно предохраняет резиновые смеси от преждевременной вулканизации.

N-Циклогексилбензотиазол-2-сульфенамид ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$) является очень эффективным ускорителем замедленного действия в начальной стадии вулканизации. Он придает резиновым смесям высокую эластичность и повышенное сопротивление к разрыву наряду с хорошей износо-

стойкостью и обычно используется при изготовлении протекторов и каркасов шин. Аналогами *N*-циклогексилбензотиазол-2-сульфенамида по функциональному действию являются *N*-гексаметиленбензотиазол-2-сульфенамид ($R^1 + R^2 = -(\text{CH}_2)_6-$), морфолид бензотиазол-2-сульфеновой кислоты и ее 2,6-диметилморфолид ($R^1 + R^2 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ и $(\text{CH}_2\text{CHMe})_2\text{O}$ соответственно).

К ускорителям резко выраженного замедленного действия в начальной стадии вулканизации относится также *N,N*-дициклогексилбензотиазол-2-сульфенамид ($R^1 = R^2 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$). Он обуславливает высокую эластичность резиновых смесей и их хорошее сопротивление к старению, поэтому используется при изготовлении шин, транспортных лент, амортизаторов и др.

Более эффективными ускорителями вулканизации, чем бензотиазол-2-сульфенамиды, являются тиокарбонилсульфенамиды общей формулы^{206, 207}



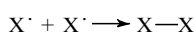
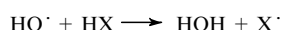
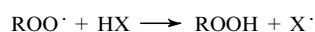
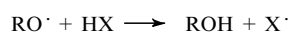
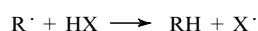
$X = \text{O}, \text{CH}_2$.

Отмечается,^{208, 209} что сульфенамиды типа $\text{RSN}(\text{X})\text{SO}_2\text{Ph}$ ($X = \text{RS} = \text{NSO}_2\text{Ph}$; $R = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{бензоксазолил}$) эффективно ускоряют вулканизацию бутадиен-нитрильного каучука СКН-26.

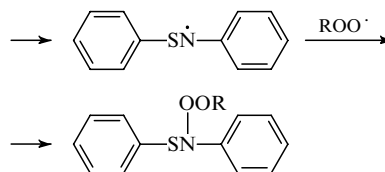
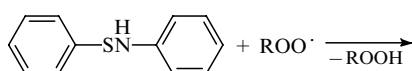
Значительно реже сульфенамиды используются в качестве замедлителей процесса вулканизации с целью продления предвулканизационного периода.^{210–213} Такими свойствами, как правило, обладают *N*-замещенные сульфенамиды, содержащие ацильные, арилсульфонильные и другие группы.

3. Сульфенамиды в химии полимеров

Для защиты полимеров от окислительной деструкции в них вводят специальные антиоксиданты, не только предотвращающие окисление, но во многих случаях также подавляющие другие нежелательные процессы, которым способствует присутствие кислорода или пероксидов. Согласно общепринятому механизму действия антиоксидантов,²¹⁴ их основная роль заключается в связывании активных радикалов $R^\cdot$, $\text{RO}^\cdot$, $\text{ROO}^\cdot$, $\text{HO}^\cdot$, образующихся под действием кислорода. Продуктами этого взаимодействия являются стабильные вещества или стабилизированные радикалы $X^\cdot$, которые не способны атаковать новую полимерную цепь.



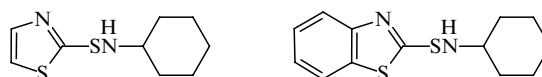
Сказанное выше позволяет предположить наличие потенциальных антиоксидантов полимеров в ряду сульфенамидов. По аналогии с вторичными аминами, используемыми в качестве промышленных антиоксидантов,²¹⁴ *N*-монозамещенные сульфенамиды склонны отщеплять протон у атома N с образованием аминильных радикалов. Этот процесс может происходить в присутствии пероксидных радикалов.



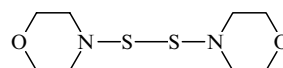
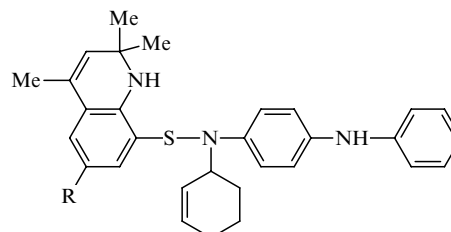
Вместе с тем наличие в молекулах сульфенамидов двухвалентной серы, способной в присутствии окислителей переходить в состояние с более высокой валентностью, должно благоприятствовать проявлению их антиокислительных свойств. С учетом этих особенностей в качестве антиоксиданта полиолефинов был предложен²¹⁵ *N*-циклогексилпентахлорбензолсульфенамид.

Одной из серьезных проблем, затрудняющих переработку поливинилхлорида, является его термическая нестабильность. Термодеструкция поливинилхлорида протекает в температурном интервале 130–170°C, тогда как вязкотекучее состояние, при котором перерабатывается этот полимер, достигается при температуре > 200°C.²¹⁶ Поэтому переработку поливинилхлорида осуществляют только после его стабилизации. Процесс деструкции этого полимера довольно сложный и до конца пока еще не изучен, однако полагают, что основную роль в данном случае играют свободные радикалы.^{214, 215} Инициирование деструкции осуществляется радикалом $R^\cdot$, образовавшимся из примесей или непосредственно из полимера при нагревании.

В ходе деструкции исходный бесцветный поливинилхлорид приобретает сначала желтую, затем оранжевую, коричневую или черную окраску в зависимости от концентрации сопряженных двойных связей, которая, в свою очередь, определяется глубиной деструкции. Полагают,²¹⁴ что выделяющийся при этом HCl является катализатором процесса, и роль термостабилизаторов состоит в его связывании. Однако не следует исключать и иной механизм действия термостабилизаторов, а именно связывание и превращение в неактивные продукты радикалов $R^\cdot$ на начальной стадии иницирования. Очевидно, согласно этому механизму осуществляется термостабилизация поливинилхлорида в присутствии некоторых *N*-замещенных сульфенамидов. Так, например, сообщается²¹⁵ о высокой термостабилизирующей активности в отношении поливинилхлорида *N*-циклогексилтиазол-2- и бензотиазол-2-сульфенамидов.

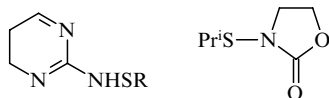


Для термостабилизации галогенированных бутилкаучуков предложено²¹⁵ использовать следующие сульфенамидные реагенты:



4. Сульфенамиды в качестве фармацевтических препаратов

Некоторые сульфенамиды являются потенциальными фармацевтическими препаратами. Так, например, отмечается,^{217,218} что сульфенамиды пиримидинового ряда относятся к антигеморрагическим средствам, которые ингибируют липоксигеназу и затрудняют миграцию лейкоцитов. Описан сульфенамид оксазолидинона, который проявляет такую же активность, обладая при этом и антиаггратационным действием.²¹⁹



R = Ph, Prⁱ

Обнаружена противоопухолевая активность 3-нитропиримидин-2-сульфенамида и его аналогов.

5. Сульфенамиды в качестве электролитических добавок

Установлено,²²⁰ что применение *N*-фенилтио-*N,N'*-бис(фенилсульфонил)бензолсульфинамида в качестве добавки в электролит для блестящего серебрения металлов улучшает качество покрытия. Использование этого электролита позволяет получать покрытия с мелкокристаллической структурой, отличающейся блеском и хорошим сцеплением с основой.

* * *

Из настоящего обзора видно, что применение сульфенамидов в тонком органическом синтезе базируется на особенностях их строения и реакционной способности, связанных с наличием двух активных реакционных центров (S и N) и с высокой лабильностью связи S—N. Достаточно легкое расщепление этой связи под действием как нуклеофильных, так и электрофильных реагентов и возможность ее гомолиза обуславливают использование сульфенамидов в качестве переносчиков сульфенильной группы в синтезах сульфидов, дисульфидов, эфиров сульфеновых кислот и других серосодержащих соединений, а также применение сульфенамидной функциональной группы в качестве защитной в синтезах пептидов и алкалоидов. Очень ценной в синтетическом отношении особенностью сульфенамидов является их склонность к генерированию различных высокорекреационноспособных интермедиатов, что широко используется для получения гетероциклических соединений и различных иминопроизводных серы. Не менее важным является практическое применение сульфенамидов в резиновой промышленности, в химии высокомолекулярных соединений, в сельском хозяйстве и др.

Представляется вероятным, что в ближайшие годы основными направлениями исследований в этой области тонкого органического синтеза станут поиск и разработка нетрадиционных методов синтеза сульфенамидов, таких, например, как хлорсульфениламидирование алкенов и алкинов, сульфениламидирование СН-кислот и др. Значительное развитие должны получить реакции с участием сульфенамидов, протекающие с генерацией различных высокорекреационноспособных интермедиатов, целенаправленное применение которых в тонком органическом синтезе приведет к появлению новых полифункциональных веществ, в том числе обладающих практически полезными свойствами.

Литература

1. A.Fontana, E.Scoffone. *Mech. React. Sulfur. Compd.*, **4**, 14 (1969)
2. Р.Э.Вегнер, И.К.Перконе, Г.И.Чипенс. В кн. *IX Междунар. симп. по химии органических соединений. (Тез. докл.)*. Зинатне, Рига, 1980. С.60
3. E.M.Gordon, M.A.Ondetti, J.Pluscek, C.M.Cimarusti, D.P.Bonner, R.B.Sykes. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6053 (1982)
4. B.P.Branchaud. *J. Org. Chem.*, **48**, 3538 (1983)
5. K.Hiroi, M.Nishida, A.Nakayama, K.Nakazawa. *Chem. Lett.*, 969 (1979)
6. *Химия органических соединений серы*. (Под ред. Л.И.Беленького). Химия, Москва, 1988
7. R.Sato, Y.Hoshi, M.Sasaki, M.Nakayama, T.Goto, M.Saito. *Chem. Express*, **3**, 355 (1988)
8. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **60**, 1645 (1991)
9. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **64**, 781 (1995)
10. B.T.Christensen, I.Thomson, A.Senning. *Sulfur Lett.*, **10**, 193 (1990)
11. A.Senning, A.Bouregghda, M.F.Abdel-Megeed, B.Jensen, B.Nielsen, A.K.Jensen. *Sulfur Lett.*, **13**, 187 (1991)
12. O.Ruel, J.B.Baudin, A.S.Julia. *Synth. Commun.*, **20**, 2151 (1990)
13. W.R.Bowman, D.N.Clark, J.R.Marmon. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 6441 (1991)
14. Y.C.Sutaria, P.B.Patel. *J. Inst. Chem. (India)*, **62**, 121 (1990)
15. C.V.Christov, T.V.Vasilev, C.M.Angelov. In *The XVth International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur. (Abstracts of Papers)*. University of Caen, Caen, 1992. P.142
16. C.V.Christov, I.J.Tackeva, T.V.Vasilev, M.C.Angelov. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **78**, 199 (1993)
17. D.H.R.Barton, H.R.Hease, C.A.O'Sullivan, M.M.Pechet. *J. Org. Chem.*, **56**, 6702 (1991)
18. Б.В.Куншенко, В.О.Омаров, Н.Н.Муратов, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **28**, 892 (1992)
19. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, Л.Б.Новикова. *Журн. орг. химии*, **29**, 1822 (1993)
20. И.В.Коваль, В.Н.Гончарук, Т.Г.Олейник. *Журн. орг. химии*, **29**, 2002 (1993)
21. И.В.Алабугин, В.К.Брель. В кн. *Материалы симпозиума по органической химии*. Наука, Санкт-Петербург, 1995. С.99
22. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **62**, 813 (1993)
23. К.А.Петров, Г.В.Руднев, В.Д.Сорокин. *Успехи химии*, **59**, 1431 (1990)
24. S.Oae, K.Shinhasse, J.H.Kim. *Chem. Lett.*, 1077 (1979)
25. F.A.Davis, W.A.R.Slegeir, S.Evans, A.Schwartz, D.L.Goff, R.Palmer. *J. Org. Chem.*, **38**, 2809 (1973)
26. F.A.Davis, A.T.Friedman, E.W.Kluger, E.B.Skibo, E.R.Fretz, A.P.Milicia, W.C.Le Masters. *J. Org. Chem.*, **42**, 967 (1977)
27. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **63**, 776 (1994)
28. Е.С.Левченко, Т.Н.Дубинина, С.В.Середа, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, И.Е.Болдескул. *Журн. орг. химии*, **23**, 86 (1987)
29. Е.С.Левченко, Т.Н.Дубинина, Л.В.Будник. *Журн. орг. химии*, **19**, 2158 (1983)
30. Пат. 10477 Европа; *Chem. Abstr.*, **93**, 220730y (1980)
31. Е.С.Левченко. *Укр. хим. журн.*, **55**, 929 (1989)
32. I.V.Koval. *Sulfur Rep.*, **14**, 149 (1993)
33. H.Ikehira, S.Tanimoto. *Synthesis*, 716 (1983)
34. L.Craigne, M.Raban. *Chem. Rev.*, **89**, 689 (1989)
35. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **16**, 633 (1980)
36. H.Bock, K.L.Kompa. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **332**, 238 (1964)
37. P.Kovacic, M.K.Lowery, K.W.Field. *Chem. Rev.*, **70**, 639 (1970)
38. E.Kühle. *Synthesis*, 617 (1971)
39. W.H.Mueller, P.E.Butler. *J. Org. Chem.*, **33**, 2111 (1968)
40. А.Г.Кутателадзе, О.В.Денисенко, Н.В.Зык, Н.С.Зефиоров. В кн. *XVIII Конф. по химии и технологии органических соединений серы (Тез. докл.)*. Казанский ун-т, Казань, 1992. С.177
41. G.Capozzi, L.Gori, S.Menichetti, C.Nativi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1923 (1992)
42. E.Busi, G.Capozzi, S.Menichetti, C.Nativi. *Synthesis*, 643 (1992)
43. E.Busi, G.Capozzi, S.Menichetti, C.Nativi, A.Rosi, G.Valle. *Tetrahedron*, **48**, 9023 (1992)

44. G.Capozzi, S.Menichetti, C.Nativi, A.Rosi. In *The XVth International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur. (Abstracts of Papers)*. University of Caen, Caen, 1992. P.31
45. G.Capozzi, S.Menichetti, C.Nativi, A.Rosi, R.W.G.Franck. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 4253 (1993)
46. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **59**, 1409 (1990)
47. R.S.Atkinson, B.D.Judkins, B.Patwardhan. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1490 (1979)
48. R.S.Atkinson, S.B.Awad. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 651 (1975)
49. R.S.Atkinson, S.B.Awad, J.M.Barlow, D.R.Russell. *J. Chem. Res.*, 331 (1978)
50. R.S.Atkinson, S.B.Awad. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 346 (1977)
51. T.Yamamoto, M.Kakimoto, T.Macjima, M.Okawara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1249 (1983)
52. W.Franck, P.K.Claus. *Monatsch. Chem.*, **121**, 539 (1990)
53. P.K.Claus, W.Silbernagel, W.Franck, W.Rieder. *Monatsch. Chem.*, **116**, 841 (1985)
54. A.R.Katritzky, I.Takahashi, C.M.Marson. *J. Org. Chem.*, **51**, 4914 (1986)
55. S.Oae, A.Tetsuo, N.Masachi, N.Furukawa. *Tetrahedron*, **30**, 947 (1974)
56. Н.П.Пелькис, Е.С.Левченко. *Журн. орг. химии*, **22**, 387 (1986)
57. Е.С.Левченко, Н.П.Пелькис. *Журн. орг. химии*, **20**, 672 (1984)
58. Т.Н.Дубинина, Е.С.Левченко. *Журн. орг. химии*, **15**, 743 (1979)
59. S.Toru, H.Tanaka, M.Ukida. *J. Org. Chem.*, **43**, 3223 (1978)
60. S.Toru, H.Tanaka, M.Ukida. *J. Org. Chem.*, **44**, 1554 (1979)
61. F.A.Davis, U.K.Nadir. *Org. Prep. Proced. Int.*, **11**, 33 (1979)
62. B.P.Branchaud. *J. Org. Chem.*, **48**, 3531 (1983)
63. I.Shibuya, K.Yonemoto, A.Oishi, M.Yasumoto, Y.Taguchi, T.Tsuchiya. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, **7**, 857 (1993)
64. A.Bouregghda, M.F.Abdel-Megeed, A.G.A.B.Chattas, B.Jensen, A.Senning. *Sulfur Lett.*, **5**, 159 (1987)
65. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **15**, 1004 (1979)
66. J.-L.Zhang, X.-B.Ma. In *The International Conference of Phosphorus Chemistry (Abstracts of Reports)*. V.I. Zinatne, Tallin, 1989. P.1
67. Н.С.Зефиров, Н.В.Зык, А.Г.Кутателадзе, Е.С.Игнатенко, О.В.Денисенко. В кн. *V Всесоюз. симп. по органическому синтезу. (Тез. докл.)*. Наука, Москва, 1988. С.51
68. K.Boustany, J.P.V.Kool. *Tetrahedron Lett.*, 4983 (1970)
69. F.A.Davis, P.A.Mancinelli. *J. Org. Chem.*, **42**, 398 (1977)
70. T.Mishida, M.Mizuhara, H.Sayo. *Chem. Pharm. Bull.*, **39**, 1857 (1991)
71. В.А.Игнатов, Р.А.Акшурина, П.А.Пирогов, Р.С.Байракова. *Журн. общ. химии*, **51**, 609 (1981)
72. T.Morimoto, Y.Nezu, K.Achiwa, M.Sekiya. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1584 (1985)
73. J.Almog, D.H.R.Barton, P.D.Magnus, R.K.Norris. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 853 (1974)
74. A.Haas, J.Hahne. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **490**, 230 (1982)
75. Б.Г.Болдырев, Т.К.Билозор. *Журн. орг. химии*, **22**, 458 (1986)
76. R.F.Bayfield, E.R.Cole. *Phosphorus Sulfur*, **1**, 19 (1976)
77. P.Molina, A.Arques, L.Cartagena, M.V.Valcarcel. *Synth. Commun.*, **15**, 643 (1985)
78. Пат. 3985743 США; *Chem. Abstr.*, **86**, 30837w (1977)
79. S.Z.Vatsadze, N.S.Zefirov, N.V.Zyk, A.G.Kutateladze. In *The XVth International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (Abstracts of Reports)*. Gordon and Breach, Merseburg, 1994. P.333
80. A.L.Schwan, M.D.Refvik. In *The XVIth International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (Abstracts of Reports)*. Gordon and Breach, Merseburg, 1994. P.327
81. И.Н.Жмурова, А.П.Мартынюк, А.В.Кирсанов. *Журн. общ. химии*, **37**, 1879 (1967)
82. T.Kumamoto, S.Kabayashi, T.Mukaiyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 866 (1972)
83. T.Mukaiyama, K.Hoso'i, S.Inokuma, T.Kumamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2453 (1971)
84. R.A.Abramovitch, J.Pilski. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 704 (1981)
85. M.C.Caserio, J.K.Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3231 (1982)
86. P.Brownbridge. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3579 (1984)
87. L.Benati, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2039 (1984)
88. D.H.R.Barton, M.R.Britten-Kelly, D.Ferreira. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1682 (1978)
89. В.Д.Сорокин, И.Г.Плохих, М.Ю.Берлин, Ю.К.Гришин, К.А.Потехин, А.С.Козьмин, Н.С.Зефиров. *Докл. АН*, **332**, 730 (1993)
90. В.Д.Сорокин, И.Г.Плохих, М.Ю.Берлин, К.А.Потехин, А.С.Козьмин, Ю.Т.Стручков, Н.С.Зефиров. *Докл. АН*, **333**, 734 (1993)
91. N.A.Smith, N.S.Zefirov, I.V.Bodrikov, N.Z.Krimer. *Acc. Chem. Res.*, **12**, 282 (1979)
92. W.M.Grizzmadia, G.M.Schmid, P.G.Merey. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1019 (1977)
93. L.Benati, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1105 (1989)
94. L.Benati, D.Casarini, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1113 (1989)
95. L.Benati, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *Gazz. Chim. Ital.*, **121**, 387 (1991)
96. Н.С.Зефиров, Н.В.Зык, А.Г.Кутателадзе, С.И.Колбасенко, Ю.А.Лапин. *Журн. орг. химии*, **22**, 214 (1986)
97. Н.С.Зефиров, Н.В.Зык, А.Г.Кутателадзе, Ю.А.Лапин, А.О.Чижов. *Журн. орг. химии*, **22**, 2462 (1986)
98. Н.С.Зефиров, Н.В.Зык, А.Г.Кутателадзе, Ю.А.Лапин, А.О.Чижов. *Журн. орг. химии*, **23**, 392 (1987)
99. Н.С.Зефиров, Н.В.Зык, А.Г.Кутателадзе, Б.И.Уграк, Ю.Т.Стручков, К.А.Потехин, А.В.Малеев. *Докл. АН СССР*, **301**, 1385 (1988)
100. Н.С.Зефиров, Н.В.Зык, А.Г.Кутателадзе, Е.К.Бутина, С.З.Вацадзе. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2870 (1989)
101. Н.С.Зефиров, Н.В.Зык, А.Г.Кутателадзе, Е.К.Бутина. *Журн. орг. химии*, **26**, 671 (1990)
102. Н.С.Зефиров, Н.В.Зык, А.Г.Кутателадзе, Е.С.Игнатенко. *Журн. орг. химии*, **26**, 670 (1990)
103. M.Novi, G.Petrillo, J.Pinson. *J. Org. Chem.*, **58**, 2670 (1993)
104. В кн. *Общая органическая химия. Т.5.* (Под ред. Д.Бартона, У.Д.Оллиса). Химия, Москва, 1983
105. J.Goerdeler, A.Holat. *Angew. Chem.*, **71**, 775 (1959)
106. D.H.R.Barton, I.A.Blair, P.D.Magnus, R.K.Norris. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1031 (1973)
107. F.A.Davis, E.R.Freetz, C.J.Horner. *J. Org. Chem.*, **38**, 690 (1973)
108. H.Sayo, Y.Yamada, T.Michida. *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 4530 (1983)
109. L.Benati, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1739 (1986)
110. М.М.Кремлев, И.В.Коваль. *Журн. орг. химии*, **6**, 1457 (1970)
111. M.Mizuta, T.Katada, E.Itoh, S.Kato, S.Miyagawa. *Synthesis*, 721 (1980)
112. D.V.Armitage, M.J.Clark, C.C.Tso. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 680 (1972)
113. I.K.Kim, Y.Souma, N.Bentow, M.C.Casserio. *J. Org. Chem.*, **54**, 1714 (1989)
114. D.H.R.Barton, G.Page, D.A.Widdowson. *Chem. Commun.*, 1466 (1970)
115. R.D.Allan, D.H.R.Barton, M.Girijavallabhan, P.G.Sammes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1456 (1974)
116. Е.С.Левченко, Н.П.Пелькис, В.Н.Калинин, А.А.Дужак. *Журн. орг. химии*, **18**, 1191 (1982)
117. Е.С.Левченко, Н.П.Пелькис, В.Н.Калинин. *Журн. орг. химии*, **18**, 1197 (1982)
118. S.Torii, N.Sayo, H.Tanaka. *Chem. Lett.*, 695 (1980)
119. К.А.Петров, Н.К.Близнюк, В.А.Савостенко. *Журн. общ. химии*, **31**, 1361 (1961)
120. В.А.Альфонсов, А.Г.Трусенев, Э.С.Батыева, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2146 (1990)
121. Д.Бартон. В кн. *Защитные группы в органической химии*. Мир, Москва, 1976. С.51
122. D.N.Harpp, B.A.Orving. *Tetrahedron Lett.*, 2691 (1970)
123. Э.А.Парфенов, В.А.Фомин. *Журн. общ. химии*, **51**, 1144 (1981)
124. Э.А.Парфенов, В.А.Фомин. *Журн. общ. химии*, **51**, 1129 (1981)
125. F.A.Davis, R.P.Johnson. *J. Org. Chem.*, **37**, 859 (1972)
126. F.A.Davis, R.B.Wetzel, T.J.Devon, J.E.Stackhouse. *J. Org. Chem.*, **36**, 799 (1971)

127. P.Ainpour, N.E.Heimer. *J. Org. Chem.*, **43**, 2061 (1978)
128. R.Sato, K.Aruga, Y.Takikana, I.Takizawa, S.Oae. *Phosphorus Sulfur*, **5**, 245 (1978)
129. L.Grossi, C.P.Montevicchi. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 5621 (1991)
130. M.Makosza, M.Biatecki. *J. Org. Chem.*, **57**, 4784 (1992)
131. Y.Morimoto, T.Yokogama, Y.Higuchi, T.Ohnishi, Y.Miura, N.Yasuoka. *Chem. Express*, **6**, 387 (1991)
132. Y.Morimoto, S.Sugiyama, Y.Higuchi, A.Tanaka, Y.Miura, N.Yasuoka. *Chem. Express*, **6**, 391 (1991)
133. R.S.Atkinson, B.D.Judkins. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 833 (1979)
134. R.S.Atkinson, B.D.Judkins. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2615 (1981)
135. R.S.Atkinson, B.D.Judkins, N.Khan. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2491 (1982)
136. J.Boivin, E.Fouquet, S.Z.Zard. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3545 (1990)
137. R.M.Bryce, C.P.Taylor. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 3835 (1989)
138. G.Capozzi, S.Menichetti, C.Nativi. In *Collect. Lect. XVIth International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur*. Gordon and Breach, Merseburg, 1994. P.359
139. J.B.Baudin, S.A.Julia, O.Ruel. *Tetrahedron*, **43**, 881 (1987)
140. J.B.Baudin, M.Bekhazi, S.A.Julia, O.Ruel, R.L.P.de Jong, L.Brandsma. *Synthesis*, 956 (1985)
141. J.C.Grivas. *J. Org. Chem.*, **40**, 2029 (1975)
142. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, М.М.Кремлев, Р.П.Науменко. *Журн. орг. химии*, **22**, 1178 (1986)
143. W.T.Yung, P.M.Sammes. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5935 (1990)
144. G.Capozzi, L.Gori, S.Menichetti. *Tetrahedron*, **47**, 7185 (1991)
145. A.Senning, P.Kelly. *Acta Chem. Scand.*, **21**, 1871 (1967)
146. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, М.М.Кремлев, Н.Р.Молчанова. *Журн. орг. химии*, **17**, 533 (1981)
147. K.T.Potts, R.Armbruster. *J. Org. Chem.*, **35**, 1965 (1970)
148. K.T.Potts, R.Armbruster. *J. Org. Chem.*, **36**, 1846 (1971)
149. J.A.Mitchell, D.H.Reid. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 490 (1982)
150. J.Goerdeler, K.Doerk. *Chem. Ber.*, **95**, 389 (1962)
151. J.Goerdeler, B.Wedekind. *Chem. Ber.*, **95**, 147 (1962)
152. J.Goerdeler, K.Doerk. *Chem. Ber.*, **95**, 154 (1962)
153. J.Goerdeler, W.Roose. *Chem. Ber.*, **95**, 394 (1962)
154. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, И.С.Панченко, Н.Р.Молчанова. *Журн. орг. химии*, **22**, 1712 (1986)
155. J.Goerdeler, B.Redies. *Chem. Ber.*, **92**, 1 (1959)
156. K.Akutagawa, N.Furukawa, S.Oae. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 518 (1984)
157. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **17**, 2174 (1981)
158. М.М.Кремлев, А.И.Тарасенко, И.В.Коваль, В.В.Рябенко. *Журн. орг. химии*, **10**, 2320 (1974)
159. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **14**, 111 (1978)
160. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, А.И.Тарасенко, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **21**, 2578 (1985)
161. Е.С.Левченко, И.Н.Берзин. *Журн. орг. химии*, **6**, 2273 (1970)
162. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **15**, 2319 (1979)
163. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **17**, 565 (1981)
164. И.В.Коваль, В.Д.Зинухов. *Журн. орг. химии*, **24**, 1784 (1988)
165. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, М.Ю.Тимошин. *Журн. орг. химии*, **30**, 726 (1994)
166. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, М.Ю.Тимошин. *Журн. орг. химии*, **30**, 389 (1994)
167. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **26**, 678 (1990)
168. M.Naake, H.Benack. *Synthesis*, 308 (1976)
169. Л.Н.Марковский, Т.Н.Дубинина, Е.С.Левченко, С.В.Пеньковский. *Журн. орг. химии*, **12**, 1049 (1976)
170. Ю.Г.Шермолович, В.С.Таланов, Г.Н.Доленко, Л.Н.Марковский. *Журн. орг. химии*, **16**, 964 (1980)
171. Ю.Г.Шермолович, В.С.Таланов, В.В.Пирожено, Л.Н.Марковский. *Журн. орг. химии*, **18**, 2539 (1982)
172. A.Naas, R.Walz. *Chem. Ber.*, **118**, 3248 (1985)
173. И.В.Коваль, А.Ю.Романенко. *Журн. орг. химии*, **24**, 457 (1988)
174. И.В.Коваль. *Журн. орг. химии*, **24**, 665 (1988)
175. И.В.Коваль, Л.Б.Новикова, Т.Г.Олейник. *Журн. орг. химии*, **28**, 1718 (1992)
176. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, Л.Б.Новикова. *Укр. хим. журн.*, **59**, 1082 (1993)
177. И.В.Коваль. В кн. *Материалы симпозиума по органической химии*. Наука, Санкт-Петербург, 1995. С.50
178. H.C.Buchholt, A.Senning. *Acta Chem. Scand.*, **24**, 1279 (1969)
179. R.Mayer, D.Decker. *Z. Chem.*, **28**, 361 (1988)
180. R.Mayer, D.Decker, S.Bleich, C.Domschke. *J. Prakt. Chem.*, **329**, 81 (1987)
181. J.Glander, A.Gollock. *J. Fluorine Chem.*, **5**, 83 (1975)
182. R.S.Glass, R.J.Swedo. *Synthesis*, 798 (1977)
183. F.A.Davis, A.J.Friedman, U.K.Nadir. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2844 (1978)
184. R.D.Larsen, F.E.Roberts. *Synth. Commun.*, **18**, 809 (1986)
185. M.Naake, H.Gebbing, H.Benack. *Synthesis*, 97 (1979)
186. K.Okuma, T.Dorkawa, H.Ohta, M.Kobayashi, F.D.R.Shuno. *Fukuoka Daigaku Rigaku Shuno*, **12**, 105 (1982); *Chem. Abstr.*, **98**, 197702h (1983)
187. Пат. 255886 Швейцария; *Chem. Abstr.*, **48**, 7633d (1944)
188. E.Riesz. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1449 (1966)
189. C.Hennart. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4395 (1967)
190. Н.Н.Мельников. *Химия пестицидов*. Химия, Москва, 1968
191. Н.Н.Мельников, К.В.Новожилов, Т.Н.Пылова. *Химические средства защиты растений*. Химия, Москва, 1980
192. Л.М.Ягупольский. *Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями*. Научная думка, Киев, 1988
193. Пат. 4323580 США; *Chem. Abstr.*, **97**, 5979p (1982)
194. Пат. 12036 Европа; *Chem. Abstr.*, **93**, 239032u (1980)
195. Пат. 60464 А1 Европа; *Chem. Abstr.*, **98**, 143640r (1983)
196. Пат. 4341772 А США; *Chem. Abstr.*, **98**, 16845p (1983)
197. Пат. 4302451 А США; *Chem. Abstr.*, **96**, 99434m (1982)
198. Пат. 55442 А2 Европа; *Chem. Abstr.*, **97**, 215593 (1982)
199. Пат. 55429 А1 Европа; *Chem. Abstr.*, **97**, 162622 (1982)
200. Пат. 3314383 А1 Германия; *Chem. Abstr.*, **100**, 68028d (1984)
201. В.К.Промоненков, К.И.Кобраков, М.А.Швехгеймер, В.А.Руденко, М.В.Шатанская, Л.Я.Лейтис. В кн. *Актуальные направления исследования и применения химических средств защиты растений*. (Под ред. М.И.Кабачника). Наука, Москва, 1990. С.327
202. И.В.Коваль, В.А.Мартюшенко. *Вопросы химии и хим. технологии*, **96**, 60 (1991)
203. Н.П.Пелькис, Ю.В.Карабанов, В.П.Борисенко, Е.С.Левченко. *Физиологически активные вещества*, **16**, 47 (1984)
204. Г.Н.Шальгина, Г.Ф.Шальгин, З.Н.Нудельман. В кн. *Справочник резинщика*. Химия, Москва, 1971. С.277
205. Г.А.Блох. В кн. *Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров*. Химия, Ленинград, 1973
206. R.W.Layer. *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 274 (1986)
207. R.N.Datta, D.K.Basu. *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 27 (1986)
208. В.И.Колесник, М.М.Кремлев, И.В.Коваль, Ю.Б.Марьяскин. *Вопросы химии и хим. технологии*, **26**, 79 (1971)
209. А.с. 384823 СССР; *Бюл. изобрет.*, (25), 81 (1973)
210. Пат. 2824630 Германия; *Chem. Abstr.*, **92**, 95141h (1980)
211. Пат. 2551504 Германия; *Chem. Abstr.*, **87**, 86217g (1977)
212. R.Anand, D.S.Blackley, K.S.Lee. *Plast. Rubber. Mater. Appl.*, **4**, 8 (1979)
213. Пат. 27622 Европа; *Chem. Abstr.*, **95**, 132359v (1981)
214. В.Р.Говарикер, Н.В.Висванатхан, Дж.Шридар. В кн. *Полимеры*. Наука, Москва, 1990. С.230
215. И.Фойт. В кн. *Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла*. Химия, Ленинград, 1972
216. *Технология пластических масс*. (Под ред. В.В.Коршака). Химия, Москва, 1985
217. Пат. 3118126 Германия; *Chem. Abstr.*, **98**, 143447k (1983)
218. Пат. 3118127 Германия; *Chem. Abstr.*, **98**, 143446j (1983)
219. Пат. 64657 А1 Европа; *Chem. Abstr.*, **98**, 143405v (1983)
220. А.с. 295824 СССР; *Бюл. изобрет.*, (8), 78 (1971)

SYNTHESIS AND APPLICATION OF THE SULPHENAMIDES

I.V.Koval

Ukrainian Chemical-Technology University

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

The results of studies on the application of sulfenamides in organic synthesis are systematised and generalised. The fields of the practical use of sulfenamides are considered.

Bibliography — 220 references.

Received 15th August 1995