

Методы синтеза винилсульфидов

Н.В.Зык, Е.К.Белоглазкина, М.А.Белова, Н.С.Дубинина

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0290

Рассмотрены и обобщены данные по методам синтеза винилсульфидов. Наибольшее внимание уделено методам, основанным на электрофильном сульфенилировании непредельных соединений.

Библиография — 173 ссылки.

Оглавление

I. Введение	864
II. Электрофильное сульфенилирование непредельных соединений	864
III. Получение α -галогенвинилсульфидов в результате электрофильного гидрогалогенирования алкинилсульфидов	874
IV. Методы синтеза винилсульфидов, основанные на нуклеофильных процессах	875
V. Методы синтеза винилсульфидов, основанные на радикальном присоединении тиолов	877
VI. Другие методы синтеза α,β -непредельных сульфидов	878
VII. Заключение	880

I. Введение

Винилсульфиды играют значительную роль в синтетической органической химии. Они широко используются в качестве синтетических эквивалентов енолят-ионов¹ и ацил-анионов.² Кроме того, винилсульфиды являются важными промежуточными соединениями в синтезе оксетанов,³ спироциклических систем⁴ и других органических соединений.^{5–10} Винилсульфиды представляют интерес и как потенциальные пестицидные и бактерицидные препараты.^{11,12}

В литературе описано множество различных методов синтеза винилсульфидов, среди которых можно выделить три основные группы: 1) электрофильное сульфенилирование непредельных соединений; 2) нуклеофильное присоединение группы RS и нуклеофильное замещение у ненасыщенного атома углерода; 3) синтез через радикальные интермедиаты. Из других методов получения винилсульфидов, представленных небольшим числом примеров, следует отметить присоединение галогеноводородов к алкинилсульфидам, элиминирование различных фрагментов из серосодержащих

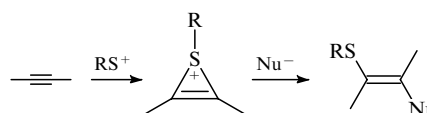
соединений, восстановление сульфоксидов, реакцию Виттига–Хорнера с использованием арилтиозамещенных фосфонатов, а также реакцию Петерсона.

Отдельные примеры синтеза винилсульфидов можно найти в обзорных работах, посвященных синтезу сульфидов,¹³ применению сульфенилхлоридов в органическом синтезе¹⁴ и катализируемому металлами образованию связей C–S.¹⁵ Недавно был опубликован обзор по получению фторсодержащих алкил(арил)винилсульфидов.¹⁶ Вместе с тем обзоров по методам синтеза винилсульфидов, насколько нам известно, нет. Настоящий обзор призван восполнить этот пробел. В нем собраны и проанализированы данные о методах синтеза винилсульфидов, опубликованные за последние 15–20 лет. Мы сочли полезным также привести некоторые методы, разработанные значительно раньше, но широко применяемые в синтетической практике до сих пор.

II. Электрофильное сульфенилирование непредельных соединений

1. Электрофильное сульфенилирование алкинов

Наиболее часто применяемым методом синтеза винилсульфидов является электрофильное присоединение производных двухвалентной серы к алкинам.



Присоединение дихлорида серы к олефиновым и ацетиленовым системам было изучено достаточно подробно еще в 1970-е годы.^{17–21} Олефины^{18–21} взаимодействуют с SCl_2 с образованием хлоралкансульфенилхлоридов, которые реагируют со второй молекулой олефина, давая сульфиды. Можно было предположить, что реакция ацетиленов с SCl_2

Н.В.Зык. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией биологически активных органических соединений Химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–4652, e-mail: zyk@org.chem.msu.ru

Е.К.Белоглазкина. Кандидат химических наук, доцент той же лаборатории. Телефон: (095)939–2292, e-mail: bel@org.chem.msu.ru

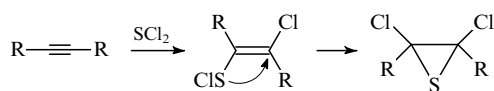
М.А.Белова. Кандидат химических наук, младший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)939–2292, e-mail: sma@org.chem.msu.ru

Н.С.Дубинина. Аспирантка Химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–2292.

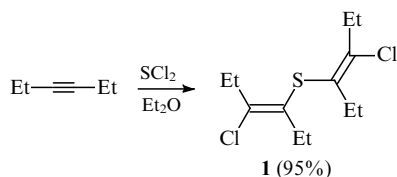
Область научных интересов авторов: тонкий органический синтез, реакции электрофильного присоединения, изучение механизмов реакций, координационная химия.

Дата поступления 6 ноября 2002 г.

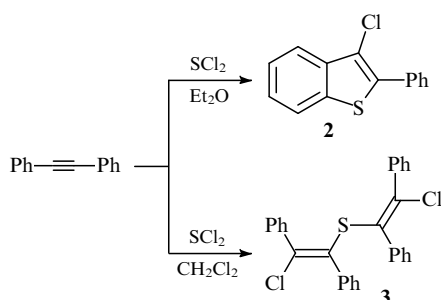
будет протекать иначе и заканчиваться образованием тиранов — продуктов присоединения сульфенилхлоридной группы первоначально образовавшегося алкенсульфенилхлорида к двойной связи.



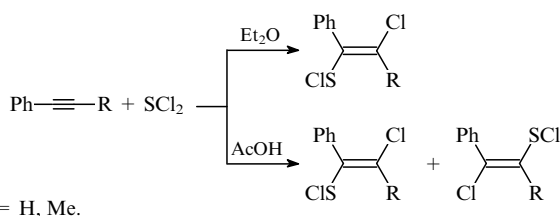
Однако оказалось, что SCl_2 реагирует с гекс-3-ином в абсолютном эфире так же, как с алкенами, давая дивинилсульфид **1**. Последний получается в результате сульфенилирования алкина образовавшимся на первой стадии алкенсульфенилхлоридом.¹⁷



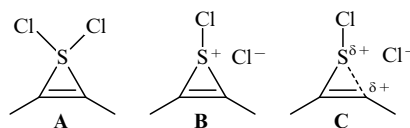
В то же время реакция дифенилацетилена с дихлоридом серы в Et_2O приводит к 2-фенил-3-хлорбензотиофену (**2**), структура которого установлена на основании спектральных данных и подтверждена его превращением в известный 2-фенилбензотиофен, хотя в хлористом метиле с высоким выходом образуется дивинилсульфид **3**.¹⁷



В работе¹⁷ были изучены также стерео- и региоселективность присоединения дихлорида серы к фенилацетилену. Найдено, что при взаимодействии эквимольных количеств фенилацетилена и дихлорида серы в Et_2O образуется антимарковниковский аддукт с *транс*-конфигурацией заместителей, в то время как в уксусной кислоте получается смесь марковниковского и антимарковниковского продуктов. Аналогично реагирует с SCl_2 1-фенилпропин.



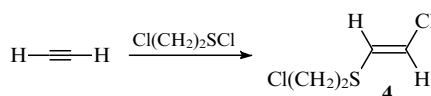
Поскольку в сильно полярных растворителях, например в уксусной кислоте, присоединение предпочтительно происходит по правилу Марковникова, а в менее полярных, таких как этилацетат, получают предпочтительно антимарковниковские аддукты, авторы предположили, что в зависимости от ион-стабилизирующих характеристик растворителя реакция будет идти через образование одного из трех интермедиатов **A–C**.



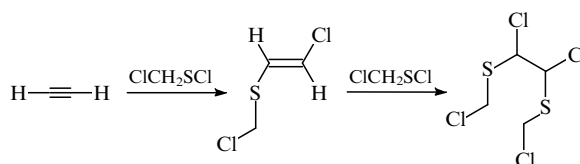
С влиянием растворителя успешно конкурируют стерические факторы.

Сульфенилхлориды — одни из немногих производных сульфеновой кислоты, которые способны без дополнительной активации присоединяться к кратным связям.

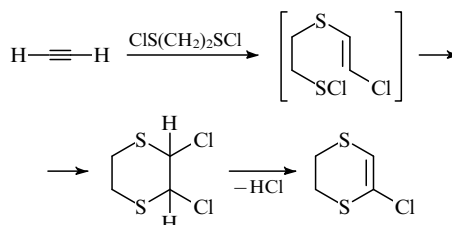
Первая работа, посвященная сульфенилированию ацетилена, была опубликована еще в 1946 г. в рамках поиска методов синтеза иприта и его аналогов.²² Авторы исследовали присоединение 2-хлорэтансульфенилхлорида к ацетилену. Полученный моноаддукт **4**, по мнению авторов, имел *транс*-конфигурацию.



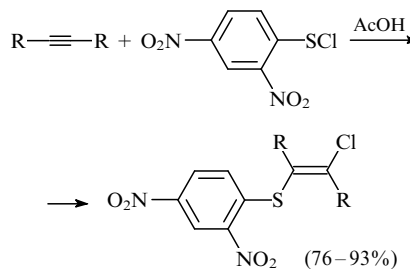
Позже было показано,²³ что при взаимодействии ацетилена с хлорметансульфенилхлоридом может образоваться продукт присоединения двух молекул сульфенилхлорида к одной молекуле ацетилена.



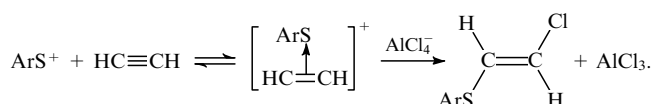
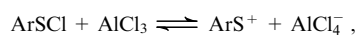
Реакция ацетилена с этан-1,2-дисульфенилхлоридом легла в основу синтеза серосодержащих гетероциклических соединений.²⁴



Найдено, что взаимодействие 2,4-динитробензолсульфенилхлорида с симметричными ацетиленами в ледяной уксусной кислоте приводит исключительно к продуктам *транс*-присоединения.²⁴

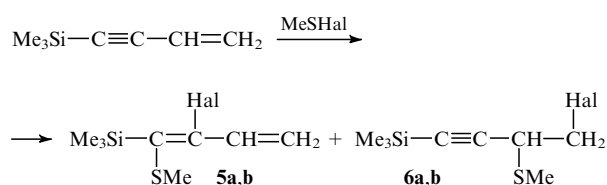


Авторы работы²⁵ установили, что сульфенилхлорид реагирует с ацетиленом в дихлорэтане только в присутствии каталитических количеств AlCl_3 , и предложили следующий механизм реакции:



В то же время в случае высших гомологов ацетилена — бут-2-ина, гекс-3-ина и дифенилацетилена — присутствие хлористого алюминия необязательно.

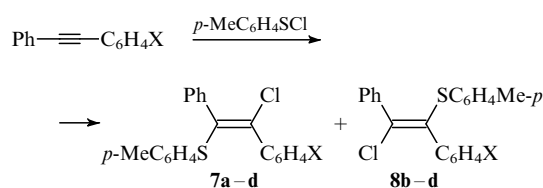
Как и следовало ожидать, электроноакцепторные группы дезактивируют тройную связь по отношению к электрофильным реагентам, а электронодонорные — активируют. Так, ацетилендикарбоновая кислота не реагирует с сульфенилхлоридом,²⁵ хотя метиловый эфир пропиоловой кислоты при нагревании присоединяет метан-, бензол- и *para*-замещенные аренсульфенилхлориды.²⁶ Метансульфенилхлорид присоединяется к алкилтиовинилацетиленам только по тройной связи.²⁷ На соотношение аддуктов 1-триметилсилилбут-3-ен-1-ина с метансульфенилгалогенидами (**5a**: **6a** и **5b**: **6b**) влияет природа атома галогена в сульфенилирующем агенте.²⁸



Hal = Cl (**5a**, 90%; **6a**, 10%), Br (**5b**, 75%; **6b**, 25%).

Функциональные производные триметилсилилвинилацетиленов $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CRX}$ (X = CN, COMe, CO₂Et; R = H, Me) реагируют с метансульфенилхлоридом по тройной связи.²⁹ Реакции метан-, этан- и *n*-толуолсульфенилхлоридов с нитроенинами и их функциональными производными также протекают исключительно по тройной связи.³⁰

Исследовано влияние различных заместителей в бензольном кольце диарилацетиленов на селективность реакции присоединения к ним сульфенилхлоридов.³¹ Взаимодействие *n*-толуолсульфенилхлорида с дифенилацетиленом в хлороформе дает с количественным выходом моноаддукт **7a**. Аналогично идет реакция с *n*-метоксизамещенным дифенилацетиленом. Единственным продуктом реакции является соединение **7b** (изомер **8b** не был обнаружен[†]).



X = H (**a**), 4-MeO (**b**), 3-Cl (**c**), 4-Cl (**d**).

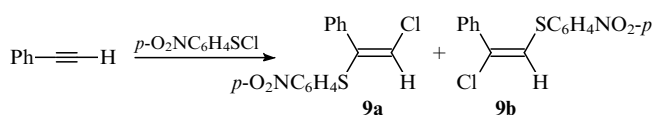
В то же время при взаимодействии этого сульфенилирующего агента с хлорзамещенными дифенилацетиленами образуются оба изомера: при X = 3-Cl соотношение **7c**: **8c** = 1:4, а при X = 4-Cl соотношение **7d**: **8d** = 3:2. Таким образом, результат электрофильного присоединения сульфенилхлори-

дов к замещенным дифенилацетиленам определяется полярными эффектами заместителей.

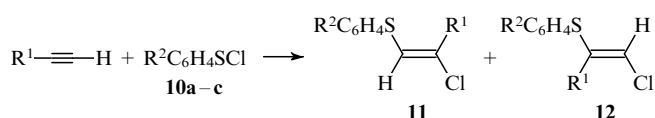
Скорость присоединения сульфенилгалогенидов к ацетиленам и строение продуктов реакции зависят не только от природы заместителей в ацетиленовом субстрате, но и от природы заместителей в исходном сульфенилгалогениде. Так, скорость присоединения *para*-замещенных аренсульфенилхлоридов к ацетилену уменьшается в ряду OMe > Me > H > Cl > NO₂. Метильная группа и атом хлора в *ortho*-положении мало влияют на скорость реакции, тогда как наличие в этом положении нитрогруппы приводит к уменьшению скорости в 2000–3000 раз.³²

При исследовании кинетики присоединения 2,4-динитробензолсульфенилхлорида к гекс-3-ину и фенилацетилену в уксусной кислоте было установлено, что обе реакции имеют общий второй порядок и первый — по каждому реагенту, причем продуктами реакций являются исключительно *trans*-изомеры. В случае фенилацетилена образуется только продукт присоединения по правилу Марковникова.³³

Изучено влияние растворителей на соотношение продуктов присоединения сульфенилхлоридов к ацетиленам по и против правила Марковникова.^{25, 33, 34} В частности, показано, что реакция *n*-нитробензолсульфенилхлорида с фенилацетиленом в этилацетате дает преимущественно антимарковниковский аддукт **9a**, в то время как в уксусной кислоте получается в основном аддукт **9b**.³⁴



В табл. 1 представлены данные о соотношении продуктов взаимодействия аренсульфенилхлоридов **10a–c** с фенилацетиленом и бут-1-ином в различных растворителях.³⁵



R¹ = Et, Ph; R² = 4-Me (**a**), 4-NO₂ (**b**), 2-NO₂ (**c**).

Таблица 1. Выходы аддуктов **11** и **12** при сульфенилировании бут-1-ина и фенилацетилена.³⁵

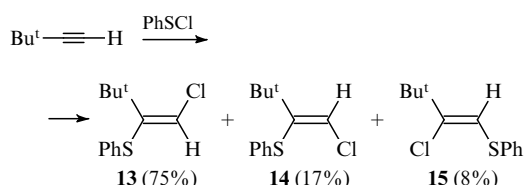
R ¹	R ²	Растворитель	Выход, %	
			11	12
Ph	4-Me	EtOAc	100	0
	4-Me	CHCl ₃	65	35
	4-Me	AcOH	29	71
	4-NO ₂	EtOAc	85	15
	4-NO ₂	CHCl ₃	65	35
	4-NO ₂	AcOH	20	80
	4-NO ₂	MeCN	67	33
	2-NO ₂	EtOAc	57	43
	2-NO ₂	CHCl ₃	45	55
Et	2-NO ₂	AcOH	11	89
	4-NO ₂	EtOAc	100	0
	4-NO ₂	AcOH	100	0
	2-NO ₂	EtOAc	80	20
	2-NO ₂	CHCl ₃	67	33
	2-NO ₂	AcOH	58	42

[†] Следует отметить, что полностью исключить образование аддукта **8b** в этой реакции нельзя. Возможно, он присутствует в незначительных количествах (< 5%).

Все полученные аддукты — продукты *транс*-присоединения. Предложена схема реакции,³⁶ согласно которой на первой стадии образуется комплекс хлорид-иона с тириениевым катионом. Дальнейшие превращения этого ионного комплекса зависят от природы растворителя и структуры катиона; именно они определяют количественное соотношение продуктов. Так, в тесной ионной паре внутреннее превращение ведет к антимарковниковскому аддукту, а диссоциация на хлорид-ион и органический катион — к продукту присоединения по правилу Марковникова.

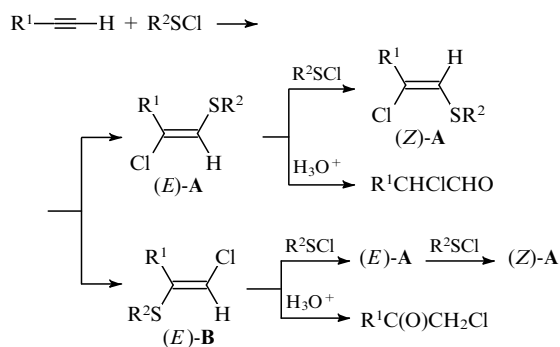
Добавление в реакцию смесь каталитических количеств трифторуксусной и соляной кислот по-разному влияет на строение и соотношение продуктов реакции *n*-нитробензолсульфенилхлорида с фенилацетиленом в этилацетате.³⁵ В присутствии соляной кислоты не только изменяется соотношение марковниковского и антимарковниковского *транс*-изомеров, но и наблюдается образование *цис*-изомеров. Авторам работы³⁷ удалось доказать, что *цис*-изомеры получают вследствие изомеризации первоначальных *транс*-аддуктов. Следует отметить, что на ход реакции бут-1-ина с *n*-нитробензолсульфенилхлоридом и на соотношение образующихся изомеров природа кислоты не оказывает влияния.

Образование *цис*-изомеров при хлорсульфенилировании некоторых алкинов наблюдали и ранее.³⁸ Продукты *цис*-присоединения бензолсульфенилхлорида к *трет*-бутилацетилену были получены также в работе³⁹.



Авторам удалось установить, что соединения **13** и **14** при нагревании или УФ-облучении в бензоле могут превращаться в термодинамически более стабильный изомер **15**.

Позднее было показано,^{40,41} что реакция сульфенилхлоридов с алкинами протекает *транс*-стереоспецифично с образованием смеси марковниковского (аддукт (*E*)-**A**) и антимарковниковского (аддукт (*E*)-**B**) продуктов, которые в присутствии избытка сульфенилхлорида или каталитических количеств трифторуксусной кислоты превращаются в марковниковские *цис*-изомеры (*Z*)-**A**.

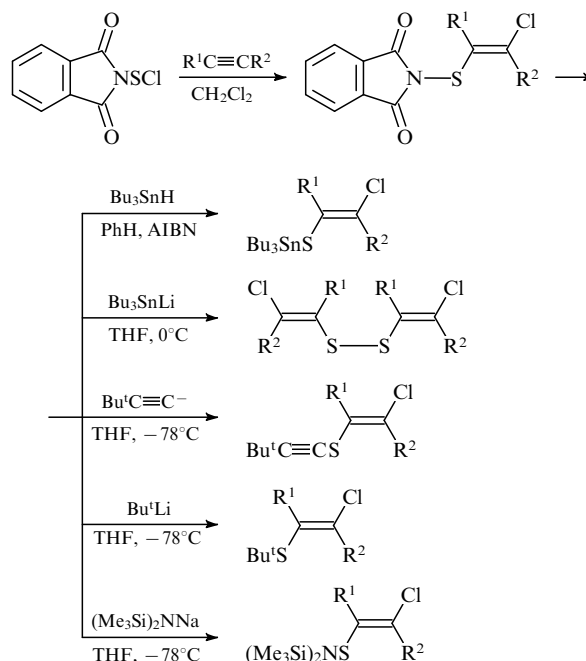


R¹ = Prⁱ, Buⁿ, Bu^t, Ph; R² = Me, C₆H₄Me-*p*, C₆H₄Cl-*p*.

Показана принципиальная возможность получения альдегидов и кетонов из синтезированных β-хлорвинилсульфидов в условиях кислотного гидролиза.^{40,41}

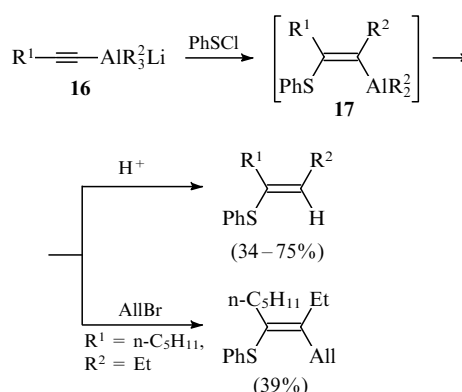
Предложен⁴² метод электрофильного сульфенилирования алкинов фталимидосульфенилхлоридом, который может рассматриваться как синтетический предшественник про-

изводных сульфеновой кислоты. Нуклеофильное замещение фталимидной группы у атома серы позволяет получать ранее недоступные винилсульфиды и винилсульфенамиды. Показано,¹¹ что некоторые из них проявляют пестицидную и бактерицидную активность.



R¹ = R² = Me, Ph; R¹ = Buⁿ, R² = H; R¹ = Ph, R² = H; AIBN — азобисизобутиронитрил.

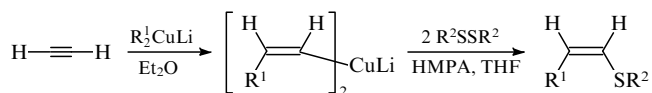
Еще один удобный синтетический подход к получению винилсульфидов описан в работе⁴³. В качестве исходных субстратов авторы использовали комплексы **16**, образующиеся в результате реакции ацетиленидов лития с триалкилалюминием. При взаимодействии этих комплексов с бензолсульфенилхлоридом получают интермедиаты **17**, которые при гидролизе или обработке аллилгалогенидами дают винилсульфиды.



R¹ = n-C₅H₁₁; R² = Me, Et, Buⁱ, n-C₈H₁₇; R¹ = n-C₁₀H₂₁, R² = Et.

К недостаткам этой реакции следует отнести образование побочных продуктов, таких как R¹C≡CR², R¹C≡CSPH, PhSSPH и PhSR².

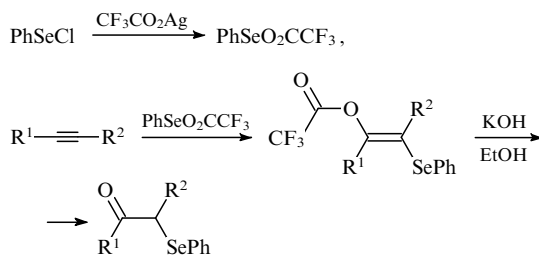
Винилсульфиды могут быть также получены при взаимодействии ацетилена с алкиллитийкупратами.⁴⁴



$\text{R}^1 = \text{Et, Bu}^n, \text{n-C}_7\text{H}_{15}$; $\text{R}^2 = \text{Me, Bu}^t, \text{Ph, Bn}$;
HMPA — гексаметилфосфорамид.

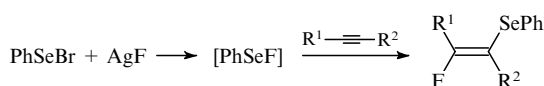
Следует отметить, что во многих работах, посвященных изучению реакций электрофильного присоединения, наряду с сульфенилхлоридами исследовались также различные производные селена и теллура. Так, в работе⁴⁵ изучено взаимодействие аренселенил- и аренсульфенилхлоридов, содержащих в бензольном кольце группы 4-MeO, 4-Me, 4-Cl, 4-Br, 3-Br, 4-NO₂, 3-NO₂, с различными непредельными соединениями. Показано,⁴⁶ что присоединение сульфенил- и селенилгалогенидов ($\text{Hal} = \text{Cl, Br}$) к тройной связи 1,4-дихлорбут-2-ина и последующее дегидрогалогенирование можно использовать для получения новых 1,3-дизамещенных бутadiенов.

Найдено,⁴⁷ что аренселенилхлорид и -бромид при взаимодействии с трифторацетатом серебра дают реакционно-способные комплексы, которые присоединяются к алкинам с образованием α -арилселенозамещенных эфиров. Гидролиз последних приводит к α -арилселенозамещенным кетонам.



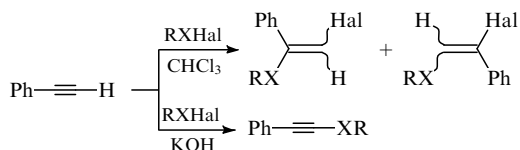
$\text{R}^1 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{H, Me}; \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$.

Позднее⁴⁸ удалось осуществить реакцию фторселенилирования большого числа алкил- и диалкилзамещенных ацетиленов, действуя на смесь алкина, фенилселенилбромид и фторида серебра ультразвуком.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et, Pr, Bu, Ph}; \text{R}^1 = \text{Et, R}^2 = \text{Ph};$
 $\text{R}^1 = \text{Pr, iso-C}_5\text{H}_{11}, \text{R}^2 = \text{Me}$.

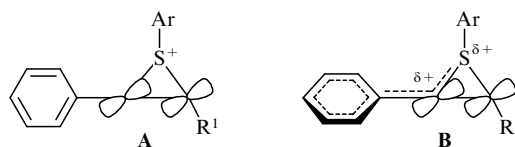
Изучено присоединение к фенилацетилену сульфенил-, селенил- и теллуригалоидов и проведено сравнение реакционной способности этих реагентов.⁴⁹ Показано, что скорость реакции уменьшается в ряду $\text{AlkSHal} > \text{AlkSeHal} > \text{AlkTeHal}$. При этом в хлороформе образуется смесь продуктов присоединения, а в условиях межфазного катализа (KOH — краун-эфир — PhMe) — продукты присоединения — отщепления.



$\text{R} = \text{Me, Et, Pr}^i, \text{Bu}^n; \text{X} = \text{S, Se, Te}; \text{Hal} = \text{Cl, Br, I}$.

В большинстве работ, посвященных изучению взаимодействия сульфенилхлоридов с алкинами, значительное внимание уделяется природе интермедиата реакции. При взаимодействии 2,4-динитробензолсульфенилхлорида с 1-фенилпроп-1-ином в CHCl_3 образуются исключительно продукты *транс*-присоединения, причем реакционная смесь содержит 94% марковниковского аддукта.⁵⁰ Авторы установили, что реакция имеет второй порядок и протекает в две стадии. На первой стадии, определяющей скорость реакции, образуется циклический интермедиат (тиирениевый ион), а на второй — происходит его раскрытие. Вторая реакция идет *транс*-стереоспецифично, но не региоселективно. Преобладание в смеси одного из изомеров свидетельствует о несимметричности циклического интермедиата.

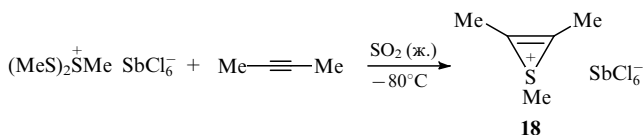
Дальнейшие работы^{51–54} по изучению хлорсульфенилирования замещенных ацетиленов различными сульфенилхлоридами в таких растворителях, как тетрагидрофуран,^{51,52} уксусная кислота,⁵³ SO_2 (см.⁵⁴), позволили установить, что влияние алкильных заместителей при тройной связи на скорость присоединения ArSCl хорошо описывается корреляционным уравнением Тафта. Только в случае *трет*-бутилзамещенных алкинов стерические факторы преобладают над электронными. Влияние арильных заместителей при тройной связи не столь однозначно. Полученные в работах^{51–54} результаты позволили развить теорию о циклическом строении интермедиата реакции **A** и предположить участие бензольного кольца в делокализации положительного заряда в тиирениевом ионе (структура **B**) (см. также работы^{17,20}).



Проведенные позже эксперименты⁵⁵ по изучению кинетического изотопного эффекта растворителя в реакциях присоединения 4-хлорбензолсульфенилхлорида к алкенам и алкинам в AcOH и AcOD подтвердили предложенный ранее механизм.^{50–54}

В работах^{56,57} подробно изучены кинетические аспекты взаимодействия арилацетиленов и стиролов с аренсульфенилхлоридами, определены константы скоростей реакций и активационные барьеры.

Прямым доказательством существования тиирениевых интермедиатов в реакциях присоединения сульфенилхлоридов к ацетиленам явилось выделение гексахлорантимоната триметилтиирения (**18**), полученного по реакции гексахлорантимоната ди(метилтио)метилсульфония с избытком бут-2-ина.⁵⁸ Эта соль сохраняла стабильность в жидком сернистом ангидриде до температуры -60°C .



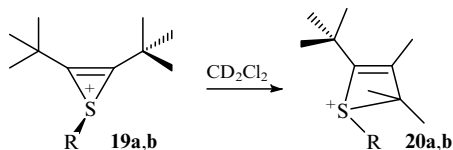
Авторам работы⁵⁸ удалось зарегистрировать спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединения **18**, а также спектры 1-метил-2,3-диэтилтиирениевого иона, полученного из гекс-3-ина.

При использовании алкинов, содержащих более объемные заместители (ди(*трет*-бутил)ацетилен, 1-фенил-3-метилбут-1-ин и 1-фенил-3,3-диметилбут-1-ин), устойчивость тиирениевых ионов повышалась: гексахлорантимонаты и тетрафторбораты 1-метил-2-фенил-3-(*трет*-бутил)тиирения

и 1-метил-2,3-ди(*трет*-бутил)тиирения были выделены при 20°C в виде белых кристаллов.^{59,60} Для гексахлорантимоната, тетрафторбората и гексафторфосфата 1-метил-2,3-ди(*трет*-бутил)тиирения методом РСА была установлена структура.⁶¹ В отсутствие стабилизирующих ненуклеофильных анионов (SbCl_6^- , BF_4^-) происходит нуклеофильная стерео- и региоспецифичная (по правилу Марковникова) атака хлорид-иона по атому серы тиирениевого кольца с образованием соответствующих (*E*)-хлорвинилсульфидов.⁶⁰

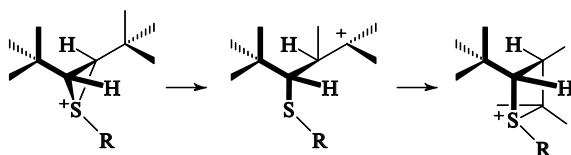
Изучению строения, устойчивости, реакционной способности и перегруппировок тиирениевого и тиираниевого ионов посвящены исследования итальянских авторов.^{62–66}

В работе⁶² методом ЯМР ^1H было показано, что в дейтеродихлорметане соединения **19a,b** с тиирениевыми циклами в течение нескольких часов количественно изомеризуются в производные тьетена **20a,b**.

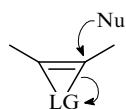


R = Me (a), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-p}$ (b).

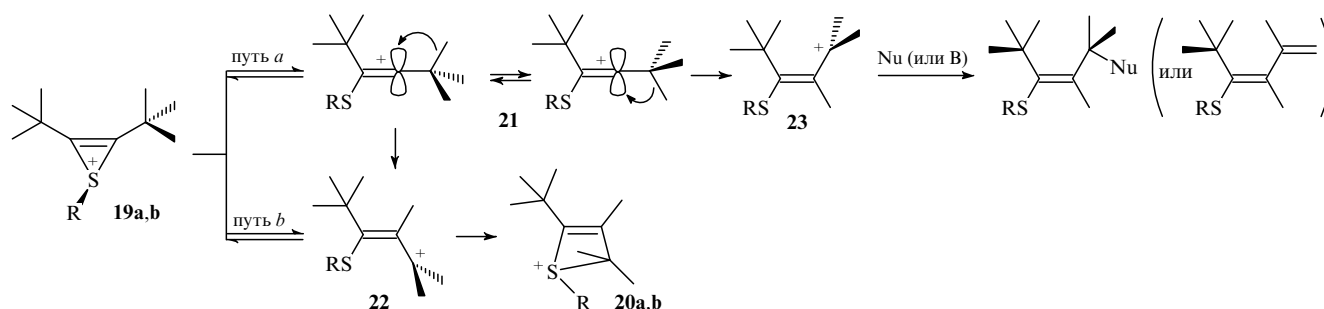
Авторы работ^{63,64} считают, что механизм перегруппировки ($\text{S}_{\text{N}}2\text{-Vin}$) тиирениевых катионов сходен с механизмом перегруппировки их насыщенных аналогов — тиираниевых ионов.



Механизм $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Vin}$ предполагает атаку нуклеофила (Nu) в плоскости молекулы со стороны, противоположной уходящей группе (LG). При этом образуется плоское переходное состояние, напоминающее переходное состояние в механизме $\text{S}_{\text{N}}2$.



Теоретически перегруппировка тиирениевого иона может протекать двумя путями (схема 1, пути a и b). Путь a приводит к линейному интермедиату **21**, для которого возможен 1,2-метильный сдвиг. В результате этого сдвига образуются

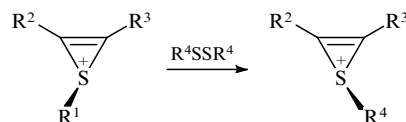


R = Me (a), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-p}$ (b); B — основание.

Z- и *E*-изомеры карбениевых ионов **22** и **23**. Следует отметить, что только один из них — изомер **22** — может превратиться в производные тьетена **20a,b**, тогда как второй (изомер **23**) может вступить в реакцию с нуклеофилом или основанием, давая продукты присоединения или отщепления. Путь b — не что иное, как механизм $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Vin}$; он приводит только к соединениям **20a,b**.

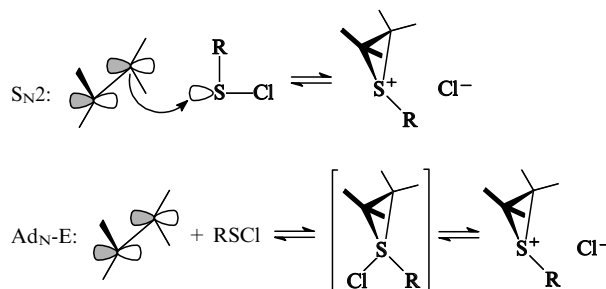
Количественное превращение соединений **19a,b** в **20a,b** свидетельствует в пользу протекания перегруппировки по пути b.

Позднее было показано,⁶⁵ что гексахлорантимонаты тиирения реагируют с диалкилдисульфидами при 20°C с образованием продуктов замещения.



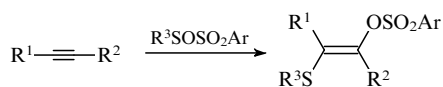
$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-p}$; $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Bu}^t, \text{Ph}, \text{Ad}$ (Ad — адамантил);
 $\text{R}^4 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i$.

На скорость реакции существенное влияние оказывают стерические препятствия, создаваемые заместителями при атоме серы и атомах углерода тиирениевого кольца. Анализ кинетических данных позволил выдвинуть предположение, что атака на атом серы осуществляется в плоскости кольца параллельно связи C=C. Такое направление реакции соответствует максимуму электронной плотности нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) тиирениевых ионов (по данным расчетов *ab initio*^{65,66}). Учитывая влияние заместителей на скорость реакции и результаты расчетов, авторы работы⁶⁵ выдвинули гипотезу, что нуклеофильное замещение у атома серы в тиирениевых ионах протекает по механизму присоединения–отщепления через образование сульфуропоподобного интермедиата, а не по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$.



Аналогично сульфенилхлоридам реагируют с ненасыщенными углеводородами *O*-сульфениларенсульфонаты, давая 1 : 1 *транс*-аддукты.⁶⁷

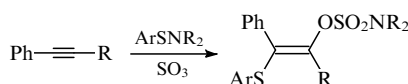
Схема 1



$R^1 = H, Me; R^2 = Ph; R^3 = Me, Ph, 4-MeC_6H_4;$
 $Ar = 2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2, 2,4-(NO_2)_2C_6H_3, 4-NO_2C_6H_4, 4-BrC_6H_4.$

Ориентация заместителей в продуктах реакций этого типа свидетельствует о том, что их механизм аналогичен механизму присоединения сульфенилгалогенидов к тройной связи.

Для присоединения слабых электрофильных реагентов по кратным связям требуется наличие активаторов. Поиск таких активаторов привел к созданию широкого круга новых сульфенилирующих систем. Так, при использовании в качестве активаторов неорганических кислот Льюиса (которые, как правило, легко доступны), таких как серный ангидрид и его комплексы с пиридином,⁶⁸ хлористый тионил и хлористый сульфурил,⁶⁹ галогениды и оксогалогениды фосфора,^{70,71} иодиды цинка, магния и олова,⁷² удалось ввести в реакцию электрофильного присоединения сульфенамида и сульфенаты,^{68–72} тио- и дитиобисамины,^{69,70,72,73} дисульфиды⁷⁴ и многие другие серосодержащие соединения, которые сами по себе не способны к присоединению по кратной связи. Тем самым был расширен круг используемых реагентов и разработаны новые методы получения ряда замещенных винилсульфидов, которые не удавалось синтезировать в одну стадию другими способами. Одним из таких процессов является активация аренсульфенамидов серным ангидридом.^{68,75}



$R = H$ (13–15%), Ph (12–14%).

Серный ангидрид внедряется по связи сера – азот с образованием сульфенилсульфамата, который и присоединяется по тройной связи. Однако низкие выходы и наличие побочных процессов не позволили этой реакции стать препаративным методом получения β -сульфаматовиниларилсульфидов.

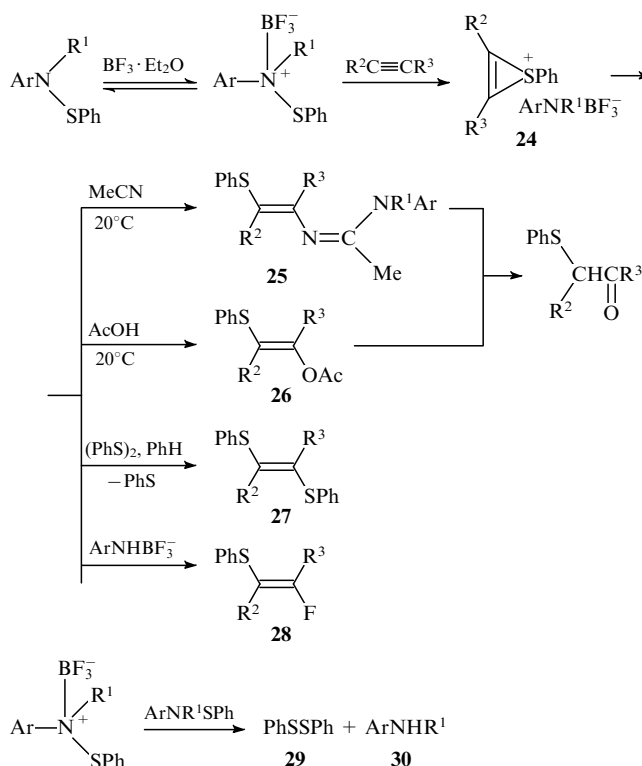
В работах итальянских авторов^{76–83} изучено взаимодействие аренсульфенанилидов с неперделными соединениями в присутствии трифторида бора. Рассмотрены перспективы синтетического применения этих реакций. В частности, показано, что реакция *n*-нитробензолсульфенанилида с алкинами, идущая при 20°C в присутствии трифторида бора, может служить препаративным методом синтеза β -замещенных винильных производных. Было установлено, что под действием BF_3 неактивные аренсульфенанилиды превращаются в высокореакционноспособные частицы (вероятно, в активные комплексы BF_3 –сульфенанилид⁷⁸), которые могут претерпевать нуклеофильное замещение у атома серы, давая тиирениевые ионы **24** (схема 2).

Нуклеофильное раскрытие тиирениевого кольца интермедиата **24** проходит *транс*-стереоспецифично и высокорегиоселективно и приводит к винилсульфидам (образуются продукты в соответствии с правилом Марковникова). В нуклеофильных растворителях, таких как ацетонитрил^{75,78} и уксусная кислота,⁷⁹ раскрытие кольца сопровождается образованием с хорошими выходами β -амидино- (**25**) и β -ацетоксвинилсульфидов (**26**)^{78,79} соответственно. Соединения **25** и **26** являются удобными источниками для получения β -кетосульфидов.⁸²

В ненуклеофильных растворителях, таких как дихлорметан и бензол, при добавлении $PhSSPh$ образуются бисульфиды **27**.⁸⁰ Алкилзамещенные ацетилены взаимодействуют с тиирениевыми катионами в присутствии $ArNHBF_3^-$

с образованием β -фторвинилсульфидов **28**.⁸⁰ Во всех случаях помимо основных продуктов реакции получают дифенилдисульфид **29** и замещенные анилины **30**.

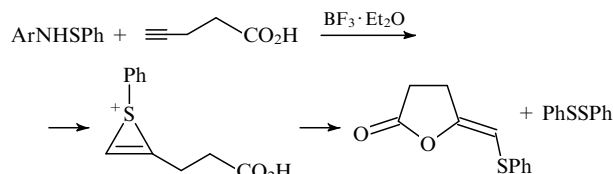
Схема 2



$Ar = Ph, C_6H_4Me-p, C_6H_4OMe-p, C_6H_4Cl-p, C_6H_4NO_2-p;$
 $R^1 = H, Me; R^2 = H; R^3 = Pr^n, Bu^n, Bu^t, Ph;$
 $R^2 = Me; R^3 = Me, Pr; R^2 = R^3 = Et.$

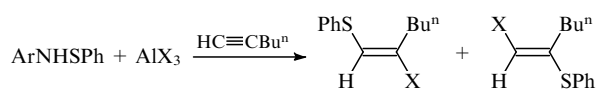
Показано,⁸⁰ что реакция активированного трифторидом бора *n*-нитробензолсульфенанилида с алкил- и арилацетиленами в хлорбензоле при 80°C в присутствии тетрафторбората тетрабутиламмония протекает *транс*-стереоспецифично и региоселективно и приводит к β -фторвинилсульфидам **28**.

При наличии в молекуле сульфенамида нуклеофильных центров, способных принимать участие в раскрытии тиирениевого кольца, образуются гетероциклические соединения.⁸³



$Ar = C_6H_4NO_2-p.$

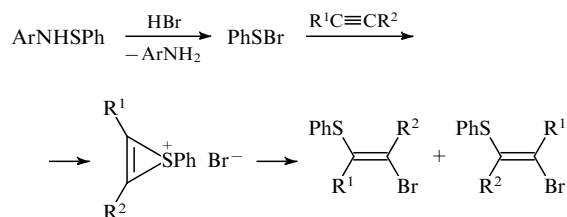
Активация аренсульфенанилидов такими кислотами Льюиса, как $AlCl_3$ или $AlBr_3$ позволяет получать *E*-изомеры β -галогенвинилсульфидов.⁸³



$X = Cl$ (55%), Br (35%).

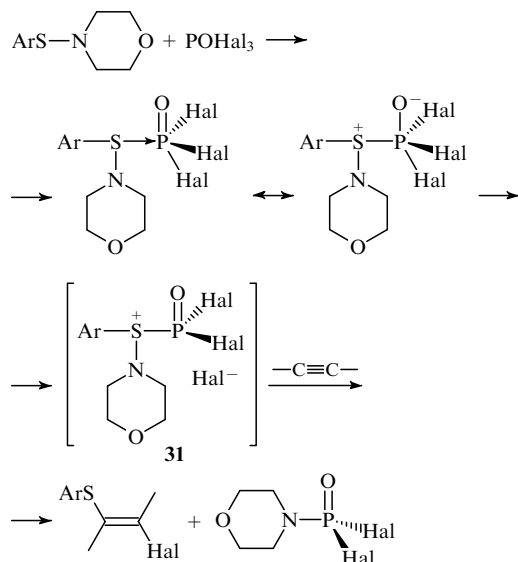
В работе⁸³ в качестве бромсульфенилирующего реагента было предложено использовать систему *n*-нитробензолсульфенанилид – HBr .⁸⁴ Образующийся сульфенилбромид присо-

единяется к алкенам и алкинам *транс*-стереоселективно и региоспецифично против правила Марковникова. Механизм реакции, по-видимому, сходен с механизмом присоединения сульфенилхлоридов к кратным связям.



Ar = C₆H₄NO₂-*p*; R¹ = H; R² = Prⁿ, Buⁿ, Bu^t, Ph;
R¹ = Me, R² = Ph; R¹ = Et; R² = Et, Ph.

Аренсульфенамиды, активированные оксогалогенидами фосфора, оказались чрезвычайно перспективными реагентами для сульфенилирования алкинов.^{85–87} Полагают, что в качестве активных сульфенилирующих частиц в этой реакции выступают комплексы типа **31**, в которых положительный заряд на атоме серы больше, чем в исходном сульфенамиде.⁸⁸



Ar = Ph, C₆H₄NO₂-*p*, C₆H₄NO₂-*o*; Hal = Cl, Br.

Комплексы **31** взаимодействуют с алкинами по механизму электрофильного присоединения. При этом атом галогена оксогалогенида фосфора на завершающей стадии присоединения выступает в качестве нуклеофила; в результате реакции образуются β-галогензамещенные винилсульфиды.^{71, 85, 87}

Следует отметить, что при взаимодействии аренсульфенамидов с оксохлоридами фосфора сульфенилхлориды не образуются, о чем свидетельствуют кинетические исследования. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, время реакции *N*-(4-нитрофенилтио)морфолина, активированного POCl₃, с алкинами заметно меньше времени реакций неактивированных сульфенилхлоридов.

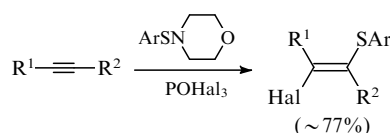
Скорость деградации сульфенилбромида в дисульфид часто оказывается выше скорости его присоединения к кратной связи, что уменьшает выходы конечных продуктов.^{22, 90} В то же время аренсульфенамиды, активированные оксобромидом фосфора, легко реагируют с алкенами,⁷¹ алкинами^{85, 86} и диенами,⁸⁸ давая бромсульфиды с высокими выходами. Кроме того, при смешивании сульфенамида с POCl₃ или POBr₃ в хлористом метиле в отсутствие олефина

Таблица 2. Присоединение сульфенилхлоридов и аренсульфенамидов к непредельным углеводородам.

Алкин или алкен	Сульфенилхлорид или аренсульфенамид	Активатор	Время реакции	Ссылки
H ₂ C=CH ₂	2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ SCl	—	16 ч	89
HC≡CH	2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ SCl	—	5 сут	25
EtC≡CH	4-NO ₂ C ₆ H ₄ SCl	—	12 ч	35
PhC≡CH	2-NO ₂ C ₆ H ₄ SCl	—	30 сут	35
PhC≡CH	2-NO ₂ C ₆ H ₄ SN 	POCl ₃	20 ч	87
C ₆ H ₁₃ C≡CH	4-NO ₂ C ₆ H ₄ SN 	POCl ₃	1.5 ч	85, 87

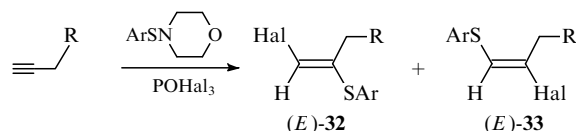
новые устойчивые соединения не образуются, о чем свидетельствуют данные анализа методом ТСХ.⁸⁷

Реакция аренсульфенамидов, активированных POHal₃, с ацетиленом и его производными в хлористом метиле протекает *транс*-стереоспецифично.^{85, 87}



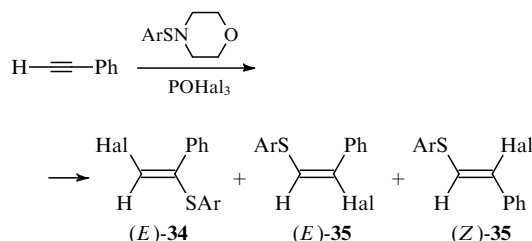
R¹ = R² = H, Prⁿ; Ar = Ph, C₆H₄NO₂-*p*, C₆H₄NO₂-*o*, C₆H₄Me-*p*;
Hal = Cl, Br.

Присоединение аренсульфенамидов к терминальным алкинам приводит к смеси изомерных β-галогенвиниларилсульфидов (общий выход 50–90%) — продуктов присоединения против правила Марковникова (**32**) и по правилу Марковникова (**33**).^{85, 87} Преобладающим оказывается антимарковниковский продукт **32**.



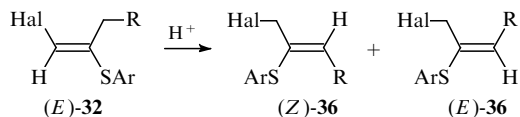
R = Prⁿ, Buⁿ, *n*-C₅H₁₁; Ar = C₆H₄NO₂-*p*, C₆H₄NO₂-*o*.

В реакциях аренсульфенамидов с фенилалкином наряду с продуктами *транс*-присоединения (*E*)-**34**, (*E*)-**35** образуются также *цис*-изомеры β-галогенвиниларилсульфидов (*Z*)-**35**.^{85, 87}



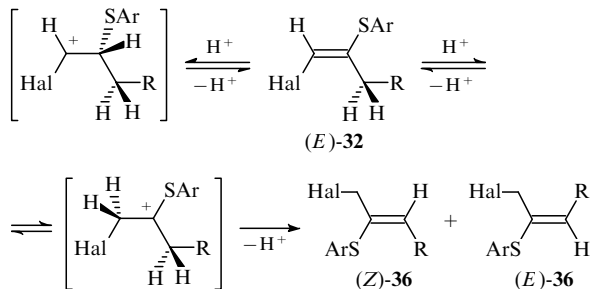
Ar = Ph, C₆H₄NO₂-*p*, C₆H₄NO₂-*o*; Hal = Cl, Br.

Было обнаружено,^{85–87} что продукты антимарковниковского галогенсульфенилирования терминальных алкинов — 2-арилтио-1-галогеналк-1-ены (*E*)-**32** — способны изомеризоваться в 2-арилтио-1-галогеналк-2-ены (*E*)-**36** и (*Z*)-**36** под действием каталитических количеств протонных кислот.



R = Prⁿ, Buⁿ, n-C₅H₁₁; Ar = C₆H₄NO₂-*p*, C₆H₄NO₂-*o*.

Для описания механизма кислотно-катализируемой изомеризации 2-арилтио-1-галогеналк-1-енов была предложена следующая схема:⁸⁶



R = Prⁿ, Buⁿ, n-C₅H₁₁.

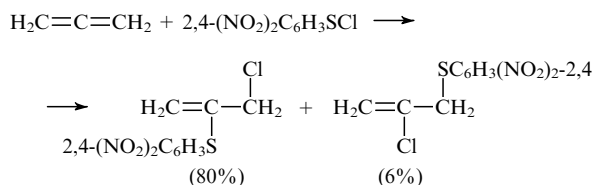
Здесь ключевой стадией является протонирование двойной связи соединений **32** и последующее элиминирование протона с образованием смеси изомерных алкенов. Соотношение изомеров определяется их относительной термодинамической стабильностью.

Подчеркнем, что только один из первоначально образующихся галогенвинилсульфидов — антимаковниковский изомер **32** — в условиях кислотного катализа претерпевает изомеризацию с образованием смеси *E*- и *Z*-изомеров 2-арилтио-1-галогеналк-2-ена **36** с преобладанием *Z*-изомера. Марковниковский аддукт (*E*)-**33** в условиях кислотного катализа частично превращается в *Z*-изомер. По-видимому, движущей силой изомеризации и в том, и в другом случае является образование термодинамически более стабильных алкенов.

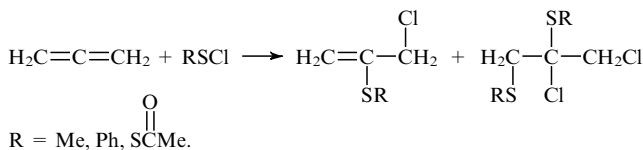
2. Электрофильное сульфенилирование алленов

Следует отметить, что реакции сульфенилгалогенидов с сопряженными и изолированными диенами обычно не приводят к образованию винилсульфидов, поэтому электрофильное сульфенилирование этих непредельных соединений в настоящем обзоре не обсуждается. Здесь же подробно будет рассмотрено только сульфенилирование кумулированных диенов — алленов.

В 1960 г. Якобс и Джонсон⁹¹ показали, что 2,4-динитробензолсульфенилхлорид реагирует с алленом, давая продукт присоединения — 3-хлор-2-(2,4-динитрофенилтио)проп-1-ен с выходом ~80%. По мнению авторов, реакция протекает региоселективно с атакой электрофильного атома серы по центральному атому алленовой системы против правила Марковникова. Такая региоселективность не является неожиданной, поскольку присоединение сульфенилхлоридов к алкенам по большей части протекает против правила Марковникова. Авторы также выделили в небольшом количестве соединение, которому была приписана структура 2-хлор-3-(2,4-динитрофенилтио)проп-1-ена.

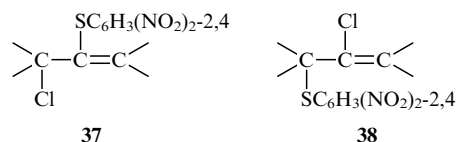


Позднее было показано,⁹² что при взаимодействии аллена с другими сульфенилхлоридами во всех случаях основным продуктом является антимаковниковский продукт. Наряду с моноаддуктами в небольших количествах образуются бисаддукты (до 20%).

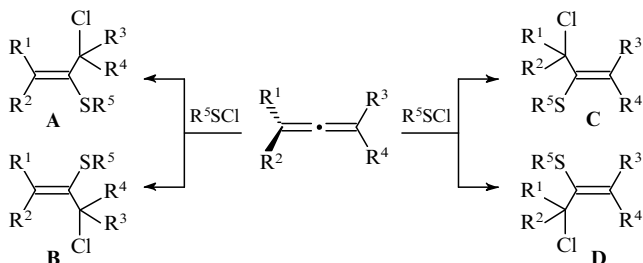


Для этих реакций авторы^{91, 92} предложили традиционный механизм с промежуточным образованием эписульфониевого иона.

В работе⁹³ изучено присоединение 2,4-динитробензолсульфенилхлорида к различным алленам. Показано, что основными продуктами реакции являются аддукты типа **37**, содержащие 2,4-динитрофенилтиогруппу при двойной связи; региоизомерные соединения типа **38** образуются в меньших количествах и не со всеми исследованными субстратами.

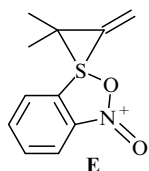


В ранних работах стереохимические аспекты взаимодействия сульфенилхлоридов с производными аллена практически не рассматривались, и только в 1979 г. появилась первая работа⁹⁴, в которой этот вопрос был детально изучен. Очевидно, что присоединение сульфенилхлорида к тетразамещенному аллену с четырьмя различными заместителями может привести к четырем изомерам **A–D**.

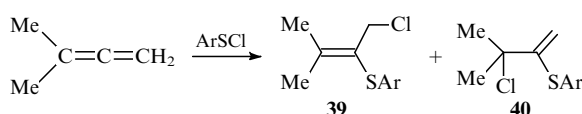


Авторы работы⁹⁴ показали, что во всех случаях электрофильная частица атакует исключительно центральный атом алленовой системы. Стереохимия присоединения определяется стерическими затруднениями, которые способствуют преимущественному образованию (*E*)-изомеров. Образование соединений типа **38** (по правилу Марковникова) было объяснено перегруппировкой аддуктов типа **37**, полученных в условиях кинетического контроля.

В работах^{95–97} изучены кинетика присоединения сульфенилхлоридов к алленам, а также влияние заместителей в молекуле сульфенилхлорида на скорость и стереохимию реакции. Оказалось, что стерические и электронные эффекты мало влияют на присоединение сульфенилхлоридов к алленам.⁹⁷ Полученные данные позволили сделать вывод, что стерический эффект важен только при наличии *орто*-заместителей в бензольном кольце аренсульфенилхлорида. Авторами работы⁹⁶ была даже выдвинута гипотеза об образовании специфического интермедиата **E** в реакции алленов с *о*-нитробензолсульфенилхлоридом, однако она не была строго доказана.

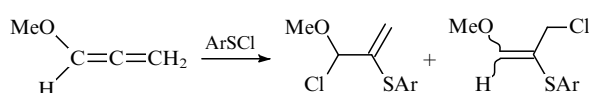


В более поздней работе⁹⁸ на примере реакции 1,1-диметилаллена с различными сульфенилхлоридами было показано, что соотношение продуктов **39** и **40** существенно зависит от условий проведения реакции и от природы арильного заместителя в сульфенилхлориде. Так, в $C_2H_2Cl_4$ при $20^\circ C$ образуется в основном аддукт **39**, а в CH_2Cl_2 при $-78^\circ C$ — аддукт **40**. Что касается природы арильного заместителя в сульфенилхлориде, то при $Ar = Ph, 4-MeC_6H_4$ образуются почти исключительно аддукты **40**, а при $Ar = 4-ClC_6H_4$ и $2,4-(NO_2)_2C_6H_3$ — смесь аддуктов **39** и **40** в соотношении 2 : 1.



$Ar = Ph, 4-MeC_6H_4, 4-ClC_6H_4, 2,4-(NO_2)_2C_6H_3$.

Аналогичные выводы были сделаны и в отношении реакции 1-метоксиаллена с аренилсульфенилхлоридами.⁹⁹



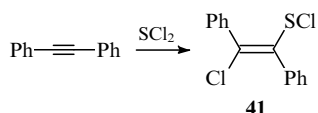
$Ar = 4-MeC_6H_4, 4-ClC_6H_4, 2,4,5-Me_3C_6H_2$.

При обработке продуктов хлорсульфенилирования 1-метоксиаллена водой получают α -арилтиозамещенные альдегиды.

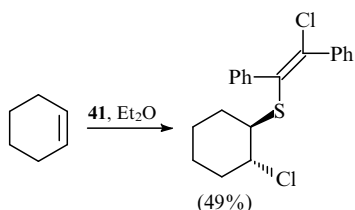
Осуществлены реакции хлор- и бромселененилирования алленов,¹⁰⁰ которые во многом оказались аналогичны реакциям сульфенилирования алленов.

3. Электрофильное винилсульфенилирование алкенов

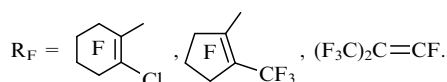
Как уже отмечалось выше, присоединение дихлорида серы к алкинами приводит, как правило, к образованию дивинилсульфидов. Однако при действии SCl_2 на дифенилацетилен удалось выделить¹⁷ промежуточно образующийся 2-хлор-1,2-дифенилэтенсульфенилхлорид (**41**) и изучить его свойства.



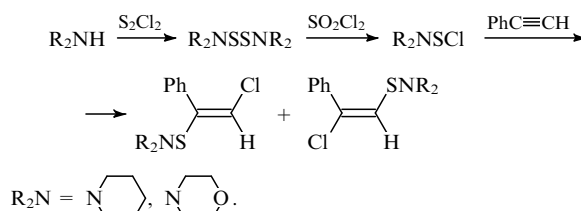
В частности, было показано, что он присоединяется к циклогексену.



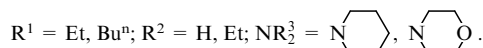
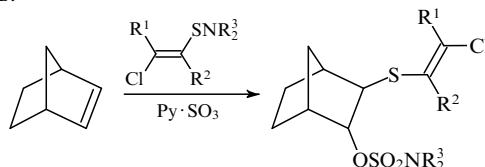
Сведения о реакциях α, β -ненасыщенных сульфенилхлоридов крайне малочисленны, что, по-видимому, связано с их трудной доступностью и малой устойчивостью.¹⁷ Известно, например, что хлорирование некоторых перфторалкенил- и перфторциклоалкенилбензилсульфидов приводит к хлоролу связи $C-S$ с сохранением двойной связи во фторированных заместителях.¹⁰¹ Образующиеся при этом перфторалкен- и перфторциклоалкенсульфенилхлориды являются хорошими сульфенилирующими агентами и легко присоединяются по кратным связям.



Позже был предложен новый метод электрофильного винилсульфенилирования олефинов этенсульфенамидами в присутствии активирующих агентов, таких как серный ангидрид и его комплексы с третичными аминами ($Py \cdot SO_3$, $Et_3N \cdot SO_3$) или с аммиаком.^{102, 103} Этенсульфенамиды были получены из доступных дитиобисаминамов.

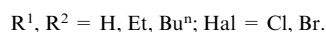
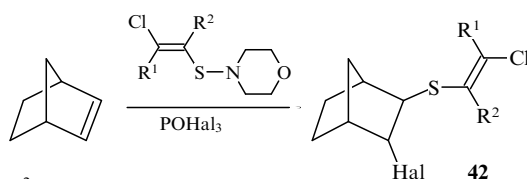


Возможность внедрения сульфотриоксида по связи $S-N$ в винилсульфенамидах позволила осуществить сульфамато-винилсульфенилирование некоторых каркасных олефинов.^{102, 103}

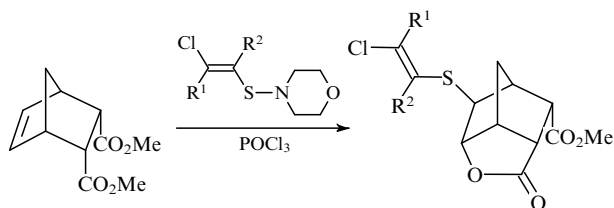


Попытка осуществить винилсульфенилирование конформационно подвижных олефинов, таких как циклогексен и гекс-1-ен, не увенчалась успехом, поскольку образующиеся при этом продукты оказались крайне неустойчивыми.¹⁰⁴

Аналогичные результаты были получены и при электрофильном винилсульфенилировании олефинов этенсульфенамидами, активированными оксогалогенидами фосфора.⁸⁷ Так, в реакциях с каркасными олефинами (норборнен, норборнадиен, камфен, диметилловый эфир 5,6-ди-эндо-норборнендикарбоновой кислоты) были получены устойчивые соединения (например, продукт **42**), а с конформационно подвижными олефинами, например циклогексеном, выделить продукты винилсульфенилирования не удалось из-за их неустойчивости.⁸⁷



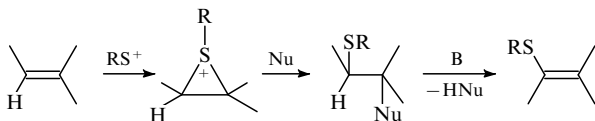
На примере взаимодействия этенсульфенидов, активированных оксохлоридом фосфора, с диметилвым эфиром 5,6-ди-*эндо*-норборнендикарбоновой кислоты была показана возможность сопряженного присоединения.⁸⁷



$R^1, R^2 = H, Et, Bu^n$.

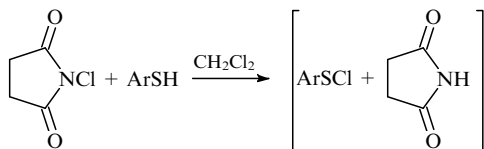
4. Электрофильное сульфенилирование олефинов с последующим α,β -элиминированием

Еще один удобный метод синтеза винилсульфидов — электрофильное сульфенилирование олефинов с последующим α,β -элиминированием. Обе стадии реакции осуществляются в мягких условиях, продукты образуются с довольно хорошими выходами.^{105–109}

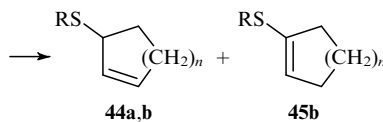
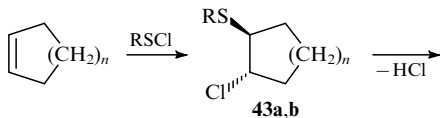


B — основание.

Реакционноспособные частицы RS^+ получают чаще всего дегидрогалогенированием сульфенилгалогенидов под действием самых разнообразных оснований: метилата натрия, *трет*-бутилата калия (в диэтиловом эфире, ДМСО или ТГФ),¹⁰⁵ триэтиламина,^{106, 107} карбоната натрия,¹⁰⁸ фторида калия (в ДМСО или ТГФ),¹⁰⁹ трифторацетата серебра.¹⁰⁹ В работе¹⁰⁸ описан удобный метод синтеза *in situ* исходных аренсульфенилхлоридов, который позволяет избежать выделения и очистки сульфенилхлоридов.



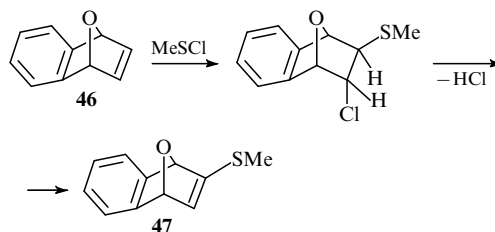
Существуют два возможных направления элиминирования, которые приводят к аллил- и винилсульфидам. Следует отметить, что во многих случаях более предпочтительным оказывается образование аллил-, а не винилсульфида. Так, было показано,¹⁰⁵ что 2-хлор-1-алкилтиоциклогексаны **43a** с большим трудом вступают в реакцию элиминирования, давая исключительно 3-алкилтиоциклогексены **44a**. То, что в данном случае образуются алкены с группой RS в аллильном положении, подтверждает характерную для циклогексановых систем предпочтительность к *анти*-элиминированию в конформации с диаксиальным расположением атома водорода (при атоме C(3)) и уходящей группы (атом хлора). Протон при атоме C(1) находится в неблагоприятном для отщепления *гош*-положении к атому хлора в любой из конформаций циклогексана **43a**.¹⁰⁵



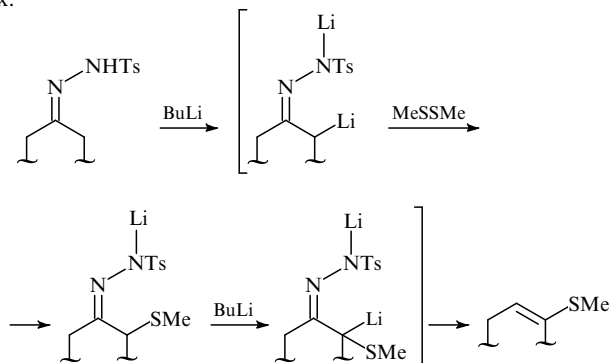
$n = 2$ (a), 1 (b); R = Me, Et.

В то же время дегидрогалогенирование продуктов сульфенилирования цикlopentена **43b** протекает несколько легче и приводит к смеси 3-алкилтио- (**44b**) и 1-алкилтиоциклопентенов (**45b**) в соотношении 1 : 1. Равная вероятность образования аллильных и винильных цикlopентеновых тиоэфиров показывает, что, скорее всего, в данной системе имеет место *син*-элиминирование.

Для продуктов хлорсульфенилирования каркасного олефина **46** возможно только *син*-элиминирование, которое приводит к винилсульфиду **47** с количественным выходом.



В качестве электрофильных сульфенилирующих частиц можно использовать также диалкилдисульфиды. Их взаимодействие с *C,N*-литомированными тозилгидразонами с последующим α,β -элиминированием приводит к региоселективному образованию винилсульфидов, выход которых зависит от природы заместителей в исходных тозилгидразонах.¹¹⁰

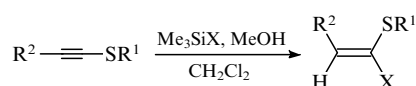


III. Получение α -галогенвинилсульфидов в результате электрофильного гидрогалогенирования алкинилсульфидов

Региоселективное присоединение галогеноводородов (HCl, HBr, HI) к алкинилсульфидам также относится к классу электрофильных реакций, однако оно может быть выделено в отдельный раздел, поскольку при этом не происходит образования новой связи C—S. Эта реакция является наиболее простым и эффективным способом получения α -галогенвинилсульфидов (см. работу¹¹¹ и цитированную в ней литературу).

Взаимодействие водных растворов галогеноводородных кислот (37%-ная HCl, 48%-ная HBr, 51%-ная HI) или насыщенных растворов галогеноводородов в бензоле с алкинилсульфидами происходит региоселективно и сопровождается образованием трудноразделимых смесей *Z*- и *E*-изомеров.

В последние годы для получения α -галогензамещенных винилсульфидов и виниловых эфиров предложено использовать лишенный этого недостатка метод присоединения к алкилсульфидам галогеноводорода, генерированного *in situ* из триметилсилилгалогенида в абсолютном метаноле при низкой температуре.¹¹² Реакция протекает с высокой степенью региоселективности; винилсульфиды образуются с практически количественным выходом.¹¹³

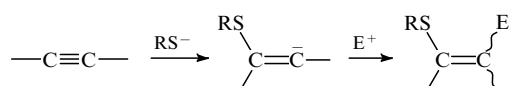


$R^1 = Me, Ph; R^2 = Bu^n, n-C_7H_{15}, cyclo-C_6H_{11}, BnCH_2;$
 $X = Cl, Br, I.$

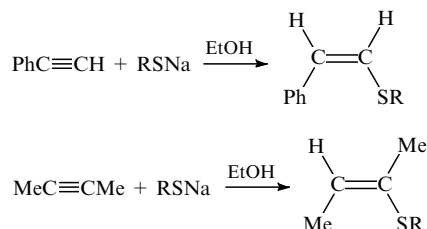
IV. Методы синтеза винилсульфидов, основанные на нуклеофильных процессах

1. Нуклеофильное тиолирование алкинов

Одним из наиболее старых, но до сих пор сохраняющих свое значение способов синтеза несимметричных ненасыщенных сульфидов является нуклеофильное тиолирование алкинов. В общем виде эту реакцию можно представить следующей схемой:

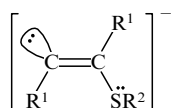


В качестве тиолирующих агентов чаще всего применяют тиолы и тиолаты щелочных металлов,^{114–116} а в качестве электрофила — протон. При использовании тиолатов можно получить стереохимически чистые продукты. Так, реакция фенилacetилена и бут-2-ина с различными тиолатами протекает исключительно как *транс*-присоединение.¹¹⁶



$R = Me, C_6H_4Me-p.$

Подобную стереонаправленность можно объяснить тем, что данная реакция протекает через образование карбаниона, в котором отрицательный заряд на атоме углерода (свободная электронная пара) и неподеленные пары электронов на атоме серы стремятся расположиться как можно дальше друг от друга.

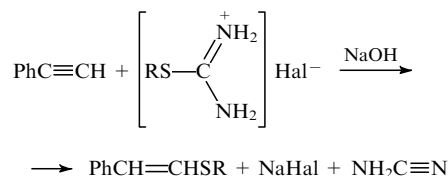


$R^1 = H, Me, Ph; R^2 = Me, C_6H_4Me-p.$

Тиолы присоединяются к несимметричным алкинам нестереоселективно.¹¹⁷

В качестве удобного метода синтеза β -замещенных винилалкилсульфидов может также рассматриваться реакция, предложенная в работе¹¹⁸. Было показано, что тиолиро-

вание фенилacetилена тиолат-анионами, генерируемыми под действием щелочи из солей *S*-алкилизотиоурония, легко протекает в мягких условиях как в протонных (этанол), так и в апротонных (ДМСО, ДМФА, *N*-метилпирролидон) растворителях. В диметилсульфоксиде выходы β -фенилвинилалкилсульфидов достигают 98%.

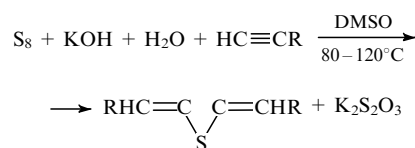


$R = Me, Pr^n, All; Hal = Br, I.$

Генерирование *in situ* тиолат-анионов из солей *S*-алкилизотиоурония в присутствии щелочей позволяет исключить использование свободных тиолов, а следовательно, и возможность протекания конкурирующей свободно-радикальной реакции.¹¹⁸

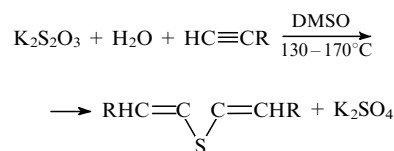
Известны и другие способы получения тиолов *in situ*: разложение ксантогенатов и дитиокарбонатов,¹¹⁹ а также алкилтиоимидиниевых солей.¹²⁰ При электрохимическом генерировании тиолат-анионов реакцию проводят в отсутствие щелочи. Данный метод позволяет получать сульфиды с выходами до 97%.¹²¹

Важными достоинствами реакции тиолирования ацетиленов элементарной серой в присутствии гидроксида калия и каталитических количеств воды, необходимой для переноса протона, является экспериментальная простота, доступность реагентов и высокие выходы дивинилсульфидов.¹²²



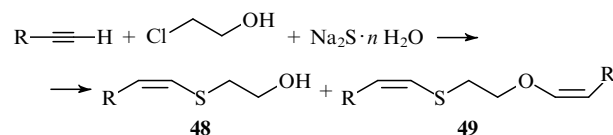
$R = H, Ph.$

Реакцию проводят при 80–120°C исключительно в апротонных диполярных растворителях (ДМСО, ГМФТА), которые достаточно стабильны при нагревании в присутствии сильных оснований. В других растворителях (например, в диоксане) реакция не идет или идет неэффективно. Авторы работы¹²² показали, что при более высоких температурах (130–170°C) образующийся тиосульфат калия может в свою очередь реагировать с ацетиленами, повышая тем самым выход конечного продукта.



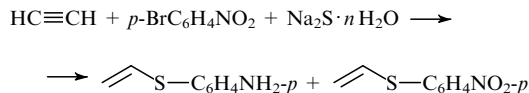
$R = H, Ph.$

Взаимодействие ацетилена и его производных с этиленхлоргидрином и водным сульфидом натрия приводит к (2-гидроксиэтил)винилсульфидам **48** и (2-винилоксиэтил)винилсульфидам **49**.¹²³



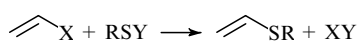
$R = H, Ph.$

При проведении реакции в ДМСО в проточном реакторе удается остановить реакцию на стадии образования сульфида **48**. Учитывая доступность исходных реагентов, этот метод синтеза, несмотря на низкие выходы продуктов (5–20%), в некоторых случаях может оказаться достаточно удобным. Таким путем были получены *n*-нитрофенил- и *n*-аминофенилвинилсульфиды.¹²³



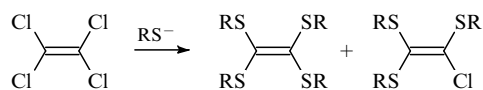
2. Нуклеофильное замещение у ненасыщенного атома углерода

Еще одним широко распространенным методом синтеза винилсульфидов является нуклеофильное замещение у ненасыщенного атома углерода.



В качестве субстратов чаще всего используют винилгалогениды ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), а источником тиолирующей частицы служат тиолы¹²⁴ и тиоляты щелочных металлов,^{125–127} меди¹²⁸ и магния.⁶

Так, тетрахлорэтилен взаимодействует с тиолятами натрия (в виде суспензии в апротонном растворителе, например в ДМФА, ДМСО, ГМФТА) экзотермично при атмосферном давлении, давая тетра(алкил(арил)тио)этилены с выходами 60–80%. В качестве побочных продуктов образуются три(алкил(арил)тио)производные.¹²⁵



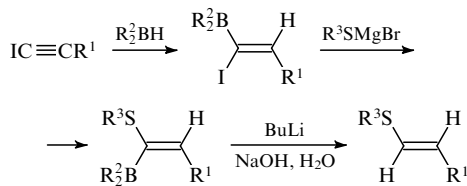
$\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_8\text{H}_{17}, (\text{CH}_2)_2\text{OH}, \text{Ph}$.

Замещение при двойной связи происходит легче в присутствии катализаторов, таких как комплексы Ni (см.¹²⁶) и Pd (см.¹²⁷). В каталитических реакциях используют неполярные апротонные растворители (бензол, толуол, диметоксигетан), в то время как в отсутствие катализаторов обычно применяют спирты.

Реакционноспособную тиолирующую частицу можно также генерировать *in situ*, достаточно проводить реакцию в щелочной среде. В качестве депротонирующих агентов наиболее широко используют гидроксиды щелочных металлов (NaOH, KOH)¹²⁹ или карбонат калия в ацетоне.¹²⁴

С помощью аналогичных реакций были получены также винилселениды.¹²⁶ Несомненным достоинством данного метода являются высокие выходы (70–80%) винилсульфидов и винилселенидов.

В работе⁶ предложен высокостереоспецифичный метод синтеза винилсульфидов из алкинов, боранов и тиолятов магния. Данный подход может быть применен для получения широкого круга винилсульфидов.



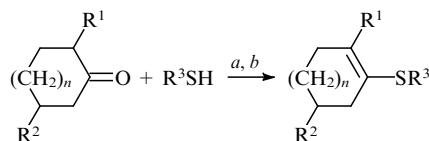
$\text{R}^1 = \text{Bu}^n, n\text{-C}_6\text{H}_{11}; \text{R}^2 = \text{Me}_2\text{CHCHMe}; \text{R}^3 = \text{Bu}^n, \text{Bu}^i, \text{Ph}, \text{Bn}$.

Все реагенты, используемые в этой реакции, легко доступны и относительно дешевы; кроме того, все реакции можно проводить, не выделяя промежуточных продуктов.

3. Присоединение тиолов по связи C=O карбонильных соединений

В последнее время для синтеза винилсульфидов широко применяют метод, основанный на присоединении тиолов к кетонам в условиях кислотного катализа с последующей дегидратацией образующегося полутиокетала. В качестве катализаторов можно использовать как протонные кислоты,¹³⁰ так и кислоты Льюиса (AlCl_3 , $^{131} \text{P}_2\text{O}_5$ (см.^{131, 132}) и др.).

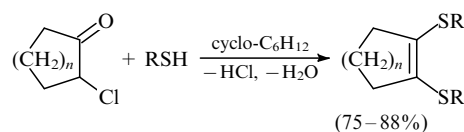
Так, нагреванием в бензоле смеси циклического кетона, тиола и катализатора были получены соответствующие винилсульфиды с выходами до 80%.¹³²



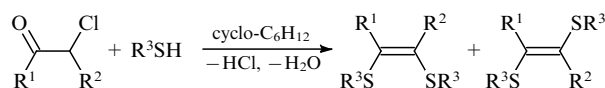
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Pr}^i; \text{R}^3 = \text{Et}, \text{Pr}^n; n = 1, 2, 3;$

$a - \text{PhH}, \text{AlCl}_3, \Delta, 15 \text{ мин}; b - \text{PhH}, \text{P}_2\text{O}_5, \Delta, 1 \text{ ч}$.

Этим способом¹³³ из ряда циклических и ациклических α -хлоркетонов были получены ди(алкилтио)алкены, которые являются исходными веществами в реакциях [4+2]-циклоприсоединения, используемых для синтеза новых ацетиленовых соединений.¹³⁴



$n = 1, 2; \text{R} = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$.

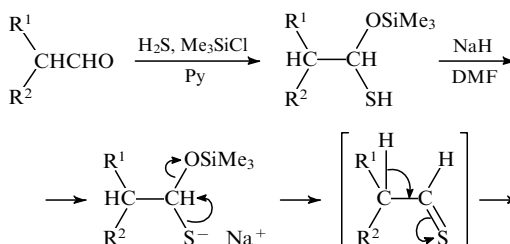


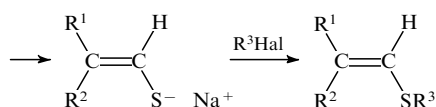
$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Bu}^n, \text{Bu}^i, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n; \text{R}^3 = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$.

Присоединение тиолов к циклическим α, β -непредельным карбонильным соединениям, таким как 3-оксо-2,3-дигидро-тиофен-1,1-диоксиды, по Михаэлю с последующим раскрытием цикла также приводит к винилсульфидам (см. раздел VI).

4. Нуклеофильное винилтиолирование

В настоящее время большое внимание уделяют методам нуклеофильного винилтиолирования. Во многих реакциях нуклеофильную частицу генерируют *in situ*, например, действием на альдегиды Me_3SiCl и H_2S в пиридине.¹³⁵

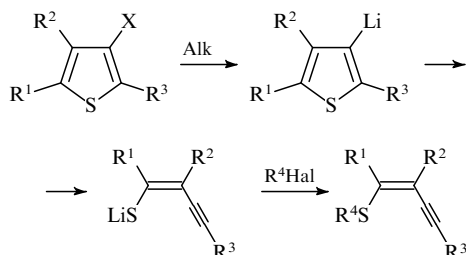




$\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{Me, Et, Pr}^i; \text{R}^1 - \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5;$

$\text{R}^3 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2, \text{Bn, cyclo-C}_6\text{H}_{11}, \text{Pr}^n, \text{Bu}^n; \text{Hal} = \text{Cl, Br, I.}$

Винилтиолирующая частица легко может быть получена в результате раскрытия тиофенового кольца под действием литийорганических соединений^{136, 137} или металлов (Li, Na) в жидком аммиаке в присутствии спирта.¹³⁸

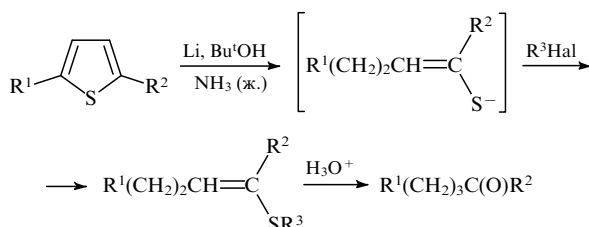


$\text{X} = \text{Br, I}; \text{R}^1 = \text{H, Me, Et, Bu}^t, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{H, Me}; \text{R}^3 = \text{H, Me, Et,}$

$\text{Bu}^t, \text{Ph}, \text{—} \begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{R}^6 \end{array} \text{ (R}^5 = \text{Me, R}^6 = \text{H}; \text{R}^5 = \text{Pr}^i, \text{R}^6 = \text{Me});$

$\text{Alk} = \text{Et, Bu}; \text{R}^4 = \text{Et, Bu, CO}_2\text{Et, CH}_2\text{CO}_2\text{Me, Bn}; \text{Hal} = \text{Cl, Br.}$

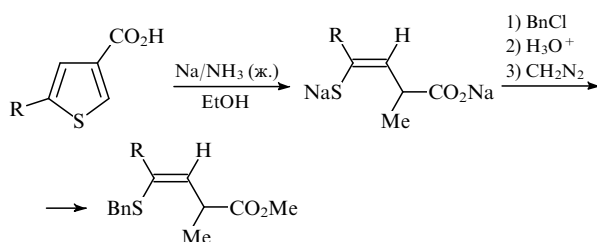
Разрыв тиофенового цикла происходит под действием сольватированных электронов, а последующее алкилирование образующегося тиолята приводит к различным непредельным сульфидам, которые далее превращаются в соответствующие кетоны.^{138, 139} В качестве алкилирующих агентов в последней реакции могут быть использованы эпоксиды.¹³⁹



$\text{R}^1 = \text{H, Me}; \text{R}^2 = \text{Me, Et, C}_9\text{H}_{19}, (\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2, (\text{CH}_2)_4\text{NEt}_2, (\text{CH}_2)_6\text{NEt}_2; \text{R}^3 = \text{Me, Et, Bu}^n, (\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{Et, CH}_2\text{COPh,}$

$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OH, CHCH}_2\text{OH, CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}; \text{Hal} = \text{Cl, Br, I.}$

Раскрытие тиофенового цикла в тиофен-3-карбоновых кислотах¹⁴⁰ приводит к ентиоляту, после бензилирования и этерификации которого с высоким выходом образуются (Z)-2-метил-4-бензилтиоалк-3-еновые кислоты.



$\text{R} = \text{H, Me.}$

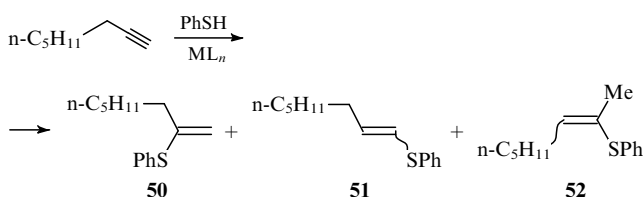
V. Методы синтеза винилсульфидов, основанные на радикальном присоединении тиолов

1. Присоединение тиолов к алкинам

Присоединение тиольных радикалов к углерод–углеродной ненасыщенной связи — хорошо известная реакция. Она нашла широкое применение в органическом синтезе. Обычно тиольные радикалы получают из тиолов или дисульфидов в результате термолиза, фотолиза¹⁴¹ или при действии на них радикальных инициаторов.^{142, 143} Присоединение тиолов к алкинам в радикальных условиях протекает региоселективно против правила Марковникова и приводит к смеси стереоизомеров.

Взаимодействие тиолов с ацетиленами катализируется соединениями никеля,^{15, 144} платины,^{144–146} палладия,^{144, 146} родия,^{144, 147, 148} рутения.¹⁴⁹

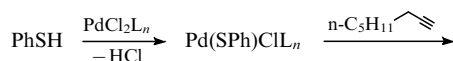
Детально изучено присоединение тиофенола к алкинам различного строения.^{144, 147} Исследовано влияние структуры исходного субстрата, природы катализатора и растворителя на выходы продуктов реакции. Так, на примере реакции окт-1-ина с тиофенолом было показано,¹⁴⁷ что в присутствии ацетата палладия(II) присоединение проходит исключительно по правилу Марковникова с образованием соединения **50**. В то же время использование в качестве катализаторов других комплексов двухвалентного палладия (например, $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$) приводит к антимарковниковскому продукту **51** и продукту миграции двойной связи **52**.

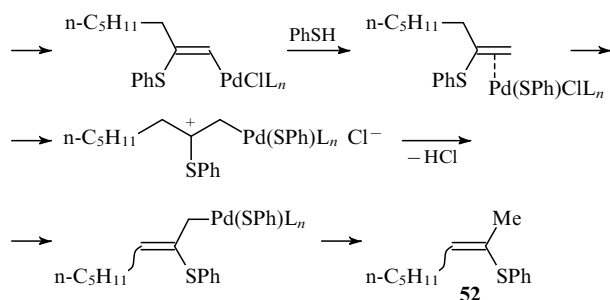


$\text{ML}_n = \text{Pd}(\text{OAc})_2, \text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2, \text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2, \text{Pd}(\text{PPh}_3)_4, \text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2), \text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3, \text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3.$

В присутствии $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ и комплекса Уилкинсона ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) образуются как марковниковский, так и антимарковниковский аддукты. Однако детальное исследование присоединения тиофенола к окт-1-ину в присутствии $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ показало, что в этаноле получается исключительно E-изомер антимарковниковского продукта. Таким образом, варьируя растворитель и катализатор, из одних и тех же исходных соединений (алкина и тиола) можно получать различные региоизомеры.

Кроме того, было обнаружено, что в присутствии металлокомплексных катализаторов происходит миграция двойной связи в продуктах присоединения тиолов к алкинам. Так, при взаимодействии алкинов, имеющих пропаргильные атомы водорода, с тиофенолом в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ образуются преимущественно продукты присоединения по правилу Марковникова (соединение **50**), которые под действием катализатора изомеризуются, давая алкены типа **52** с неконцевой двойной связью. Предложена следующая схема реакции:





L = PhCN, n = 2.

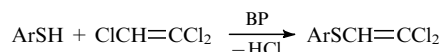
Показано также, что при отсутствии пропаргильных атомов водорода в алкине изомеризация не происходит. Кроме того, миграцию двойной связи ингибирует наличие в молекуле алкина аминогруппы.

В работе¹⁴⁹ изучено присоединение различных тиолов к замещенным ацетиленам в присутствии рутениевого комплексного катализатора. В результате реакции была получена смесь *цис*- и *транс*-алкенов, соотношение которых изменялось в зависимости от природы заместителей в исходном алкине.

2. Замещение у ненасыщенного атома углерода

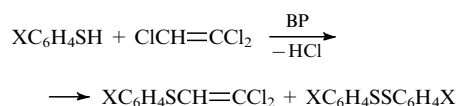
Замена галогена при двойной связи на арилтио- или алкилтиогруппу с образованием винилсульфидов может протекать не только как нуклеофильное замещение, но и через радикальные интермедиаты. Обычно эти реакции проводят в присутствии инициаторов (например, пероксида бензоила^{146, 150, 151}) или при УФ-облучении.^{152, 153} В этих случаях образование побочных продуктов (диарилдисульфидов) незначительное.

Впервые радикальное хлорвинилирование тиофенола и (4-метил)тиофенола трихлорэтиленом в присутствии пероксида бензоила (BP) было использовано в 1966 г.¹⁵⁴ для получения β,β-дихлорвиниларилсульфидов.



Ar = Ph, C₆H₄Me-*p*.

В работе¹⁵¹ показано, что независимо от природы заместителя в бензольном кольце основными продуктами реакции трихлорэтилена с различными тиофенолами являются β,β-дихлорвиниларилсульфиды. В качестве побочных соединений получают диарилдисульфиды, однако их содержание, как правило, невелико. Насыщенные сульфиды типа ArS(Cl)CH₂CHCl₂ не образуются.



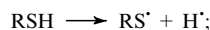
X = H, 4-MeO, 4-Me, 3-Me, 4-Cl.

Свободнорадикальное хлорвинилирование алифатических тиолов трихлорэтиленом также приводит к β,β-дихлорвинилсульфидам.¹⁵¹ Оптимальным является проведение термолиты в условиях УФ-облучения реакционных смесей, причем соотношение трихлорэтилена к тиолу варьирует от 3:1 до 4:1.

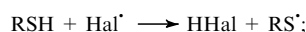
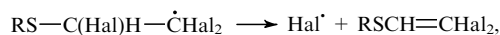
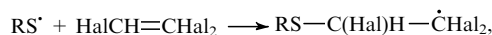
При взаимодействии 1,2-дихлорэтилена с тиолами при УФ-облучении наряду с насыщенными соединениями образуются β-хлорвинилсульфиды RSCH=CHCl и дисульфиды RSCH=CHSR.¹⁵¹

Аналогичная реакция трибромэтилена с тиофенолом, инициируемая УФ-облучением, приводит к β,β-дибромвинилфенилсульфиду.¹⁵³ Авторы работ^{151, 153} предложили общую схему замещения атома галогена в трихлор- и трибромэтиленах на тиольную группу:

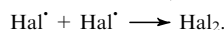
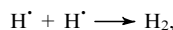
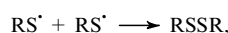
Иницирование



Рост цепи



Обрыв цепи



Следует отметить, что при взаимодействии тиолов с трибромэтиленом в качестве побочных продуктов иногда образуются монобромвиниларилсульфиды,¹⁵³ тогда как при их взаимодействии с трихлорэтиленом монохлорвиниларилсульфиды не получают.¹⁵¹

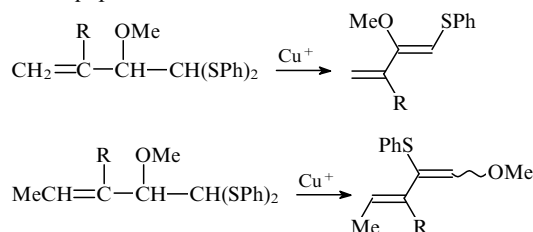
VI. Другие методы синтеза α,β-ненасыщенных сульфидов

1. Процессы элиминирования из серосодержащих соединений

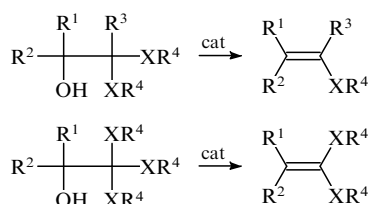
а. α,β-Элиминирование дитиоацеталей и дитиокеталей

Метод получения винилсульфидов путем α,β-элиминирования тиолов из дитиоацеталей и дитиокеталей нашел широкое применение вследствие легкости получения исходных соединений. Обычно отщепление тиолов от дитиосоединений проводят действием реагента Симмонса–Смита,¹⁵⁵ иодидов фосфора,¹⁵⁶ солей одно- или двухвалентной меди,^{157, 158} трифторацетата ртути.¹³² Основным недостатком всех этих реакций является их нестереоселективность.

Иодиды фосфора, соли меди и хлористый тионил широко используются для α,β-элиминирования тиолов из ацеталей, α-гидроксид-, α-алкокситио(селено)кеталей или ортоэфигов.^{159, 160}

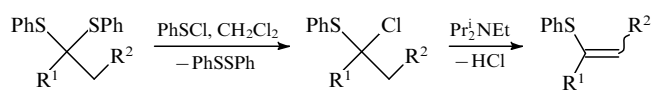


R = H, Me.



X = S, Se; R¹ = n-C₅H₁₁, n-C₇H₁₅, cyclo-C₃H₅, Ph; R² = H, Me; R³ = H; R⁴ = Me, Ph; cat = P₂I₄, PI₃, CuY, CuY₂, SOCl₂.

Еще один способ превращения дитиокеталей в винилсульфиды предложили авторы работы¹. Он заключается в обработке тиоацеталей и тиокеталей бензолсульфенилхлоридом и последующем элиминировании HCl из полученного α -хлорсульфида.

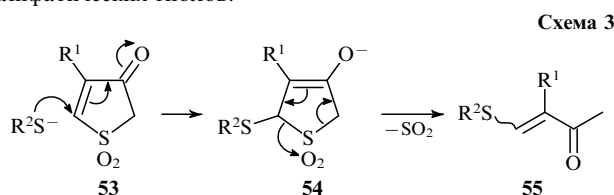


$\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{H}$ (63%), Me (64%); $\text{R}^1 = \text{Me}; \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (97%), $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (71%), $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (73%); $\text{R}^1-\text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_4-$ (91%).

Высокие выходы и возможность применения для широкого круга субстратов делают этот метод чрезвычайно перспективным.

б. Отщепление диоксида серы от аддуктов присоединения по Михаэлю тиолов к 3-оксо-2,3-дигидротиофен-1,1-диоксидам

Кипячение 3-оксо-2,3-дигидротиофен-1,1-диоксида **53** ($\text{R}^1 = \text{H}$) с тиофенолом в толуоле в присутствии каталитических количеств пиридина приводит к отщеплению SO_2 и образованию смеси *Z*- и *E*-изомеров 4-фенилтиобут-3-ен-2-она в соотношении 5:1.¹⁶¹ В ТГФ данная реакция идет без добавления основания.¹⁶² Аналогично протекает взаимодействие замещенных 3-оксо-2,3-дигидротиофен-1,1-диоксидов и алифатических тиолов.¹⁶²

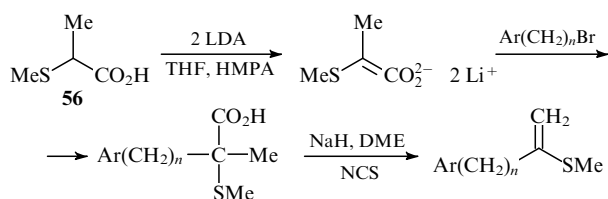


$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{Bu}, (\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Me}$.

Механизм этой реакции строго не доказан, но авторы работы¹⁶² считают, что наиболее вероятно хелатное превращение **53** $\rightarrow$ **54**, протекающее дисротаторно (схема 3), хотя не отвергается и возможность двухстадийного механизма с первоначальным образованием сульфидат-аниона и последующей потерей SO_2 . Доводом в пользу согласованного механизма служит образование исключительно *E*-изомера соединения **55** ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Ph}$) при нагревании интермедиата **54** в этаноле. *Z*-Изомеры **55** получают в результате последующих превращений *E*-изомеров.

в. Декарбоксилирование солей α -метилтиокарбоновых кислот

Региоселективный синтез терминальных винилсульфидов может быть осуществлен декарбоксилированием в мягких условиях (α -метил)(α -метилтио)карбоновых кислот **56** при обработке *N*-хлорсукцинимидом (NCS) и гидридом натрия в диметоксиэтаноле (DME).¹⁶³

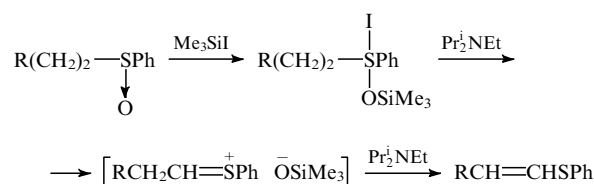


LDA — диизопропиламид лития; Ar = Ph, 3-MeOC₆H₄, 3,4-(CH₂O)₂C₆H₃; $n = 2-5$.

Региоизомер с неконцевой двойной связью в реакции не обнаружен. Однако, как считают авторы,¹⁶³ при проведении данной реакции в протонных растворителях, например в Bu¹OH, происходит понижение окислительного потенциала *N*-хлорсукцинимидом, что приводит к установлению быстрого равновесия между региоизомерами, т.е. к уменьшению региоселективности реакции.

2. Восстановление сульфоксидов с последующим α,β -элиминированием

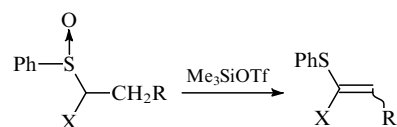
Реакция восстановления сульфоксидов до сульфидов обычно протекает в мягких условиях с хорошими выходами и не требует сложного аппаратного оформления. Одним из наиболее эффективных реагентов для восстановления сульфоксидов и последующего α,β -элиминирования является триметилсилилиодид в сочетании с бистриметилсилиламином или пространственно затрудненными третичными аминами.¹⁶⁴



$\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$.

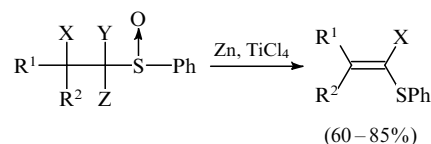
Обработка α -хлоралкилсульфоксидов ангидридом трифторуксусной кислоты и иодидом натрия в ацетоне при низкой температуре позволяет получать винилсульфиды с высокими выходами.²

Триметилсилиловый эфир трифторметансульфокислоты (Me_3SiOTf) может быть использован для получения α -циано- и α -алкоксикарбонилзамещенных винилсульфидов.⁵



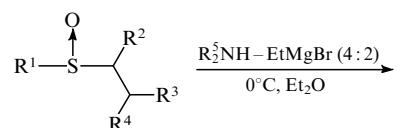
$\text{R} = \text{H}, \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}; \text{X} = \text{CN}, \text{CO}_2\text{R}$.

Сульфоксиды, содержащие галоген или гидроксильную группу в α - и β -положениях, легко подвергаются восстановительному элиминированию в эфире под действием Zn и TiCl₄.¹⁶⁵



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}; \text{X} = \text{H}, \text{OH}; \text{Y} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}; \text{Z} = \text{H}, \text{Cl}$.

В 1995 г. был предложен¹⁶⁶ метод восстановления сульфоксидов, содержащих атомы водорода в α - и β -положениях, действием генерируемого *in situ* амида магния $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$.



фенилхлоридов к ацетиленами или нуклеофильное замещение на тиолят-ион, были предложены еще в середине прошлого века, но до сих пор широко применяются в синтетической практике в связи с простотой аппаратного оформления эксперимента. Однако выходы в этих классических реакциях не всегда оказываются удовлетворительными, что стимулирует поиск, быть может, более сложных, но при этом более эффективных методов синтеза винилсульфидов.

Из предложенных в последние годы методов получения винилсульфидов в качестве наиболее перспективных следует отметить реакции аренсульфенамидов с алкинами в присутствии оксогалогенидов фосфора.^{69–74} Простота аппаратного оформления, доступность и устойчивость исходных соединений, а также высокие выходы продуктов позволяют рассматривать данный способ как возможную альтернативу уже существующим методам хлор- и бромсульфенилирования. Еще одним перспективным способом является присоединение тиолов к алкинам в присутствии металлокомплексных катализаторов.^{15, 144–149} Данный метод позволяет осуществлять региоселективное сульфенилирование несимметричных алкинов; при этом получение заданного региоизомера зависит от выбора металлокомплексного катализатора.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-33347) и фонда «Университеты России» (проект № УР.05.03.005)

Литература

1. B. Bartels, R. Hunter, C. D. Simon, G. D. Tomlinson. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2985 (1987)
2. T. Satoh, D. Taguchi, C. Suzuki, S. Fujisawa. *Tetrahedron*, **57**, 493 (2001)
3. T. H. Morris, E. H. Smith, R. Walsh. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 964 (1987)
4. T. Imanishi, T. Ohra, K. Sugiyama, Y. Ueda, Y. Takemoto, C. Iwata. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 269 (1992)
5. R. D. Miller, R. Hassig. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2395 (1985)
6. M. Hoshi, Y. Masuda, A. Arase. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1068 (1985)
7. C. F. Stanfield, W. L. Cody, V. J. Hruby. *J. Org. Chem.*, **51**, 5153 (1986)
8. K. Domon, K. Masuya, K. Tanino, I. Kuwajima. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 465 (1997)
9. K. Masuya, K. Domon, K. Tanino, I. Kuwajima. *Synlett*, 157 (1996)
10. Y. Takahashi, K. Tanino, I. Kuwajima. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 5943 (1996)
11. E. Busi, G. Capozzi, S. Menichetti, C. Nativi. *Synthesis*, 643 (1992)
12. Л. П. Растейкене, Д. И. Гречуйте, М. Г. Линькова, И. Л. Кнуянц. *Успехи химии*, **46**, 1041 (1977)
13. И. В. Коваль. *Успехи химии*, **63**, 338 (1994)
14. И. В. Коваль. *Успехи химии*, **64**, 781 (1995)
15. T. Kondo, T. Mitsudo. *Chem. Rev.*, **100**, 2305 (2000)
16. А. Ю. Сизов, А. Н. Коврегин, А. Ф. Ермолов. *Успехи химии*, **72**, 394 (2003)
17. T. J. Barton, R. G. Zika. *J. Org. Chem.*, **35**, 1729 (1970)
18. E. J. Corey, E. Block. *J. Org. Chem.*, **31**, 1663 (1966)
19. E. D. Weil, K. J. Smith, R. J. Gruber. *J. Org. Chem.*, **31**, 1669 (1966)
20. F. Lautenschlaeger. *J. Org. Chem.*, **31**, 1679 (1966)
21. F. Lautenschlaeger. *J. Org. Chem.*, **33**, 2620 (1968)
22. R. C. Fusson, C. C. Price, R. A. Bauman, O. H. Bullitt, W. R. Hatchard, E. W. Maynert. *J. Org. Chem.*, **11**, 469 (1946)
23. H. Brintzinger, H. Schmahl, H. Witte. *Chem. Ber.*, **85**, 338 (1952)
24. W. H. Mueller, H. Dines. *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 627 (1969)
25. N. Kharasch, S. J. Accony. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1081 (1953)
26. Пат. 3040086 США; *Chem. Abstr.*, **57**, 315 (1962)
27. С. И. Радченко, А. А. Петров. *Журн. орг. химии*, **8**, 1572 (1972)
28. Б. Б. Кочетков, М. Д. Стадничук, А. А. Петров. *Журн. общ. химии*, **41**, 715 (1971)
29. Е. В. Комиссарова, Н. Н. Беляев, М. Д. Стадничук. *Журн. общ. химии*, **49**, 938 (1979)
30. К. Б. Ралль, А. И. Вильдавская. *Журн. орг. химии*, **16**, 2054 (1980)
31. L. Di Nunno, G. Melloni, G. Modena, G. Scorrano. *Tetrahedron Lett.*, 4405 (1965)
32. F. Montanari. *Gazz. Chim. Ital.*, **86**, 406 (1956)
33. N. Kharasch, C. N. Yiannios. *J. Org. Chem.*, **29**, 1190 (1964)
34. V. Calo, G. Melloni, G. Modena, G. Scorrano. *Tetrahedron Lett.*, 4399 (1965)
35. V. Calo, G. Modena, G. Scorrano. *J. Chem. Soc.*, 1339 (1968)
36. V. Calo, G. Scorrano, G. Modena. *J. Org. Chem.*, **34**, 2020 (1969)
37. V. Calo, G. Modena, G. Scorrano. *J. Chem. Soc.*, 1344 (1968)
38. F. Montanari. *Gazz. Chim. Ital.*, **86**, 735 (1956)
39. H. G. Viehe, S. Y. Delavaren. *Chem. Ber.*, **103**, 1216 (1970)
40. G. Capozzi, C. Caristi, V. Lucchini, G. Modena. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2197 (1982)
41. G. Capozzi, G. Romeo, V. Lucchini, G. Modena. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 831 (1983)
42. G. Capozzi, L. Gori, S. Menichetti. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 6213 (1990)
43. A. Debuigne, J. Gérard, L. Hevesi. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 5943 (1999)
44. A. Alexakis, J. Normant. *Synthesis*, 72 (1985)
45. Е. Г. Катаев, Т. Г. Маннафов, Ю. Ю. Самитов. *Журн. орг. химии*, **11**, 2324 (1975)
46. A. J. Bridges, J. W. Fischer. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 445 (1983)
47. H. J. Reich. *J. Org. Chem.*, **39**, 428 (1974)
48. Y. Usuki, M. Iwaoka, S. Tomoda. *Chem. Lett.*, 1507 (1992)
49. V. A. Potapov, S. V. Amosova, A. A. Starkova. In *The 18th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur*. Florence, 1998. P. 101
50. G. H. Schmid, M. Heinola. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3466 (1968)
51. G. H. Schmid, A. Modro, D. G. Garratt, K. Yates. *Can. J. Chem.*, **54**, 3045 (1976)
52. G. H. Schmid, A. Modro, F. Lenz, D. G. Garratt, K. Yates. *J. Org. Chem.*, **41**, 2331 (1976)
53. T. Okuyama, K. Izawa, T. Fueno. *J. Org. Chem.*, **39**, 351 (1974)
54. G. Capozzi, V. Lucchini, G. Modena, P. Scrimin. *Nouv. J. Chim.*, **2**, 95 (1978)
55. A. Modro, G. H. Schmid, K. Yates. *J. Org. Chem.*, **44**, 4221 (1979)
56. Я. Д. Самуилов, В. И. Гайнуллин, А. И. Мовчан, А. И. Коновалов. *Журн. общ. химии*, **59**, 905 (1989)
57. Я. Д. Самуилов, В. И. Гайнуллин, С. Е. Соловьева, А. И. Коновалов. *Журн. орг. химии*, **26**, 244 (1990)
58. G. Capozzi, O. De Lucchi, V. Lucchini, G. Modena. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 248 (1975)
59. G. Capozzi, V. Lucchini, G. Modena, P. Scrimin. *Tetrahedron Lett.*, **15**, 911 (1977)
60. V. Lucchini, G. Modena, G. Valle, G. Capozzi. *J. Org. Chem.*, **46**, 4720 (1981)
61. R. Destro, V. Lucchini, G. Modena, L. Pasquato. *J. Org. Chem.*, **65**, 3367 (2000)
62. V. Lucchini, G. Modena, L. Pasquato. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6900 (1988)
63. V. Lucchini, G. Modena, L. Pasquato. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6600 (1991)
64. V. Lucchini, G. Modena, L. Pasquato. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4527 (1993)
65. M. Fachini, V. Lucchini, G. Modena, M. Pasi, L. Pasquato. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3944 (1999)
66. V. Lucchini, G. Modena, L. Pasquato. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2297 (1995)
67. G. Capozzi, G. Melloni, G. Modena. *J. Chem. Soc. (C)*, 2617 (1970)
68. Н. В. Зык, Е. К. Белоглазкина, Н. С. Зефилов. *Журн. орг. химии*, **31**, 1283 (1995)
69. Н. В. Зык, Е. К. Белоглазкина, И. Д. Титанюк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2516 (1998)
70. Н. В. Зык, Е. К. Белоглазкина, С. З. Вацадзе, И. Д. Титанюк, Ю. А. Дубинская. *Журн. орг. химии*, **36**, 828 (2000)
71. N. V. Zyk, E. K. Beloglazkina, R. Gazzaeva, V. S. Tyurin, I. D. Titanyuk. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **155**, 33 (1999)
72. Н. В. Зык, Е. К. Белоглазкина, С. Е. Сосонюк, М. Н. Буланов, Ю. Б. Чудинов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1569 (2000)

73. Е.К.Белоглазкина, Н.В.Зык. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1846 (1995)
74. И.Д.Титаниук. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1999
75. A.G.Kutateladze, N.S.Zefirov, N.V.Zyk. *Sulfur Rep.*, **11**, 233 (1992)
76. L.Benati, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1050 (1987)
77. L.Benati, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *Tetrahedron*, **42**, 1145 (1986)
78. L.Benati, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1105 (1989)
79. L.Benati, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1113 (1989)
80. L.Benati, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *Gazz. Chim. Ital.*, **119**, 609 (1989)
81. L.Benati, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2261 (1985)
82. L.Benati, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2381 (1988)
83. L.Benati, L.Capella, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *Tetrahedron*, **50**, 12395 (1994)
84. L.Benati, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *Tetrahedron*, **49**, 5365 (1993)
85. Н.В.Зык, Е.К.Белоглазкина, М.А.Белова, Н.С.Зефи́ров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1874 (2000)
86. N.V.Zyk, E.K.Beloglazkina, M.A.Belova, S.V.Zatonsky, N.S.Zefirov. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **177**, 555 (2002)
87. М.А.Белова. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2002
88. Н.В.Зык, Е.К.Белоглазкина, М.А.Белова, И.Ф.Лещева, Н.С.Зефи́ров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1356 (2002)
89. W.L.Org, N.Kharasch. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6030 (1953)
90. N.Kharasch, C.M.Buess, S.I.Strashun. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3422 (1952)
91. T.L.Jacobs, R.N.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6397 (1960)
92. W.H.Mueller, P.E.Butler. *J. Org. Chem.*, **33**, 1533 (1968)
93. T.L.Jacobs, R.C.Krammerer. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6213 (1974)
94. D.G.Garratt, P.L.Beaulieu. *Can. J. Chem.*, **57**, 119 (1979)
95. G.H.Schmid, D.G.Garratt, Sh.Yeroushalm. *J. Org. Chem.*, **43**, 3764 (1978)
96. D.G.Garratt, P.L.Beaulieu. *Can. J. Chem.*, **58**, 1275 (1980)
97. D.G.Garratt, P.L.Beaulieu. *Can. J. Chem.*, **58**, 2746 (1980)
98. М.А.Ибрагимов, В.А.Смит, М.И.Лазарева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 392 (1985)
99. И.П.Смолякова, В.А.Смит, А.И.Луценко, Е.Д.Даева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 114 (1990)
100. D.G.Garratt, P.L.Beaulieu, V.M.Morisset, M.Ujjainwalla. *Can. J. Chem.*, **58**, 2737 (1980)
101. Р.А.Беккер, В.Я.Попкова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1123 (1982)
102. А.Г.Кутателадзе, Н.В.Зык, О.В.Дениско, Н.С.Зефи́ров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1689 (1990)
103. А.Г.Кутателадзе, Н.В.Зык, О.В.Дениско, Н.С.Зефи́ров. *Журн. орг. химии*, **27**, 659 (1991)
104. О.В.Дениско. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1993
105. Е.И.Гриценко, Г.Г.Бутенко, В.В.Племенков. *Журн. орг. химии*, **20**, 741 (1984)
106. Ф.Р.Танташева, В.С.Савельев, Е.А.Бердников, Е.Г.Катаев. *Журн. орг. химии*, **14**, 478 (1978)
107. H.Fisher, M.Klippe, H.Lerche, T.Severin, G.Wanninger. *Chem. Ber.*, 399 (1990)
108. P.B.Hopkins, P.L.Fuchs. *J. Org. Chem.*, **43**, 1208 (1978)
109. F.Cooke, R.Moerck, J.Schwindeman, Ph.Magnus. *J. Org. Chem.*, **45**, 1046 (1980)
110. T.Nakai, T.Mimura. *Tetrahedron Lett.*, 531 (1979)
111. J.V.Comasseto, P.H.Menezes, H.A.Stefani, G.Zeni, A.L.Braga. *Tetrahedron*, **52**, 9687 (1996)
112. W.Yu, Z.Jin. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9840 (2000)
113. M.Su, W.Yu, Z.Jin. *Tetrahedron Lett.*, 3771 (2001)
114. W.E.Truce, M.M.Boudakian, R.F.Heine, R.J.McManimie. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2743 (1956)
115. W.E.Truce, J.A.Simms, M.M.Boudakian. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 695 (1956)
116. W.E.Truce, J.A.Simms. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2756 (1956)
117. E.P.Kohler, H.A.Potter. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1316 (1935)
118. Р.Н.Кудякова, А.Н.Волков, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 213 (1979)
119. *Синтезы органических препаратов. Т. 4.* Изд-во иностр. лит-ра, Москва, 1953
120. I.Tahido, K.Itabashi. *Synthesis*, 817 (1987)
121. V.A.Petrosyan, M.E.Niyazymbetov, L.P.Konyushkin, V.P.Litvinov. *Synthesis*, 841 (1990)
122. В.А.Трофимов, С.В.Амосова, Н.К.Гусарова, Г.К.Мусорин. *Tetrahedron*, **38**, 713 (1982)
123. В.В.Носырева, С.В.Амосова, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **19**, 2044 (1983)
124. V.Rosnati, A.Saba, A.Salimbeni. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 167 (1981)
125. Н.П.Петухова, Н.Е.Донцова, Е.Н.Прилежаева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 467 (1979)
126. H.J.Cristau, B.Chabaud, R.Labandiniere, H.Christol. *J. Org. Chem.*, **51**, 875 (1986)
127. Sh.Murahashi, M.Yamamura, K.Yanagisawa, N.Mita, K.Kondo. *J. Org. Chem.*, **44**, 2408 (1979)
128. R.Adams, A.Ferretti. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4927 (1959)
129. М.К.Гаджиев, Н.М.Небиеридзе, З.С.Амиридзе, Т.В.Шарашенидзе. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **12**, 70 (1986)
130. A.G.Schultz, W.Y.Fu, R.D.Lucci, B.G.Kurr, K.M.Lo, M.Boxer. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2140 (1978)
131. F.Akiyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 936 (1977)
132. В.М.Трост, А.С.Лавоие. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5075 (1983)
133. И.Г.Мурсакулов, Э.А.Рамазанов, Ф.Ф.Керимов, И.М.Аббасов, Н.С.Зефи́ров. *Журн. орг. химии*, **26**, 1638 (1990)
134. O.De Lucchi, G.Modena. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 914 (1982)
135. D.N.Harpp, T.Aida, T.H.Chan. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1795 (1985)
136. С.Гроновиц, Т.Фрейд. *Химия гетероцикл. соединений*, 435 (1978)
137. J.O.Karlsson, A.Svensson, S.Gronowitz. *J. Org. Chem.*, **49**, 2018 (1984)
138. Я.Л.Гольдфарб, Е.П.Захаров. *Химия гетероцикл. соединений*, 337 (1977)
139. Е.П.Захаров, Я.Л.Гольдфарб. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1877 (1978)
140. Е.П.Захаров, Ф.М.Стоянович, Я.Л.Гольдфарб. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2530 (1985)
141. O.Ito, C.M.Fleming. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 689 (1989)
142. Y.Ichinoze, K.Wakamatsu, K.Nozaiki, J.-L.Birbaum, K.Oshima, K.Utimoto. *Chem. Lett.*, 1647 (1987)
143. L.Benati, L.Capella, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1035 (1995)
144. H.Kuniyasu, A.Ogawa, K.Sato, I.Ruy, N.Kambe, N.Sonoda. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5902 (1992)
145. L.Han, M.Tanaka. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8249 (1998)
146. K.Sugoh, H.Kuniyasu, T.Sugae, A.Ohtaka, Y.Takai, A.Tanaka, C.Machino, N.Kambe, H.Kurosawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5108 (2001)
147. A.Ogawa, T.Ikeda, K.Kimura, T.Hirao. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5108 (1999)
148. A.Ogawa. *J. Organomet. Chem.*, **611**, 463 (2000)
149. U.Koelle, Ch.Rietmann, J.Tjoe, T.Wagner. *Organometallics*, **14**, 703 (1995)
150. P.Magnus, D.Quagliato. *J. Org. Chem.*, **50**, 1621 (1985)
151. А.Н.Мирскова, А.В.Мартынов, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **16**, 2076 (1980)
152. М.Г.Воронков, Е.Н.Дерягина, М.А.Кузнецова. *Журн. орг. химии*, **16**, 1776 (1980)
153. Б.А.Шанян, А.Н.Мирскова. *Журн. орг. химии*, **19**, 506 (1983)
154. S.J.Cristol, B.B.Jarvis. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3095 (1966)
155. A.D.Rodriguez, A.Nickon. *Tetrahedron*, **41**, 4443 (1985)
156. J.N.Denis, A.Krief. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3407 (1982)
157. T.Oida, S.Tanimoto, H.Ikehira, M.Okano. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 959 (1983)
158. T.Cohen, G.Herman, J.R.Falck, A.J.Mura Jr. *J. Org. Chem.*, **40**, 812 (1975)
159. J.N.Denis, S.Desauvage, L.Hevesi, A.Krief. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4009 (1981)

160. T.Cohen, Z.Kosarych. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3955 (1980)
161. R.K.Haynes, S.C.Vonwiller, J.P.Stokes, L.M.Merlino. *Aust. J. Chem.*, **41**, 881 (1988)
162. N.U.Hofslokk, L.Skattebol. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3085 (1999)
163. B.M.Trost, M.J.Crimmin, D.Butler. *J. Org. Chem.*, **43**, 4549 (1978)
164. R.D.Miller, D.R.McKean. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2619 (1983)
165. V.Reutrakul, P.Poochaivatananon. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 531 (1983)
166. K.Kobayashi, M.Kawakita, K.Yokota, T.Mannami, K.Yamamoto, O.Morikawa, H.Konishi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1401 (1995)
167. M.Ishida, T.Iwata, M.Yokoi, K.Kaga, Sh.Kato. *Synthesis*, 632 (1985)
168. J.I.Grayson, S.Warren. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1*, 2263 (1977)
169. E.Stephan, A.Olaru, G.Jaouen. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 8571 (1999)
170. M.Mikolajczyk, S.Grzejszczak, W.Midura, A.Zatorski. *Synthesis*, 278 (1975)
171. C.C.Silveira, G.Perin, A.L.Braga, M.J.Dabdoub, R.G.Jacob. *Tetrahedron*, **55**, 7421 (1999)
172. T.Agawa, M.Ishikawa, M.Komatsu, Y.Ohshiro. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1205 (1982)
173. P.Cuadrado, A.M.Gonzalez-Nogal. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1111 (2000)

METHODS FOR THE SYNTHESIS OF VINYL SULFIDES

N.V.Zyk, E.K.Beloglazkina, M.A.Belova, N.S.Dubinina

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-0290*

Data on the methods for the synthesis of vinyl sulfides are considered and generalised. The attention is focused on the methods based on the electrophilic sulfenylation of unsaturated compounds.

Bibliography — 173 references.

Received 6th November 2002