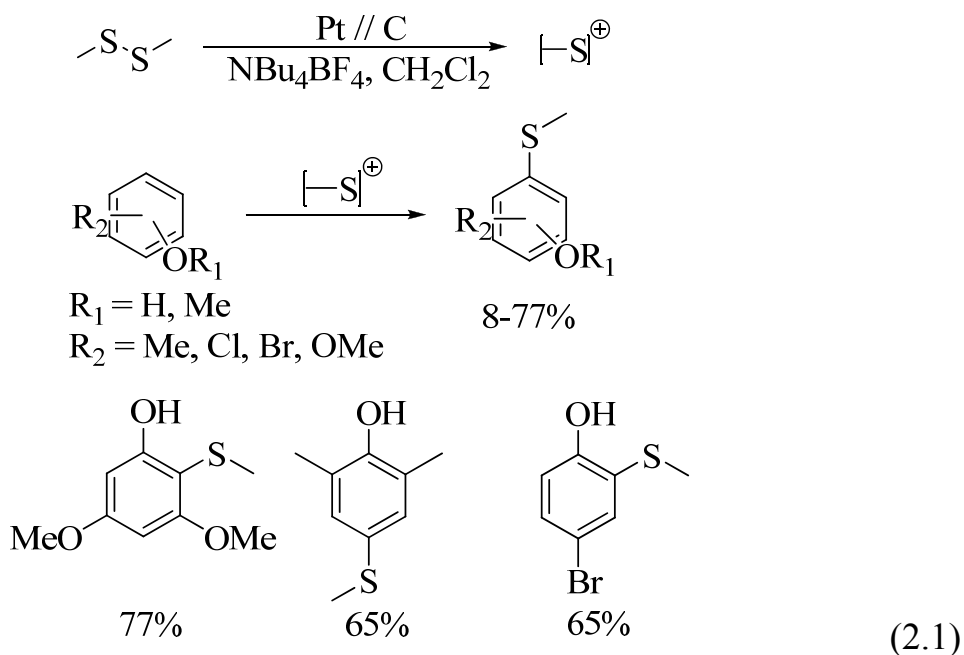


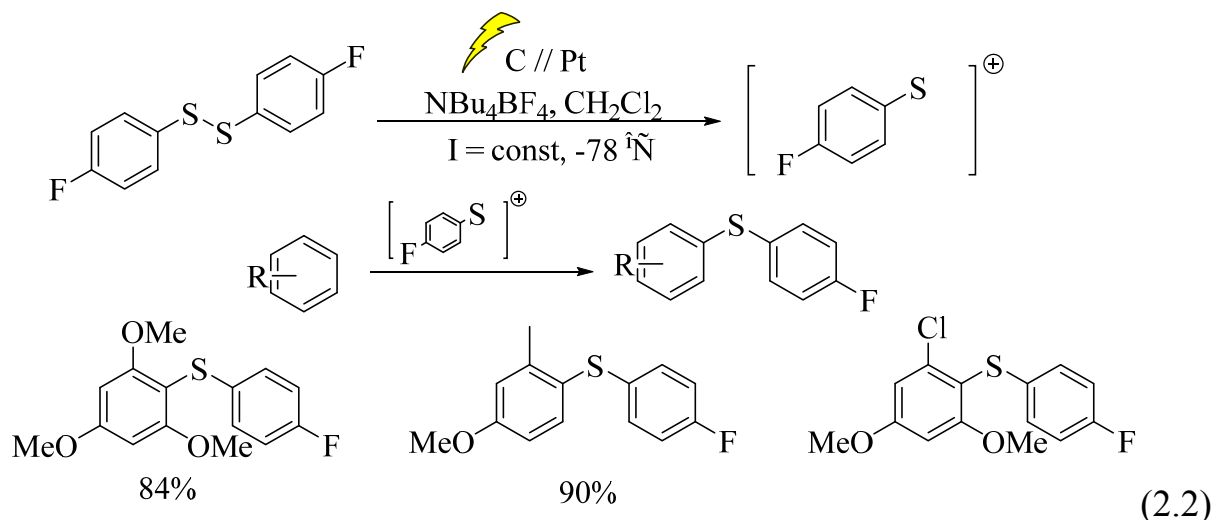
2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ МОНО- И ПОЛИСУЛЬФИДОВ

2.1. Методы синтеза моносουλфидов

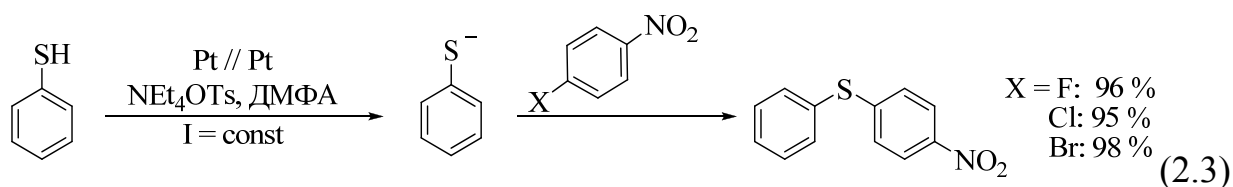
В результате реакций электрофильного замещения при взаимодействии аренов с сероцентрированными катионами, генерированными на основе дисульфидов, образуются тиоэфиры. Электрохимическое окисление диметилдисульфида при взаимодействии с рядом ароматических соединений приводит к метиларилсульфидам [1, 2]. Преимущественно в таких реакциях образуются монозамещенные производные, однако для 4-метиланизола и 3-метоксианизола характерно образование дизамещенных продуктов с выходом 11 и 26 % соответственно (схема 2.1).



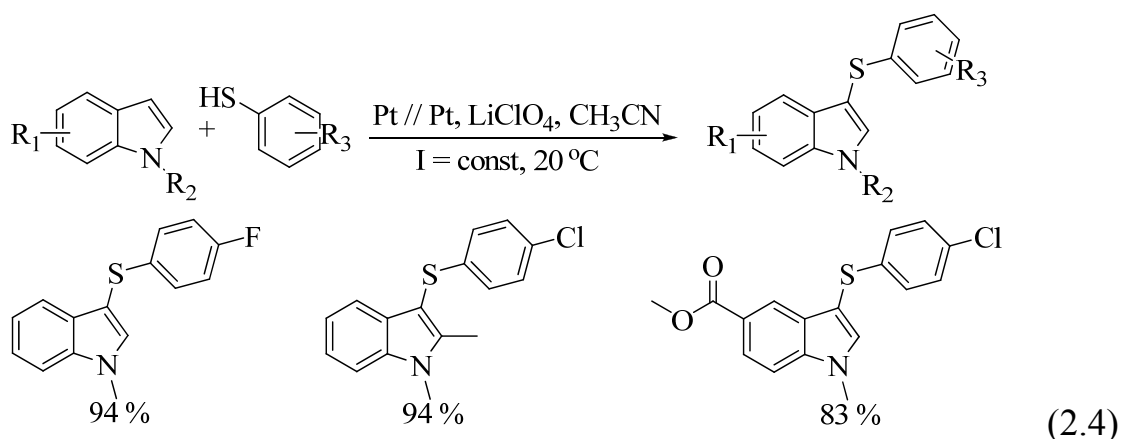
Аналогичным образом происходит синтез диарилсульфида при использовании электрогенерированных арил-бис(арилтио)сульфо-катионов (где Ar = 4-фторбензол) в качестве эквивалента катиону Ar-S⁺ для тиолирования трех различных ароматических субстратов [3–5] (схема 2.2).



Наряду с электроокислением сернистых соединений известны примеры использования катодной активации в синтезе диарилсульфидов. В гальваностатическом режиме восстановление тиофеноладо тиофенолят-аниона в присутствии активированных арилгалогенидов способствует протеканию реакций нуклеофильного замещения, что приводит к сульфидам с выходом 95–98 % (схема 2.3) [6].

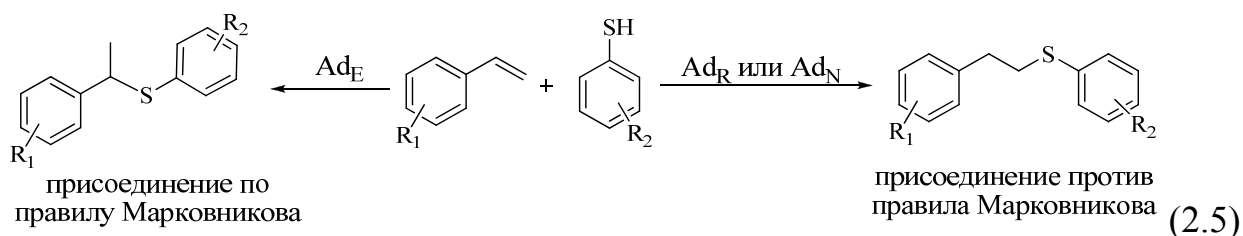


Разработан электрохимический способ получения различных тиоэфиров на основе производных индола и замещенных тиофенолов в гальваностатическом режиме (схема 2.4) [7].

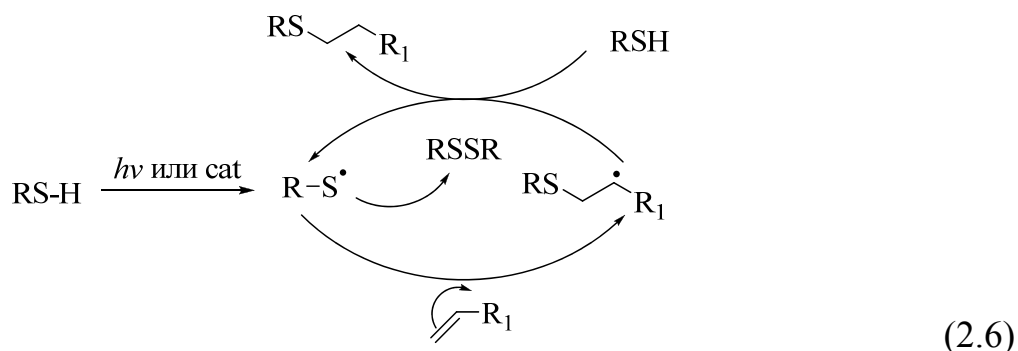


Реакция тиолирования олефинов, протекающая против правила Марковникова, широко используется для формирования C-S-связи благодаря ря-

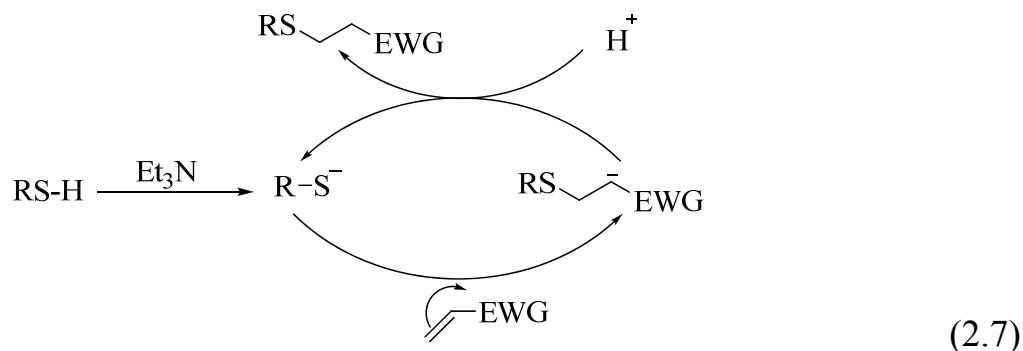
ду преимуществ, включающих простоту и атом-экономичность синтеза, а также легкость выделения целевых продуктов. Реакция может протекать по двум направлениям: радикальному (Ad_R) или нуклеофильному (Ad_N) с образованием линейных продуктов присоединения. Взаимодействие олефинов и тиолов по альтернативному маршруту – электрофильное присоединение (Ad_E) обеспечивает образование разветвленных продуктов (схема 2.5) [8].



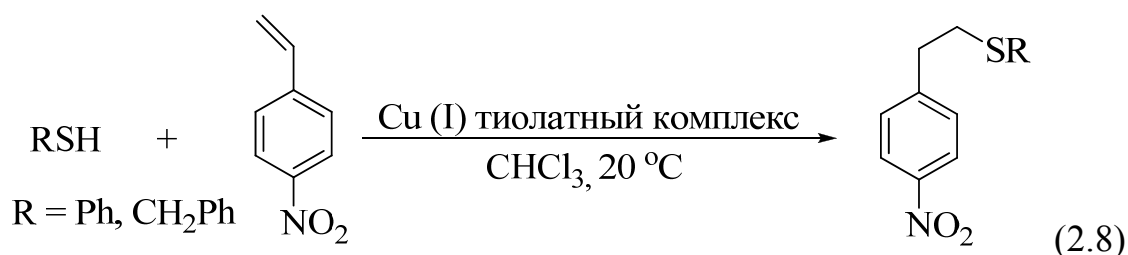
Реакция радикального присоединения протекают с участием тиольного радикала, который образуется в условиях фотоактивации или в присутствии катализатора. Взаимодействие $RS^\bullet$ с алкеном по $C=C$ -связи сопровождается образованием сероцентрированного радикала, который отщепляет от второй молекулы тиола водород и образует целевой несимметричный сульфид, а также новый тиольный радикал, способный к дальнейшим превращениям (схема 2.6) [9].



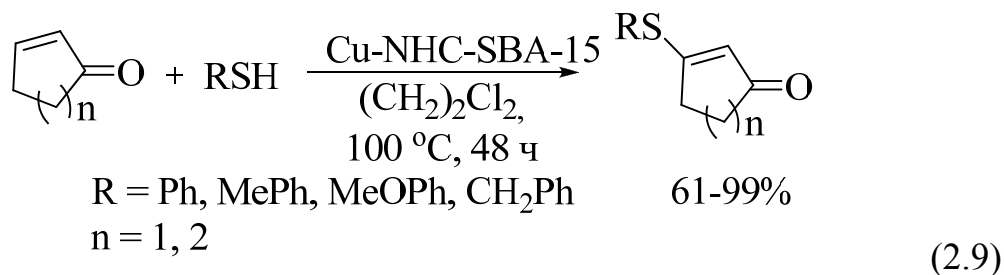
Известны тиол-ен реакции, способные протекать путем нуклеофильного присоединения тиола к алкену в присутствии основания (первичных/вторичных аминов, а также некоторых фосфинов) [10]. Например, депротонирование тиола в присутствии каталитического количества триэтиламина приводит к тиолат-аниону, который, в результате присоединения к алкену, образует промежуточный анион. Данный интермедиат способствует депротонированию тиола или катиона триэтиламмония для формирования продукта тиол-ен присоединения (схема 2.7) [11].



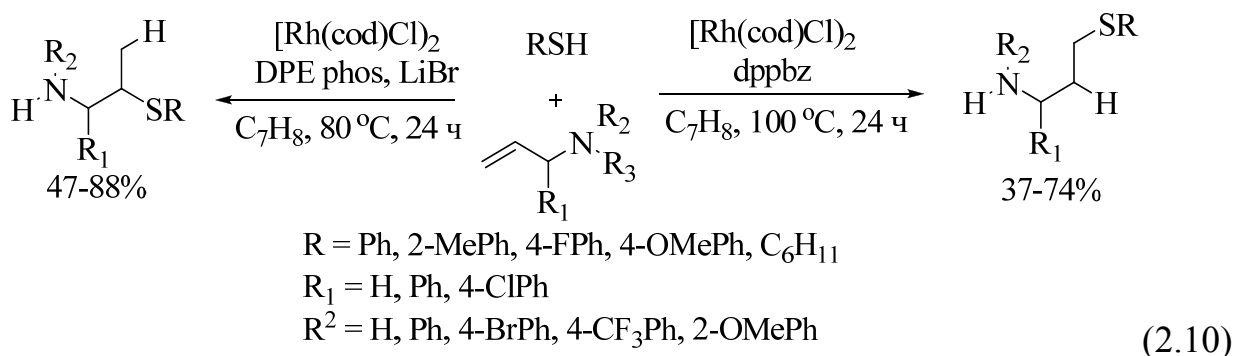
Применение тиолатного комплекса меди(I) в качестве катализатора тиол-ен реакции между электронно-дефицитным замещенным винил-ареном и тиолом благоприятствует образованию несимметричного сульфида при комнатной температуре (схема 2.8) [12].



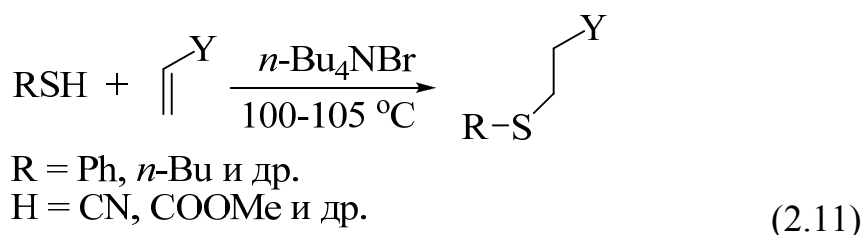
Использование гетерогенной каталитической системы на основе комплекса *N*-гетероциклического карбена меди (Cu-NHC), нанесенного на мезопористый кремнезем (SBA-15), приводит к протеканию высоко стереоселективного процесса гидротиолирования электронно-дефицитных алкенов (схема 2.9) [13].



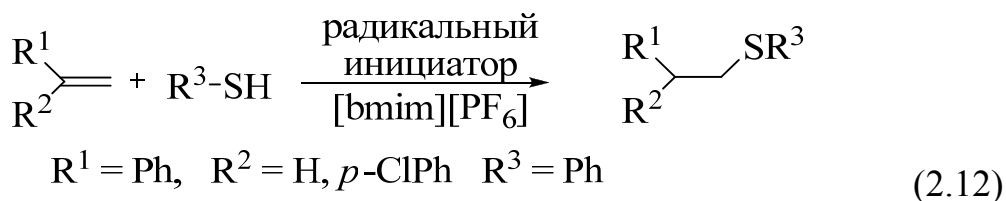
Применение родиевого катализатора в реакциях гидротиолирования аллиламинов тиолами способствует образованию целевых соединений против правила Марковникова с выходом до 74 % [14]. В свою очередь, продукты присоединения по правилу Марковникова получены с выходом 47–88 %. Реакция является хемо-, регио- и стереоселективной в зависимости от размера и угла расположения фосфинового лиганда (схема 2.10).



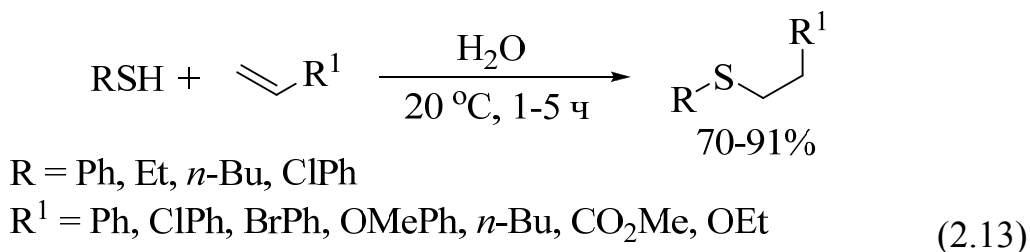
Использование бромиды тетрабутиламмония в качестве катализатора сопряженного присоединения тиолов к электронно-дефицитным алкенам приводит к получению линейного тиоэфира (схема 2.11) [15].



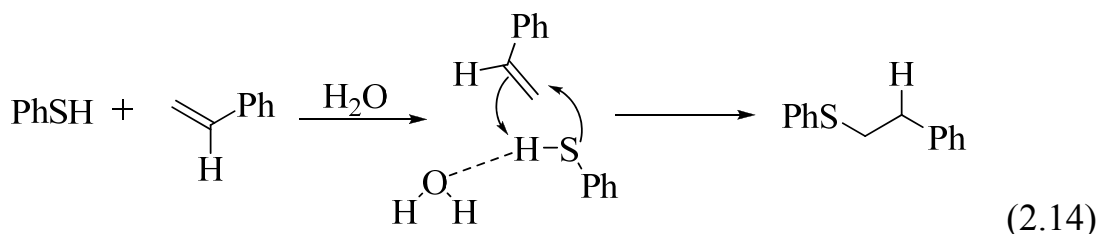
Недостатками этого метода являются необходимость активации алкенов при повышенной температуре и вероятность образования продуктов полимеризации при высокой температуре. Сочетание действия свободно-радикального инициатора и специфических свойств ионной жидкости позволило провести синтез тиоэфиров при взаимодействии тиолов с олефинами (схема 2.12) [16].



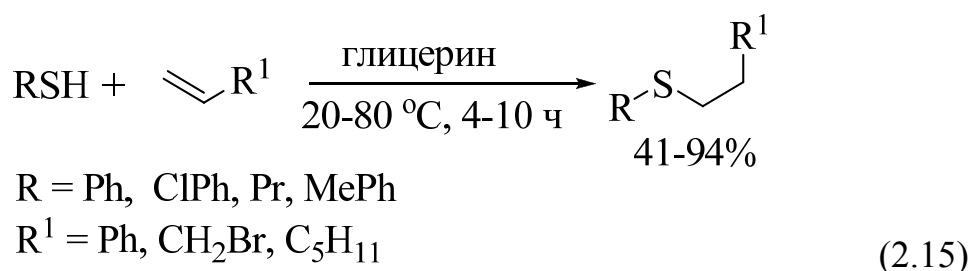
Разработан метод синтеза сульфидов, основанный на катализируемой водой реакции присоединения тиолов к неактивированным алкенам, протекающей против правила Марковникова при комнатной температуре (схема 2.13) [17].



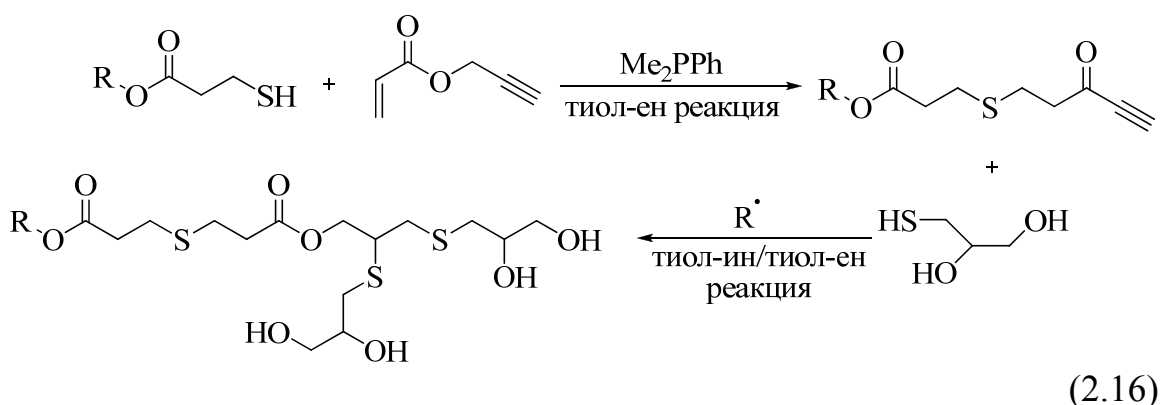
Основными преимуществами данного метода являются экологичность и простота процесса, а также универсальность применения при наличии различных функциональных групп. Благоприятное воздействие молекул H_2O предположительно связано с образованием водородных связей между водой и тиолом с последующим нуклеофильным присоединением тиолат-аниона по двойной связи против правила Марковникова (схема 2.14).



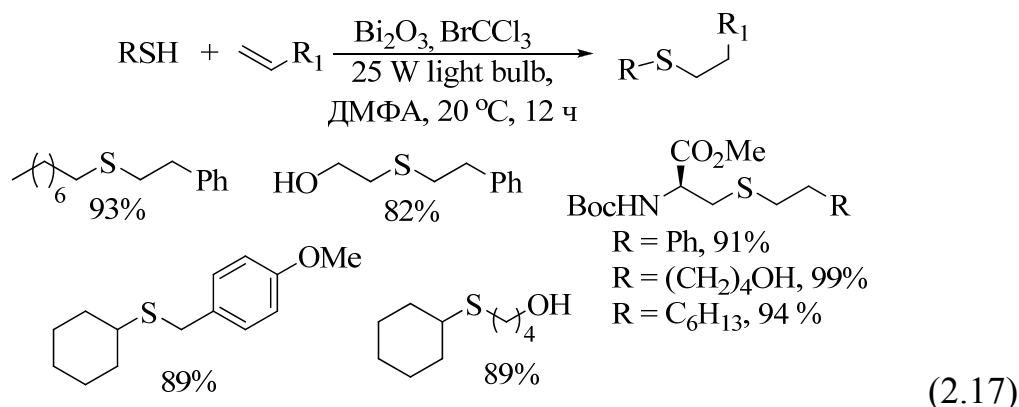
Предложен «зеленый» метод синтеза тиоэфиров с использованием глицерина в качестве регенерируемого растворителя (схема 2.15) [18].



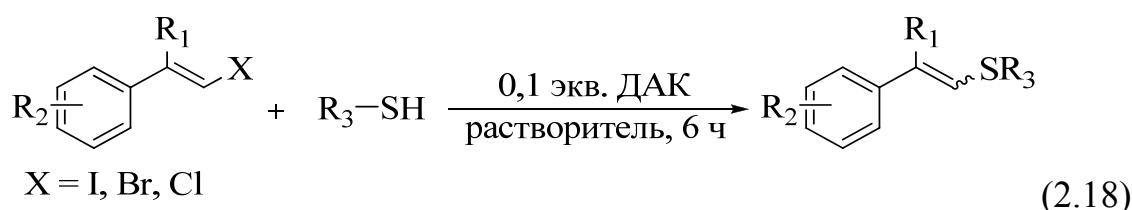
В ходе взаимодействия тиолов с алкенами или алкинами в присутствии Me_2PPh могут быть получены полифункциональные материалы (схема 2.16) [16].



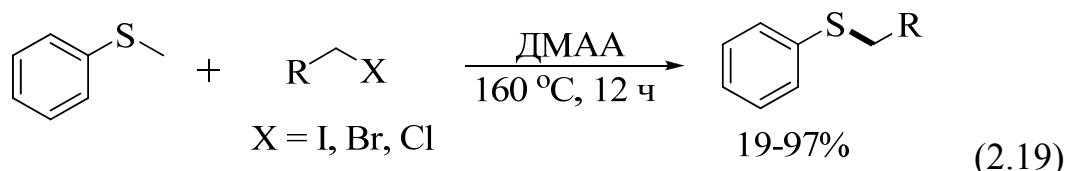
Гидротиолирование олефинов тиолом также эффективно протекает в фотокаталитических условиях в присутствии оксида висмута(III), что приводит к образованию линейных тиоэфиров (схема 2.17) [19].



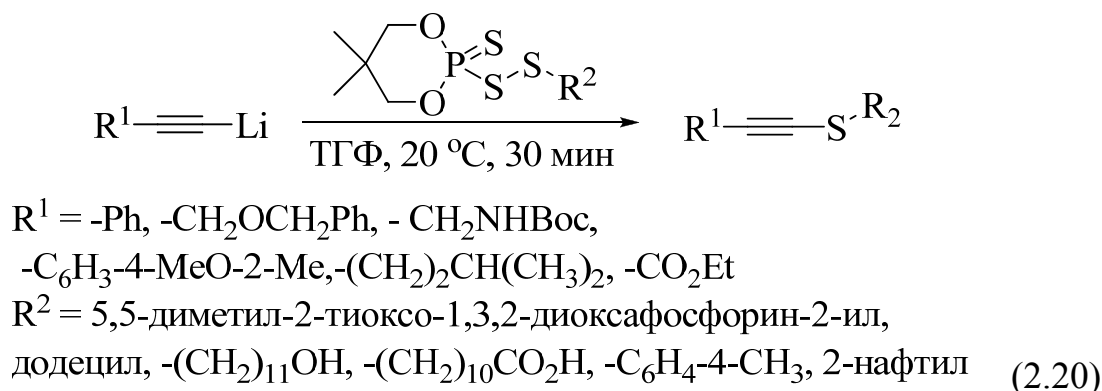
В качестве инициатора радикальных реакций винилгалогенидов с тиолами в протонных и апротонных растворителях выступает динитрил азобисмасляной кислоты (ДАК), что в результате приводит к винил- и алкилсульфидам с выходом до 96 % (схема 2.18) [20].



Арилалкилсульфиды и симметричные диалкилсульфиды могут быть получены в результате трансалкилирования исходных сульфидов алкилгалогенидами в присутствии *N,N*-диметилацетамида (ДМАА) по ионному механизму через образование сульфониевых интермедиатов (схема 2.19) [21].



Несимметричные алкилсульфиды амино-, гидрокси- и карбоксильными группами образуются в ходе взаимодействия производных ацетиленида лития и 5,5-диметил-2-тиоксо-1,3,2-диоксафосфоринан-2-дисульфанила при комнатной температуре в среде тетрагидрофурана (схема 2.20) [22].



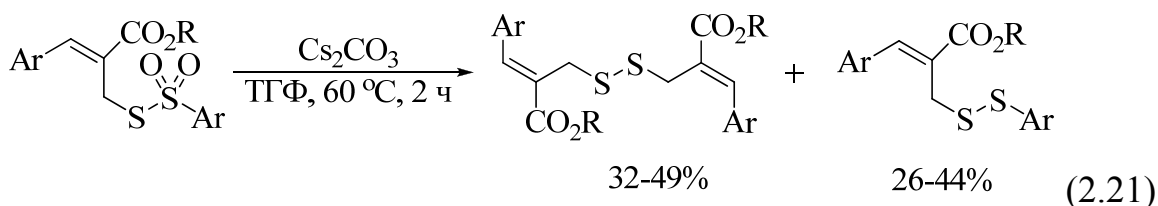
Таким образом, показано, что существуют различные подходы к формированию связи C-S, позволяющие получать тиоэфиры различного строения.

2.2. Методы синтеза органических дисульфидов

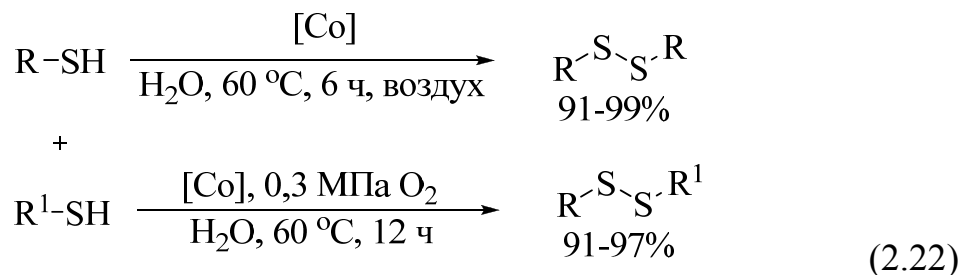
В большинстве случаев для получения органических дисульфидов в качестве исходных веществ используются тиолы. Выделяют два вида реакций: 1) окислительное сочетание тиолов и их производных в присутствии различных окислительных агентов; 2) тиоалкилирование (или тиолиз) серосодержащих соединений посредством нуклеофильного замещения легко уходящих групп тиолат-анионом. Однако данные методы имеют определенные недостатки, такие как длительное время протекания реакции, жёсткие условия, сложность реализации процесса, переокисление целевых продуктов и необходимость использования дорогостоящих реагентов. Кроме того, окисление тиолов чаще приводит к образованию симметричных дисульфидов, синтез же несимметричных дисульфидов требует особого методологического подхода.

2.2.1. Окислительное сочетание тиолов

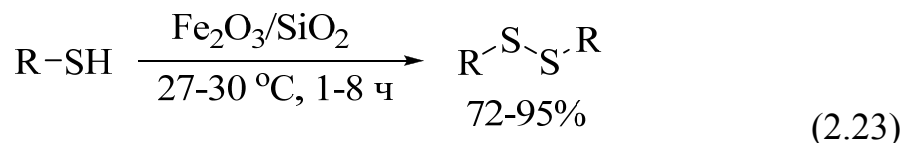
Симметричные и несимметричные аллилдисульфиды получают из аллилтиосульфонов в присутствии Cs_2CO_3 в тетрагидрофуране при нагревании до 60 °C (схема 2.21) [23].



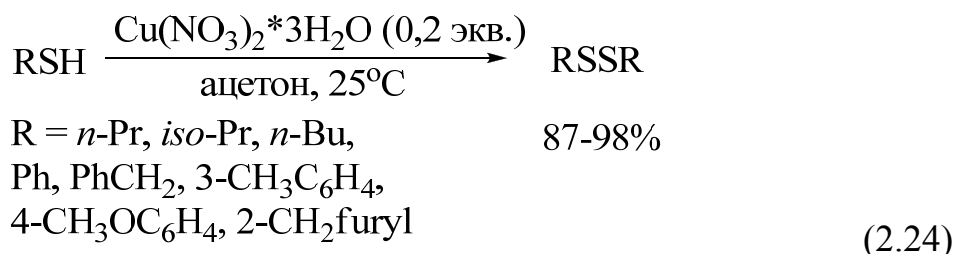
Аэробное окислительное сочетание тиолов в водной среде с использованием фталоцианина кобальта(II) в качестве катализатора способствует образованию симметричных и несимметричных дисульфидов с выходом до 99 % (схема 2.22) [24].



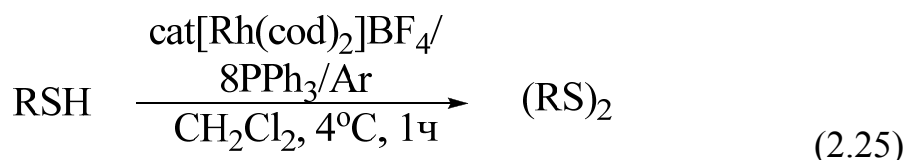
Оксид железа(III), нанесенный на диоксид кремния, применяют в качестве эффективного катализатора окисления тиолов до дисульфидов при комнатной температуре в отсутствие растворителей, что ведет к целевым продуктам с выходом 72–95 % (схема 2.23) [25].



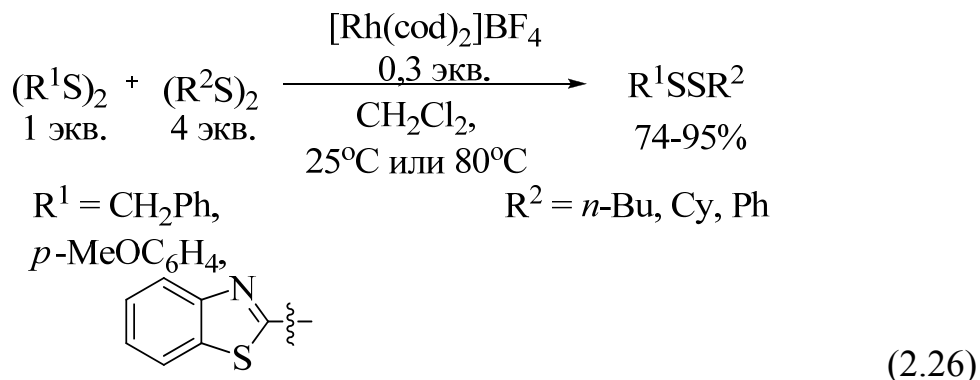
Каталитическое превращение тиолов в соответствующие дисульфиды происходит в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (схема 2.24) [26, 27]. Механизм реакции предполагает образование промежуточного тионитрит-интермедиата и генерирование $\text{Cu}(\text{I})$. В качестве растворителя используется ацетон, и реакция протекает при комнатной температуре с каталитическим количеством окислителя (0,2 экв.).



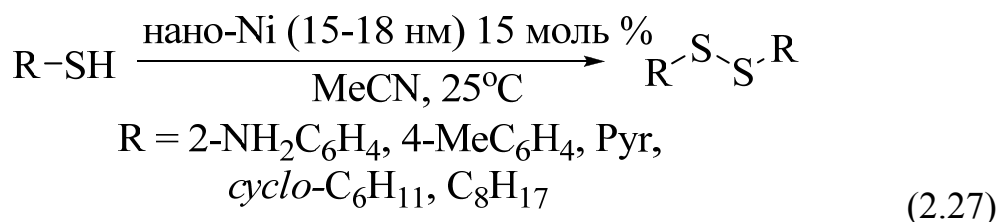
Наряду с соединениями меди и железа, комплексные соединения родия $[\text{Rh}(\text{Cod})_2]\text{BF}_4$ в присутствии PPh_3 -лиганда также используются как катализаторы в синтезе дисульфидов (схема 2.25) [28].



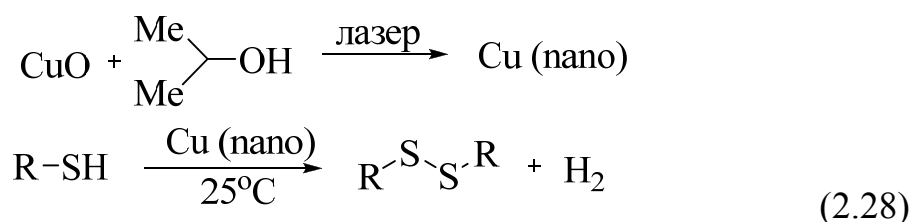
Комплекс $\text{Rh}(\text{I})$ играет роль катализатора в обменных реакциях между дисульфидами, что способствует образованию несимметричных дисульфидов в аэробных условиях (схема 2.26) [29].



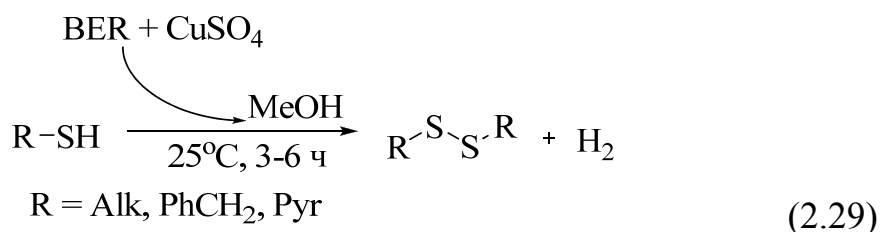
Наноразмерные частицы Ni являются «зеленым» регенерируемым катализатором, обеспечивающим селективный катализ при окислительном сочетании тиолов до дисульфидов без образования продуктов переокисления (схема 2.27) [30].



Генерируемые лазером из CuO наночастицы меди в изо-пропанолe применяют для окисления алифатических тиолов с длинной боковой цепью (схема 2.28) [31]. Коллоидный раствор наночастиц Cu изменяет окраску с винно-красного на коричневый после добавления тиола и выдержки в течение 12 часов с образованием игольчатых кристаллов дисульфидов.



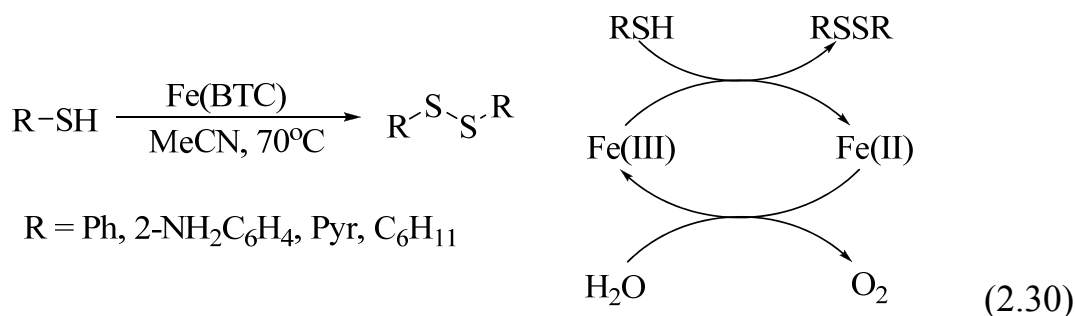
Медь, осажденная при восстановлении с использованием боргидридных ионообменных смол (BER), также может быть использована для реакции окисления тиолов до дисульфидов (схема 2.29) [32].



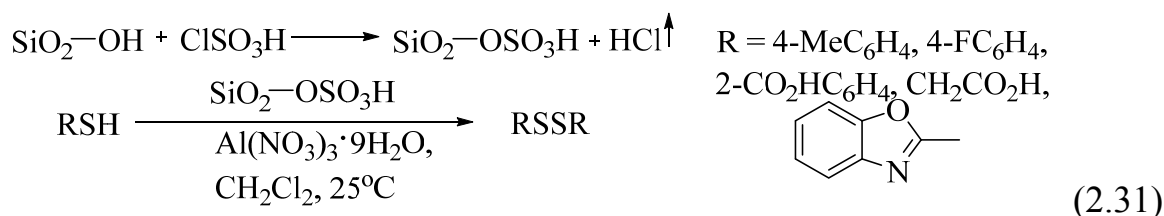
Установлено, что Cu-катализатор, приготовленный с использованием NaBH₄ с силикагелем и без него, а также медь, измельченная до порошка, проявляют гораздо меньшую эффективность по сравнению с системой BER-CuSO₄. В присутствии стирола при использовании данного катализатора диспропорционирование гексантиола ведет к образованию только соответствующего дисульфида.

В последнее время металлоорганические каркасные структуры (MOF) широко применяются в катализе, в том числе известны работы по использованию подобных объектов в реакциях окисления тиолов [33]. Коммерчески

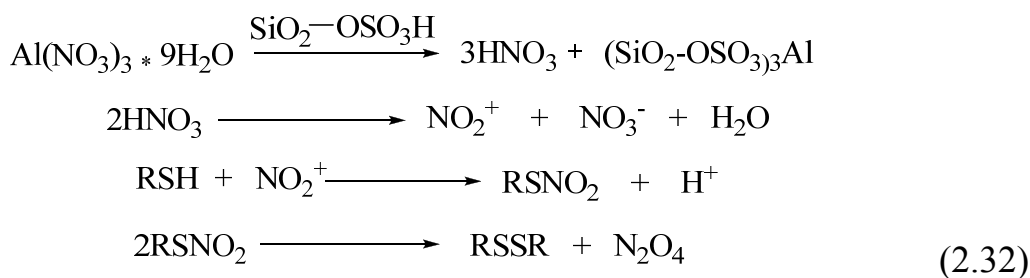
доступный 1,3,5-бензилтрикарбоксилат железа (Fe(BTC)) применяется в качестве катализатора при аэробном окислении тиолов до дисульфидов (схема 2.30) [34].



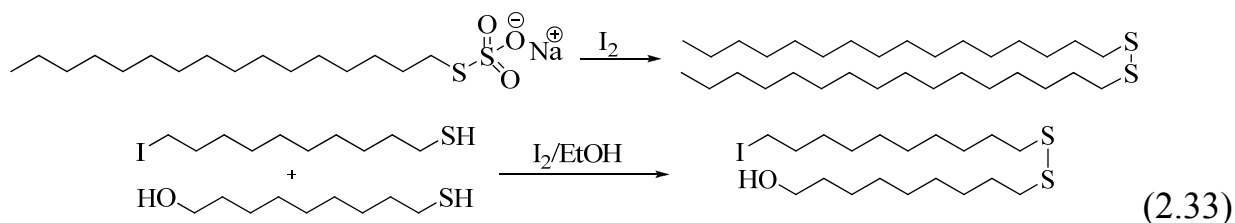
Гетерогенный кислотный катализатор на основе $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ и кремний-сульфонової кислоты ($\text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$) (КСК) (1: 1,1) эффективен в реакциях окислительного сочетания тиолов (схема 2.31) [35].



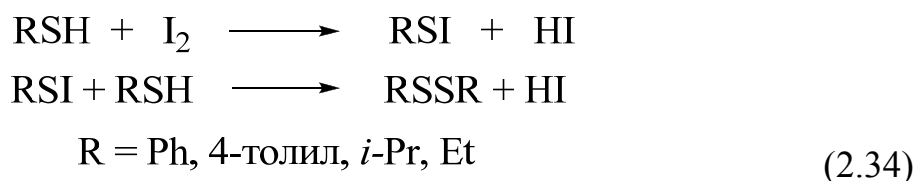
Особенностями используемого катализатора являются высокие выходы целевых дисульфидов (99 %) и отсутствие побочных продуктов сочетания. Предполагаемый механизм включает генерирование азотной кислоты из нитрата алюминия при воздействии КСК с последующим разложением азотной кислоты до катиона NO_2^+ , который реагирует с тиолом (схема 2.32).



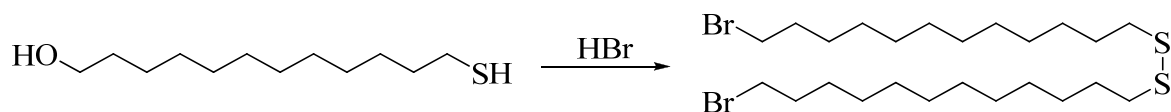
В синтезе дисульфидов с длинной боковой цепью одним из известных окислителей тиолов является йод. Например, натриевая соль тиосульфоновой кислоты и S-алкильный эфир (соль Бунте) при обработке йодом образуют дигексадецил дисульфид [36]. Несимметричный дисульфид 11-(12-йоддодецилдисульфанил)-ундека-1-ол может быть успешно синтезирован в этаноле при смешивании I_2 с 12-йод-додекан-1-тиолом и 11-меркапто-1-ундекаолом (схема 2.33) [37].



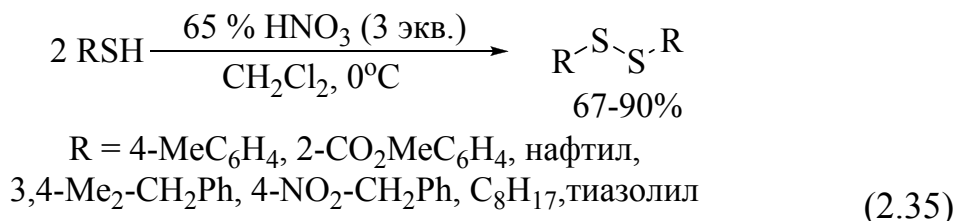
Для получения дисульфидов также используются каталитические количества йода или водного раствора HI в присутствии избытка ДМСО (схема 2.34) [38]. Реакция протекает в бензоле при комнатной температуре. Алкил- и арилтиолы быстро реагируют с йодом, однако наличие пространственно затрудненных заместителей негативно отражается на выходе дисульфидов.



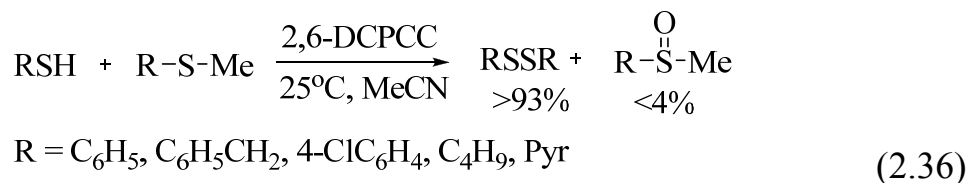
Наряду с йодом, HBr образованию дисульфидов благоприятствует наличие в реакционной смеси (схема 2.35) [39].



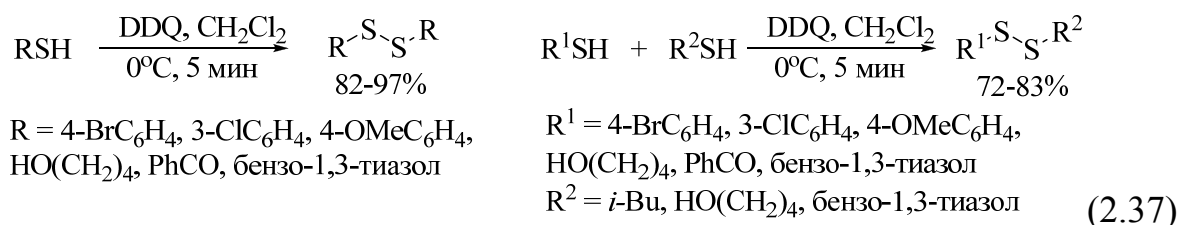
Окисление тиолов азотной кислотой протекает в CH_2Cl_2 по радикальному механизму при температуре 0°C в течение 1 часа (схема 2.35) [40].



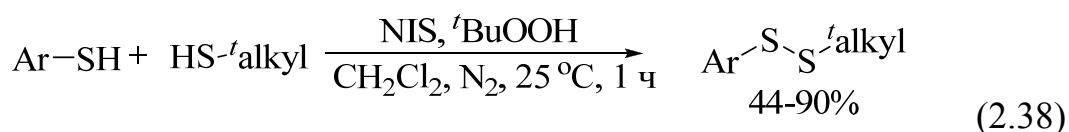
При использовании 2,6-дикарбоксипиридинхлорохромата (2,6-DCPCC) в качестве окислительного агента для получения дисульфидов из тиолов реакция идет в ацетонитриле, при комнатной температуре в течение 30 минут (схема 2.36) [41]. Алифатические, ароматические и гетероатомные тиолы окисляются независимо от присутствия сульфидов с образованием минимального количества сульфоксидов.



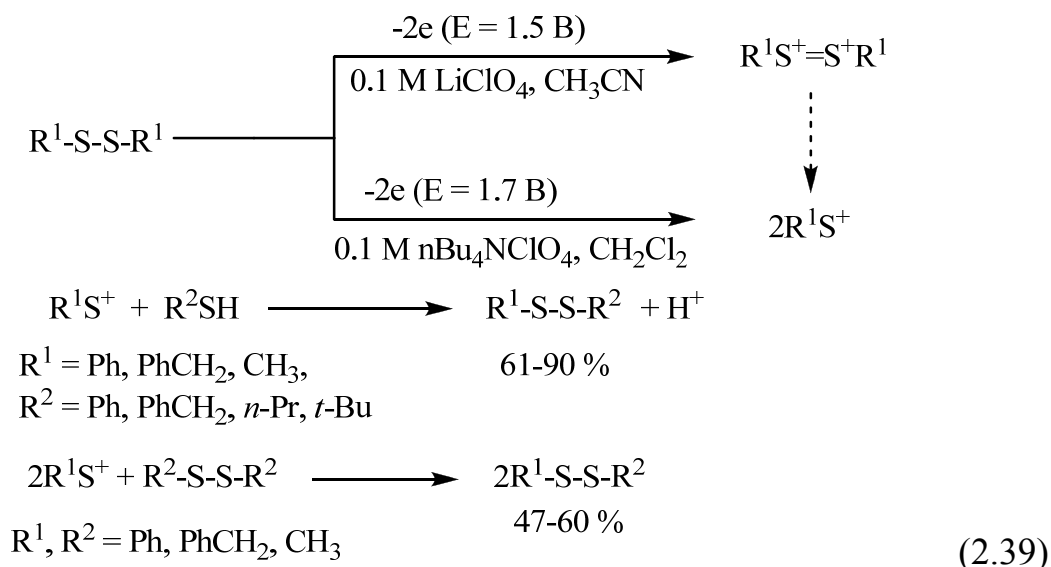
Применение в качестве окислителя 2,3-ди-хлор-5,6-ди-циано-1,4-бензохинона, известного как DDQ, в количестве 0,5 экв. способствует получению как симметричных, так и несимметричных дисульфидов [42]. Реакция протекает в CH_2Cl_2 при температуре 0 °C в течение 5 минут. Данный метод применим для вторичных тиолов, однако из-за пространственных затруднений не подходит для третичных тиолов, а также аминотиолов. Наибольший выход целевых несимметричных дисульфидов наблюдается в реакциях сочетания ароматических тиолов. Увеличение длины боковой цепи алифатического тиола в реакциях с ArSH приводит к снижению целевых продуктов реакции (схема 2.37).



Несимметричные арил-*трет*-алкил дисульфиды могут быть получены при окислительном сочетании соответствующих тиолов в присутствии радикальных инициаторов *трет*-бутилгидропероксида ($t\text{BuOOH}$) и *N*-йодсукцинимиды (NIS) (схема 2.38) [43].

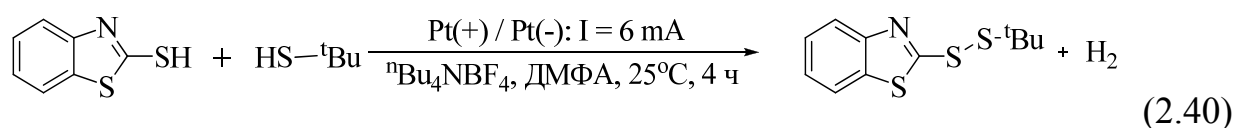


Электрохимическое окисление также представляет собой один из методов получения несимметричных дисульфидов [44]. Электрофильные частицы $\text{R}^1\text{S}^+=\text{S}^+\text{R}^1$ и R^1S^+ , генерируемые при электроокислении симметричных дисульфидов, реагируют с тиолом или другим дисульфидом с образованием несимметричных дисульфидов $\text{R}^1\text{S}_2\text{R}^2$. В CH_3CN дикатионный интермедиат фиксируется в большем количестве, чем монокатионный. В CH_2Cl_2 сероцентрированный монокатион генерируется при большем значении потенциала (схема 2.39).

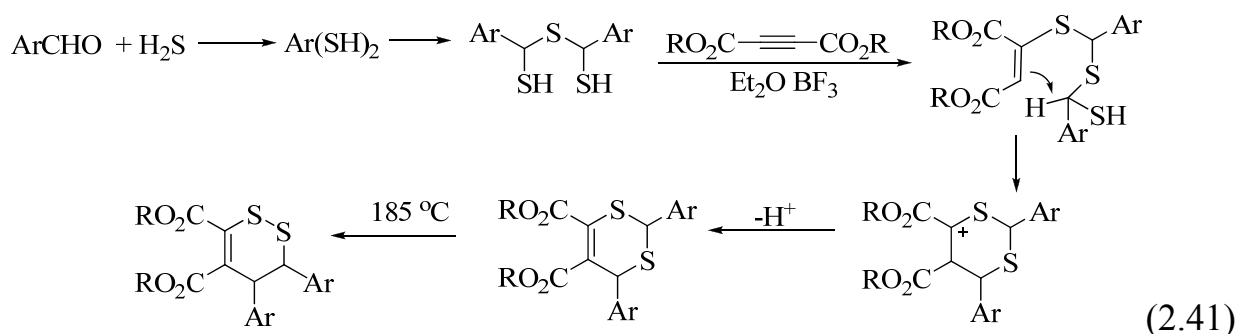


Данный метод имеет недостатки: ступенчатое электрохимическое окисление, длительное время реакции, трудоемкость процесса и невысокие выходы целевых продуктов.

В работе [45] предложен электрохимический метод получения несимметричных дисульфидов при комнатной температуре в гальваностатических условиях (схема 2.40).



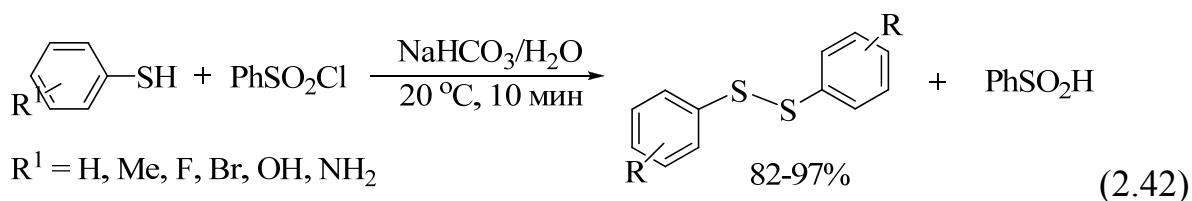
Образование циклических дисульфидов в результате внутримолекулярного окислительного сочетания тиолов представлено на примере взаимодействия сероводорода с ацетилдикарбоксилатом в присутствии ароматического альдегида ArCHO и эфира трехфтористого бора (Et_2OBF_3). Реакция протекает через образование 1,3-дитиина с последующей его перегруппировкой при температуре 185°C (схема 2.41) [46].



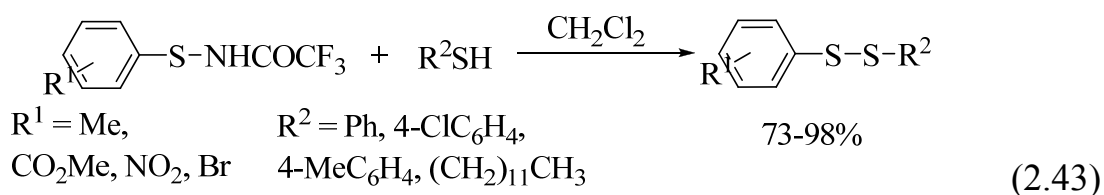
Поиск новых окислительных агентов, позволяющих в мягких условиях окислять тиолы до дисульфидов, является актуальным направлением синтеза ценных сераорганических соединений.

2.2.2. Тиаалкилирование серосодержащих соединений

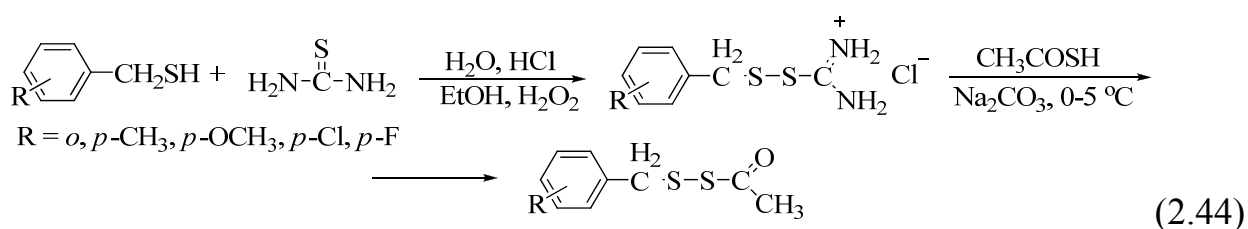
Синтез дисульфидов с использованием сульфонилхлорида протекает в мягких условиях в водной среде и при комнатной температуре [47]. Взаимодействие тиолов с фенилсульфонилхлоридом в мягкоосновной среде приводит к генерированию тиосульфонатного интермедиата, выполняющего роль переносчика тиольной группы. В результате реакции данного интермедиата с другой молекулой тиола формируется дисульфид (схема 2.42).



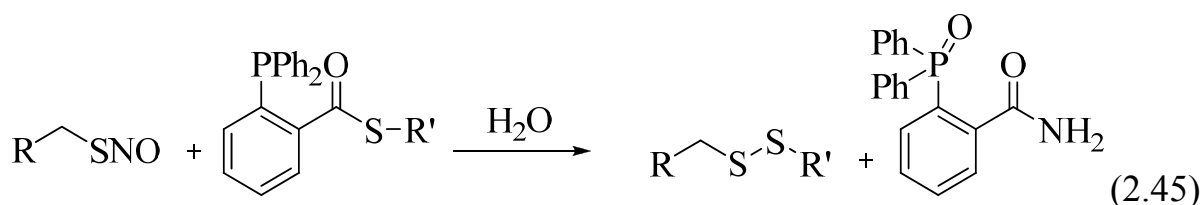
N-трифторметилацетил арилсульфонамиды предложены в качестве эффективных прекурсоров для получения несимметричных дисульфидов (схема 2.43) [48]. Прекурсор вступает в реакции нуклеофильного замещения с тиолами. Реакция протекает быстро и с высоким выходом.



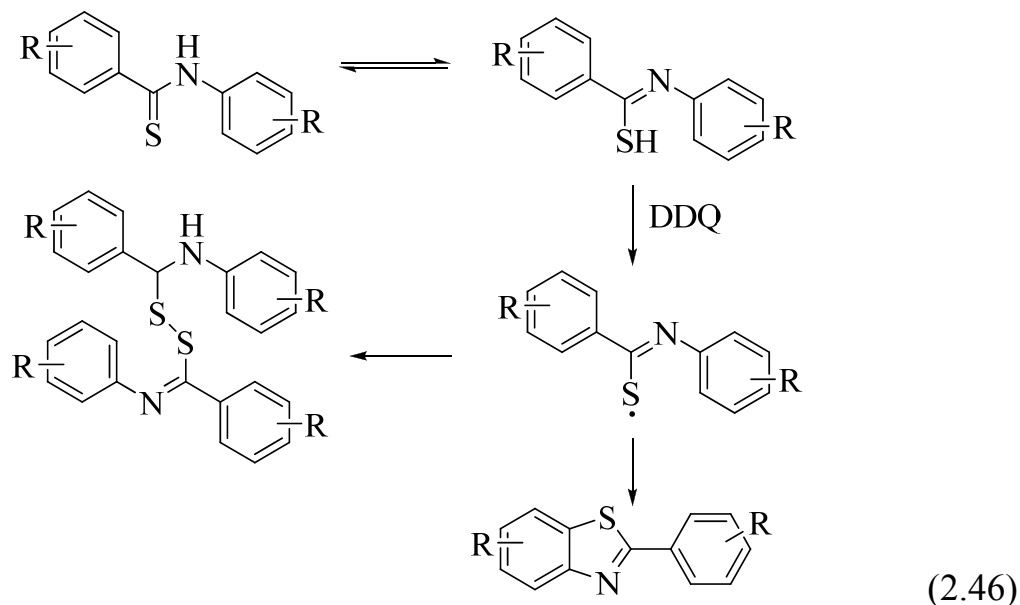
Известен метод синтеза несимметричных дисульфидов при взаимодействии тиола, тиомочевины и тиюксусной кислоты (схема 2.44) [49].



В работе [50] дисульфиды были получены в ходе реакции *S*-нитрозотиолов с *o*-фосфинозамещенным арилтиоэфиром при комнатной температуре, в среде ТГФ/фосфатный буфер (3:1, pH = 7,4) (схема 2.45).



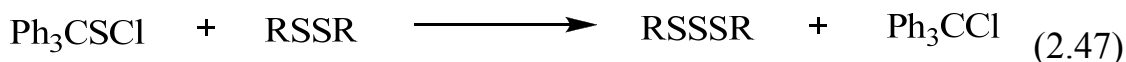
2,3-Ди-хлор-5,6-ди-циано-1,4-бензохинон (DDQ) также активно применяется для синтеза дисульфидов из арилтиоформанилидов [51]. Механизм реакции предполагает образование сероцентрированного радикала, который димеризуется или превращается в бензотиазольную форму в зависимости от природы заместителей в ароматическом кольце (схема 2.46).



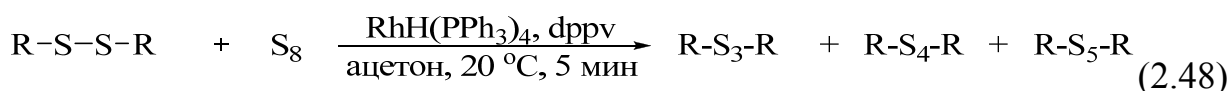
Реакция тиалкилирования позволяет получать дисульфиды на основе серосодержащих соединений различного строения, что является преимуществом такого рода взаимодействий.

2.3. Методы синтеза и свойства органических трисульфидов

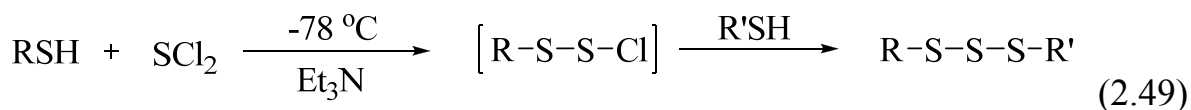
Взаимодействие трифенилметилсульфонилхлорида с ациклическим дисульфидом приводит к образованию трисульфидов с выходом 42–88 % (схема 2.47) [52].



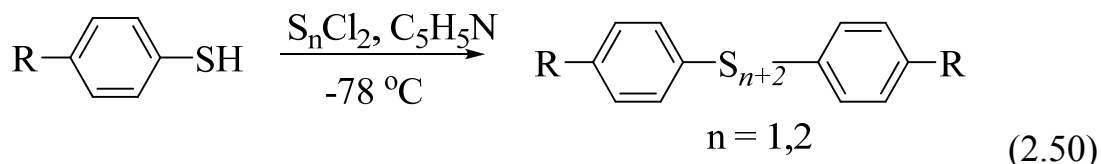
Катализатор на основе трифенилфосфинового комплекса родия ($\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$) способствует протеканию реакции обмена атомами серы между дисульфидом и элементарной серой с образованием смеси три-, тетра- и пента-сульфидов (схема 2.48) [53].



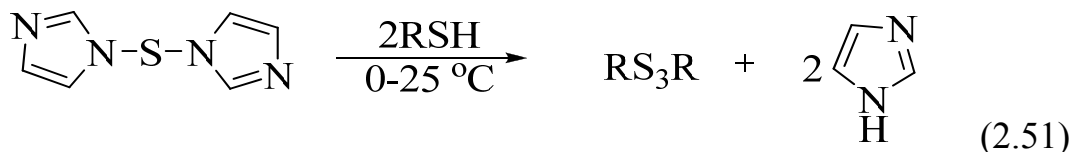
В присутствии триэтиламина, при температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, взаимодействие тиолов с хлоридом серы способствует синтезу несимметричных трисульфидов (схема 2.49) [54].



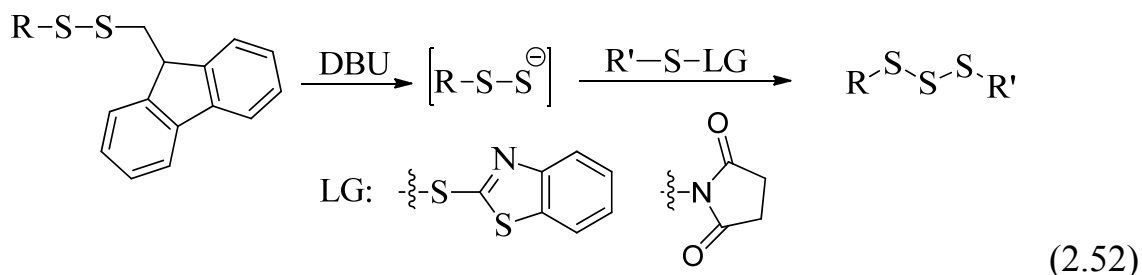
Смесь симметричных ароматических три- и тетрасульфидов получена в аналогичной реакции с S_nCl_2 с выходом 61–99 % (схема 2.50) [55].



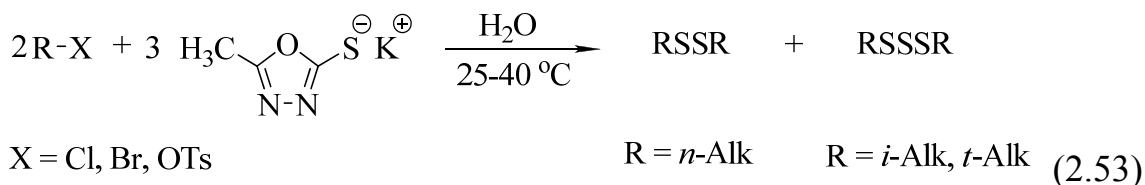
Синтез симметричных трисульфидов (66–90 %) протекает при взаимодействии 2 эквивалентов тиола с диимидазолсульфидом при температуре $0\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (схема 2.51) [56].



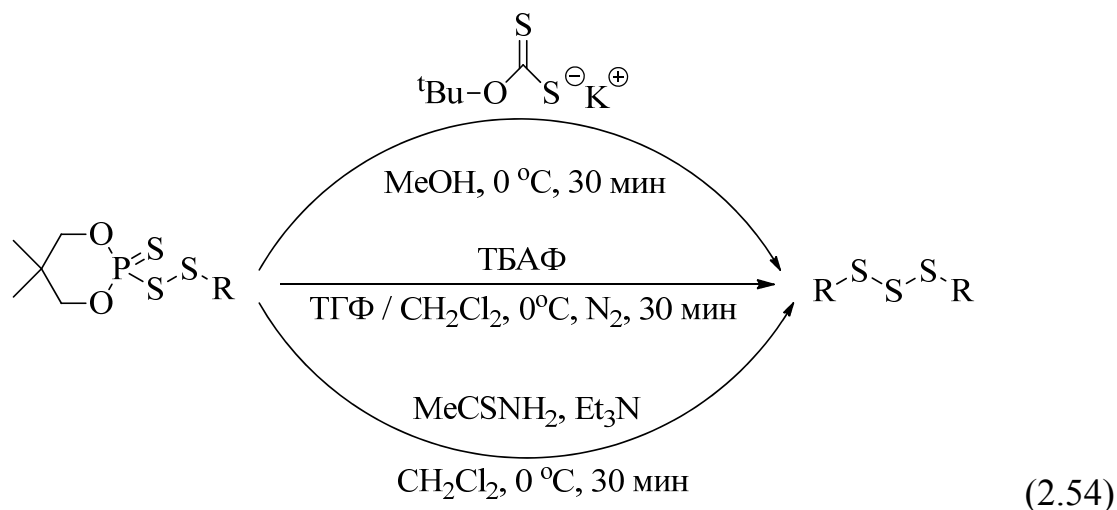
Продуктами реакции тиоэфиров ($\text{R}'\text{-S-LG}$) с 9-флуоренилметил дисульфидом, активированным основанием (1,8-дiazобисцикло[5.4.0]ундек-7-еном (DBU)), являются несимметричные трисульфиды различного строения (32–93 %) (схема 2.52) [57].



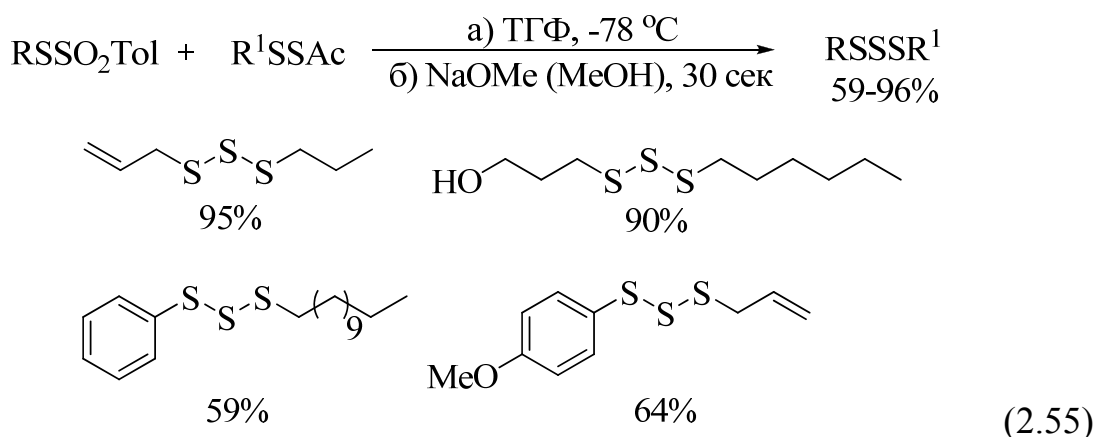
Диалкилди- и диалкилтрисульфиды получены в мягких условиях в водной среде при взаимодействии галогеналканов (и тозилатов) с 5-метил-1,3,4-оксидиазол-2-тиолатом калия в качестве источника атома серы (схема 2.53) [58].



Синтез симметричных трисульфидов протекает по реакции (5,5-диметил-2-тиоксо-1,3,2-диоксофосфорин-2-ил)дисульфанил производных с различными нуклеофильными агентами: *o*-*трет*-бутил-дитиокарбонатом калия, тиацетамидом, тетрабутиламмония фторидом (схема 2.54) [59, 60].



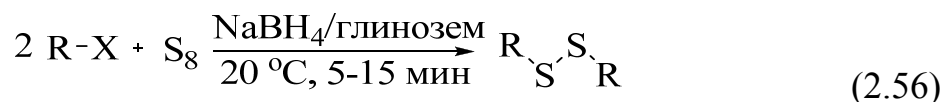
В работе [61] предложен новый способ получения несимметричных трисульфидов при температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакция основана на генерировании дисульфанил аниона при взаимодействии дисульфанилацетата с метилатом натрия в тетрагидрофуране с последующей обработкой органическим тиосульфатом. В результате в реакционной смеси образуются целевые трисульфиды (59–96 %) (схема 2.55).



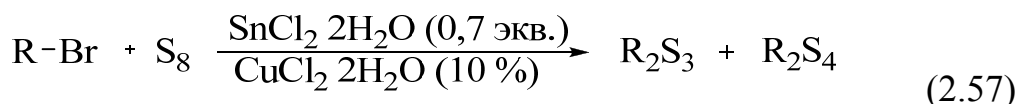
Таким образом, существующие методы синтеза трисульфидов осуществляются при комнатной температуре и в условиях низких температур.

2.4. Элементная сера в синтезе моно- и полисульфидов

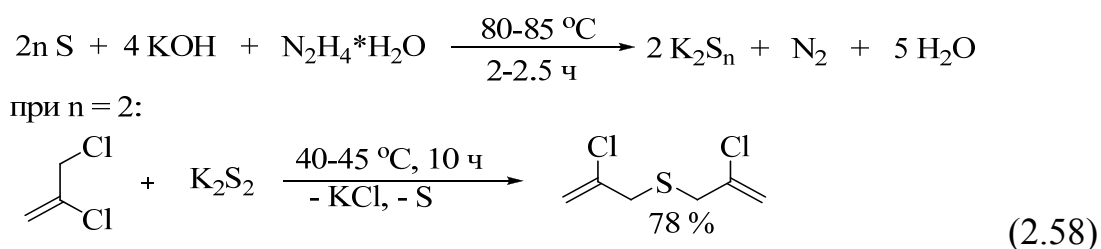
Одним из наиболее доступных способов получения органических полисульфидов является вовлечение в органический синтез элементной серы [62]. Дисульфиды различного строения (48–94 %) получают в мягких условиях, без использования растворителя при взаимодействии первичных галогеналканов и элементной серы в присутствии глинозема и NaBH_4 в качестве восстановителя (схема 2.56) [68].



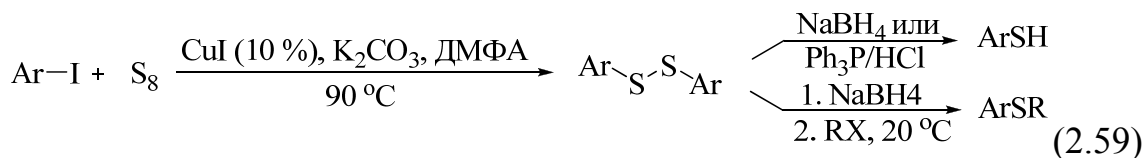
Аллилбромиды и йодиды реагируют с элементной серой в присутствии хлорида олова и каталитических количеств хлорида меди с образованием три- и тетрасульфидов. Предположительно, реакция протекает через образование тиолатов меди в качестве интермедиатов (схема 2.57) [64].



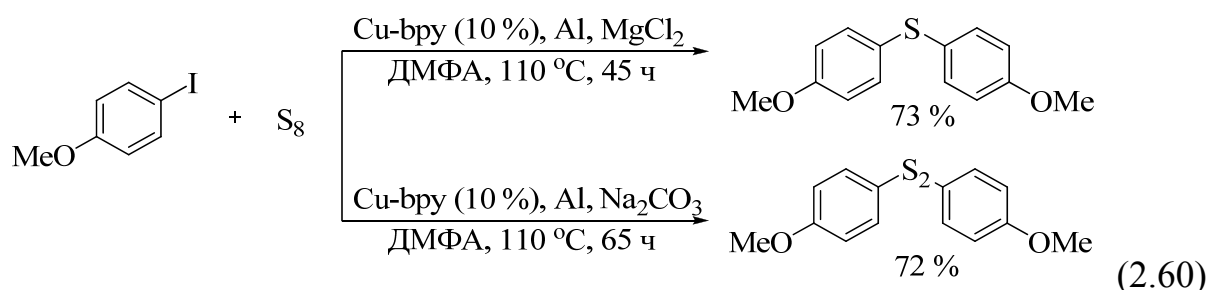
Элементная сера может быть переведена в анионную форму S_n^{2-} при воздействии смеси гидрата гидразина с гидроксидом калия [65]. Сера восстанавливается с образованием полисульфидов калия, длина полисульфидной цепи которых зависит от мольного соотношения $\text{KOH}:\text{S}$. В дальнейшем дисульфид калия может участвовать в синтезе сульфидов из 2,3-дихлор-1-пропена (схема 2.58) [66].



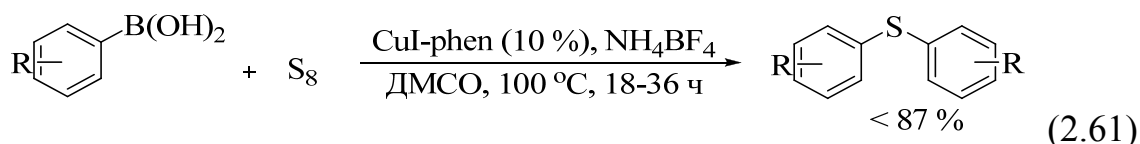
Реакции сочетания ароматических йодидов с серой в присутствии карбоната калия и йодида меди в качестве катализатора приводят к диарилдисульфидам [67]. Дисульфид-анион S_n^{2-} генерируется в результате реакции диспропорционирования элементной серы в щелочной среде. Добавление NaBH_4 или трифенилфосфина к полученным дисульфидам приводит их к восстановлению до тиолов (ArSH), которые в дальнейшем могут быть алкилированы *in situ* с образованием алкиларилсульфидов ArSR (схема 2.59).



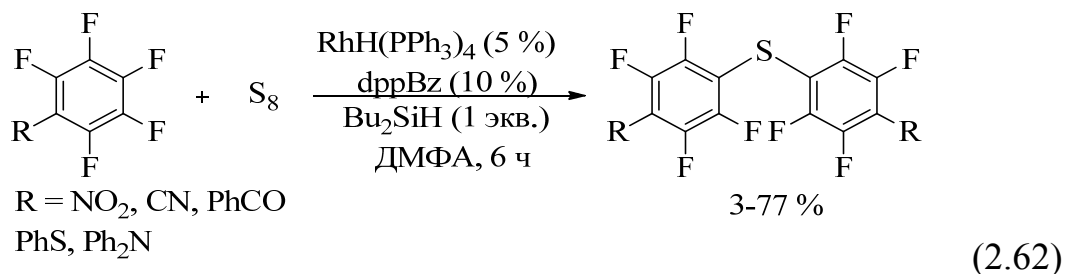
1-Йод-4-метоксибензол взаимодействует с элементарной серой с образованием моно- и дисульфидов в присутствии медного катализатора и алюминия. Указанное превращение протекает за счет внедрения атома меди в S-S-связь и высокой восстановительной способности алюминия [68, 69]. В свою очередь, число атомов серы в сульфиде регулируется добавлением MgCl_2 или Na_2CO_3 . Моносульфид преимущественно образуется в присутствии хлорида магния, а использование карбоната натрия приводит к синтезу ароматического дисульфида в качестве основного продукта (схема 2.60).



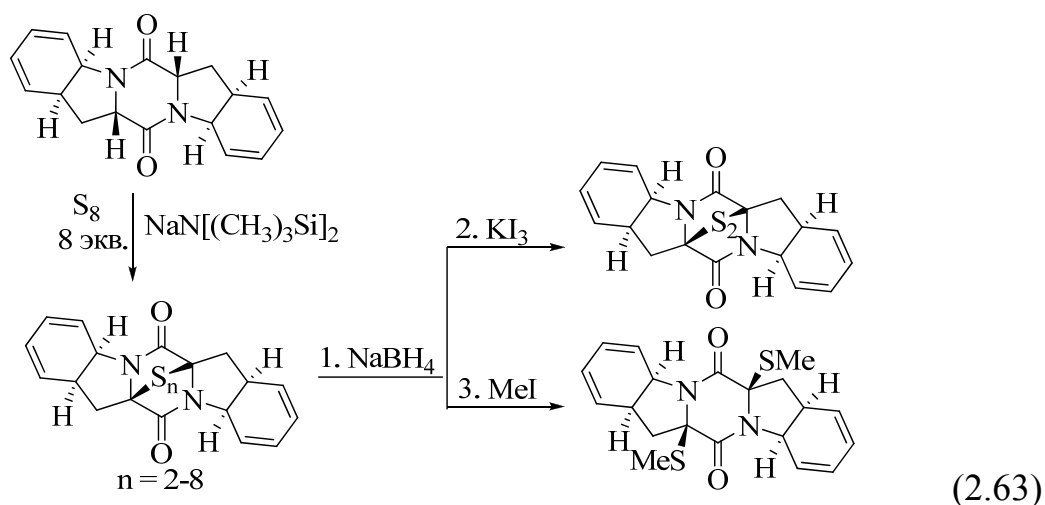
Симметричные диарилдисульфиды получают при взаимодействии арилборной кислоты с элементарной серой в присутствии меди в аэробных условиях [70]. Добавление NH_4BF_4 в реакционную систему увеличивает выход продуктов до 87 % (схема 2.61).



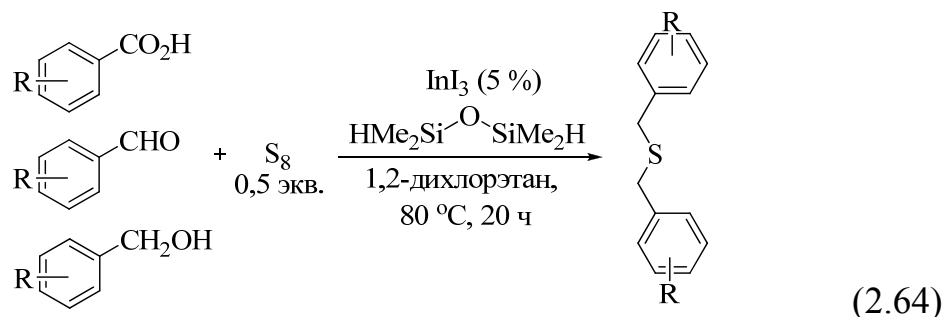
Замещенный пентафторбензол реагирует с элементарной серой с образованием бис(2,3,5,6-тетрафторфенил)сульфида (до 77 %) в присутствии каталитических количеств комплекса $\text{RhH(PPh}_3)_4$ с 1,2-бис(дифенилфосфин)бензолом в качестве лиганда [71]. Введение 1 эквивалента трибутилсилана в качестве восстановителя также приводит к образованию целевого сульфида. Субстраты, содержащие электроноакцепторный заместитель в *пара*-положении, эффективно реагируют как при комнатной температуре, так и при нагревании до 80°C . Однако для субстратов с электронодонорными заместителями требуется нагрев в связи с низким выходом ($\sim 3\%$) при температуре 20°C (схема 2.62).



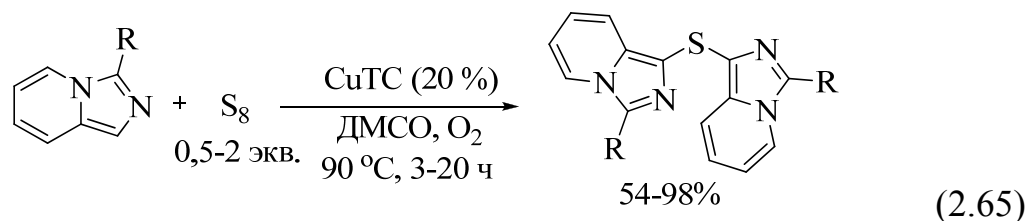
Взаимодействие дикетопиперазина с S_8 в присутствии гексаметилдисилазида натрия (NaHMDS) и родственного основания приводит к образованию смеси циклических олигосульфидов, которые могут превращаться по нескольким направлениям в ди- и моносульфид в результате последовательных процессов восстановления/реокисления или восстановления/метиляции (схема 2.63) [72].



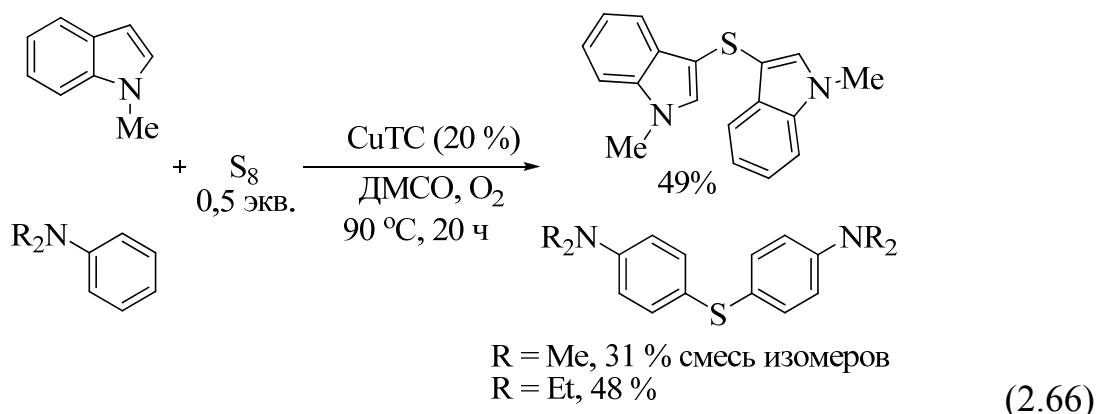
В присутствии InI_3 в качестве катализатора (5 %), 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и серы производные бензойной кислоты, бензилового спирта и бензальдегиды превращаются в соответствующие дибензилдисульфиды (схема 2.64) [73–75].



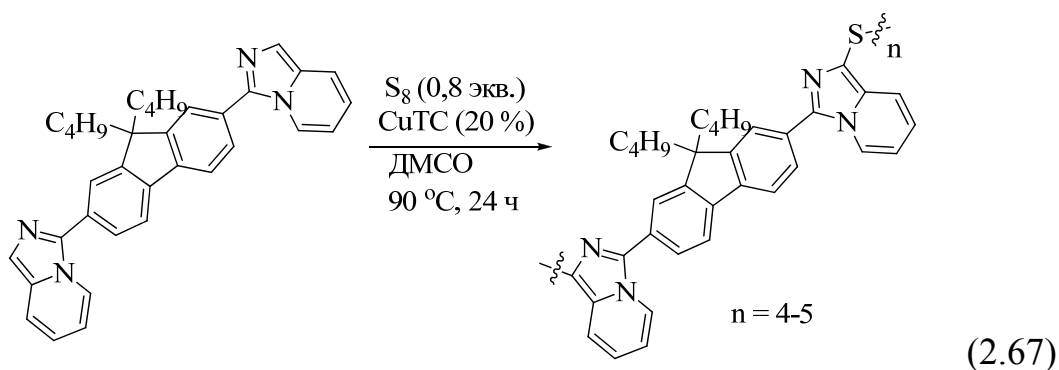
Реакция конденсированных гетероароматических соединений с элементарной серой, катализируемая тиофенкарбоксилатом меди (I) (CuTC), в среде кислорода воздуха приводит к бис-имидазолпиридил сульфидам с выходом 54–98 % (схема 2.65) [76].



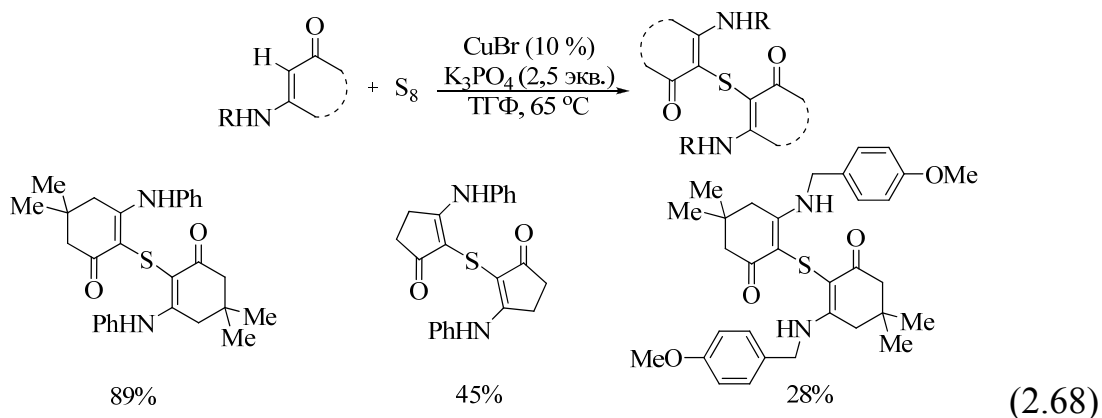
Указанный метод может быть применен также для *N*-метилиндола и *N,N*-диалкиланилина. В реакции с индолом образуется бис(1-метил-1H-индол-3-ил)сульфид. В случае взаимодействия *N,N*-диметиланилина с серой происходит образование смеси *орто*- и *пара*-продуктов, а для *N,N*-диэтиланилина характерно образование только *пара*-изомера (схема 2.66).



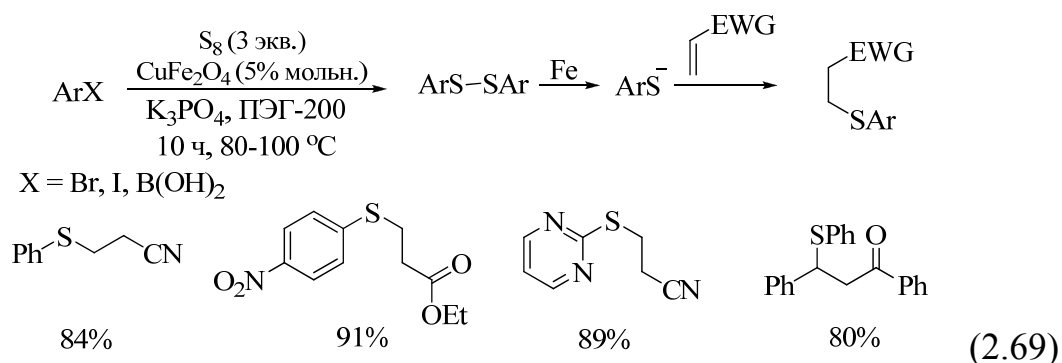
В аналогичных условиях может быть проведена олигомеризация бис-имидазопиридина в присутствии S_8 с образованием олигомера ($n = 4-5$) с выходом 97 % (схема 2.67).



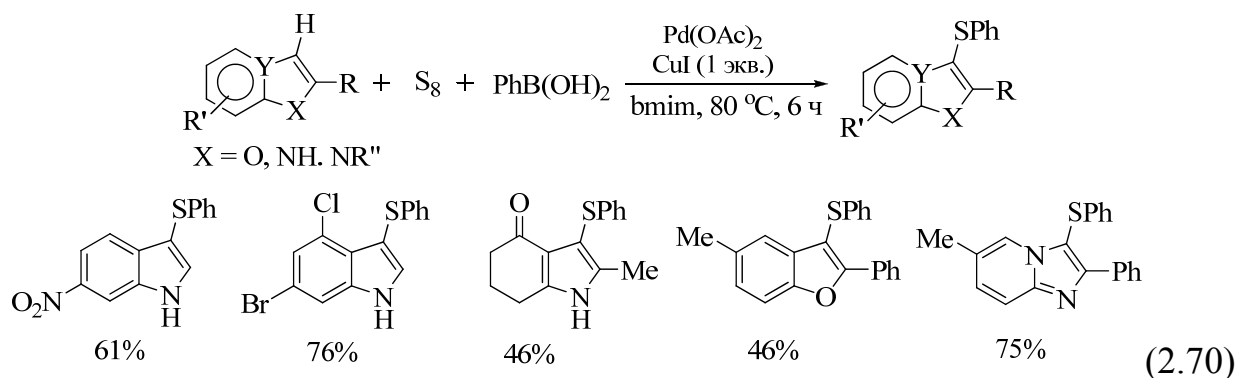
Взаимодействие енаминонов с элементарной серой в присутствии катализатора $CuBr$ и K_3PO_4 в качестве основания в качестве основного продукта дает симметричные сульфиды (схема 2.68) [77].



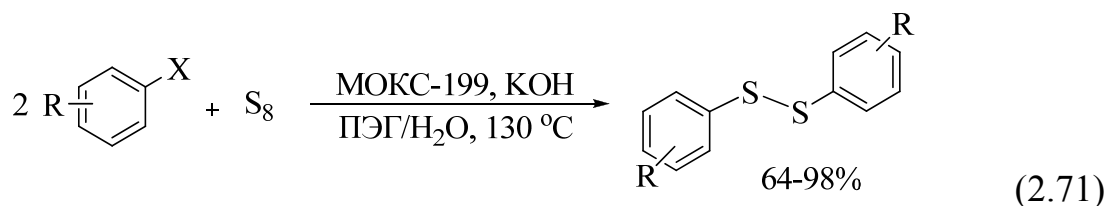
В работе [78] описан одnoreакторный синтез арилалкилсульфидов, включающий одновременное протекание нескольких последовательно-параллельных стадий. Реакция сочетания арильодидов (бромидов или производных борной кислоты) с элементарной серой в присутствии медь-ферритных наночастиц как катализатора ведет к образованию диарилдисульфидов. Восстановление синтезированных дисульфидов порошком железа приводит к сероцентрированным анионам, которые на последнем этапе вступают в реакцию сопряженного присоединения по Михаэлю с алкенами с образованием целевых сульфидов (84–91 %) (схема 2.69).



Взаимодействие электрононасыщенных гетероаренов (индолов, бензофурана, имидазо[1,2-*a*]пиридинов) с фенилборной кислотой и элементарной серой, катализируемое палладием, благоприятствует реакции окислительного тиолирования по положению 3 гетаренов [79]. Данный способ представляет собой пример прямого синтеза разнообразных 3-тиогетероаренов (схема 2.70).



В работе [80] предложено использовать МОКС-199, содержащий ацетат меди(II), для получения симметричных дисульфидов из ароматических галогенидов и элементарной серы (схема 2.71).



Синтез органических серосодержащих соединений с участием элементарной серы способствует образованию не только моно- и дисульфидов, но и полисульфидов с числом атомов серы от 3 и более.

Список литературы

1. Do Q. T., Elothmani D., Le Guillanton G. // *Tetrahedron Lett.*, 1998, 39, 4657.
2. Do Q. T., Elothmani D., Simonet J., Le Guillanton G. // *Electrochim. Acta*, 2005, 50, 4792.
3. Yoshida J.-I., Shimizu A., Hayashi R. // *Chem. Rev.*, 2018, 118, 4702.
4. Yoshida J.-I., Suga S. // *Chem. Eur. J.*, 2002, 8, 2650.
5. Matsumoto K., Kozuki Y., Ashikari Y., Suga S., Kashimura S., Yoshida J.-I. // *Tetrahedron Lett.*, 2012, 53, 1916.
6. Fuchigami T., Awata T., Nonaka T., Baizer M. M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 2873.
7. Wang P., Tang S., Huang P., Lei A. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, 56, 3009.
8. Arun Sinha K., Equbal D. // *Asian J. Org. Chem.*, 2019, 8, 32.
9. Love D. M., Kim K., Goodrich J. T., Fairbanks B. D., Worrell B. T., Stoykovich M. P., Mugsgrave C. B., Bowman C. N. // *J. Org. Chem.*, 2018, 83, 2912.
10. Chan J. W., Hoyle C. E., Lowe A. B. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 5751.
11. Mather B. D., Viswanathan K., Miller K. M. and Long T. E. // *Progress in Polymer Science*, 2006, 31 (5), 487.
12. Munro-Leighton C., Delp S. A., Alsop N. M., Blue E. D., Gunnoe T. B. // *Chem. Commun.*, 2008, 111.
13. Yang Y., Rioux R. M. // *Green Chem.*, 2014, 16, 3916.
14. Kennemur J. L., Kortman G. D., Hull K. L. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 11914.
15. Ranu B. C., Dey S. S., Hajr A. // *Tetrahedron*, 2003, 59, 2417.
16. Lanza T., Minozzi M., Monesi A., Nanni D., Spagnolo P., Chiappe C. // *Curr. Org. Chem.*, 2009, 13, 1726.
17. Ranu B. C., Mandal T. // *Synlett.*, 2007, 6, 0925.
18. Lenarda E. J., Jacob R. G., Mesquita K. D., Lara R. G., Webber R., Martinez D. M., Savegnago L., Mendes S. R., Alves D., Perin G. // *Green Chem. Lett. Rev.*, 2013, 6, 269.
19. Fadeyi O. O., Mousseau J. J., Feng Y., Allais C., Nuhant P., Chen M. Z., Pierce B., Robinson R. // *Org. Lett.*, 2015, 17, 5756.
20. Shi Z-F., Xu L-N., Chen J., Luo H-X., Zhang J., Cao X-P. // *Asian J. Org. Chem.*, 2019, 8, 161.

21. Liu T., Qiu R., Zhu L., Yin S-F., Au C-T., Kambe N. // *Chem. Asian J.*, 2018, 13, 3833.
22. Doroszuk J., Musiejuk M., Demkowicz S., Rachon J., Witt D. // *RSC Adv.*, 2016, 6, 105449.
23. Reddy R. J., Waheed Md., Jagadesh Kumar J. // *RSC Adv.*, 2018, 8, 40446.
24. Dou Y., Huang X., Wang H., Yang L., Li H., Yuan B., Yang G. // *Green Chem.*, 2017, 19, 2491.
25. Islam S. and Paul S. // *RSC Adv.*, 2016, 6, 95753.
26. Firouzabadi H., Iranpoor N. and Zolfigol M. A. // *Synth. Commun.*, 1998, 280, 1179.
27. Dicks P., Swift H. R., Williams D. L. H., Butler A. R., Al-Sadoni H. H., Cox B. G. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1996, 481.
28. Tanaka K., Ajiki K. // *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 25.
29. Tanaka K., Ajiki K. // *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 5677.
30. Saxena A., Kumar A. and Mozumdar S. // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, 269, 35.
31. Chen T.-Y., Chen S.-F., Sheu H.-S., Yeh C.-S. // *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 9717.
32. Choi J., Yoon N. M. // *J. Org. Chem.*, 1995, 60, 3266.
33. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. // *Adv. Synth. Catal.*, 2010, 352, 711.
34. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. // *Chem. Commun.*, 2010, 46, 6476-6478.
35. Ghorbani-Choghamarani A., Nikoorazm M., Goudarziafshar H., Shokr A., Almasi H. // *J. Chem. Sci.*, 2011, 123, 453.
36. Steinfatt I., Hoffmann G. G., Brouwer L., Menzel F., Brockner W. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 1998, 134, 31.
37. Cheng J., Miller J. C. // *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 1058.
38. Aida T., Akasaka T., Furukawa N., Oae S. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1976, 49, 1441.
39. Ayer J. T. and Anderson S. R. // *Synth. Commun.*, 1999, 29, 351.
40. Misra A. K., Agnihotri G. // *Synth. Commun.*, 2004, 34, 1079.
41. Tajbakhsh M., Hosseinzadeh R., Shakoori A. // *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 1889.
42. Vandavasi J. K., Hub W.-P., Chen C.-Y., Wang J.-J. // *Tetrahedron*, 2011, 67, 8895.
43. Yuan J., Liu C., Lei A. // *Org. Chem. Front.*, 2015, 2(6), 677.
44. Do Q. T., Elothmani D., Le Guillanto G., Simonet J. // *Tetrahedron Lett.*, 1997, 38, 3383.
45. Huang P., Wang P., Tang S., Fu Z., Lei A. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57 (27), 8115.
46. Eisner U. and Krishnamurthy T. // *Ind. J. Sulfur Chem. B*, 1972, 267.
47. Xiao H., Chen J., Liu M., Wu H., Ding J. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2009, 184, 2553.
48. Bao M., Shimizu M. // *Tetrahedron*, 2003, 59, 9655.
49. Ayodele E. T., Olajire A. A., Amuda O. S., Oladoye S. O. // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2003, 17, 53.
50. Zhang J., Li S., Zhang D., Wang H., Whorton A. R., Xian M. // *Org. Lett.*, 2010, 12, 4208.
51. Lo W-S., Hu W-P., Lo H-P., Chen C-Y., Kao C-L., Vandavasi J. K., Wang J-J. // *Org. Lett.*, 2010, 12, 5570.
52. Hou Y., Abu-Yousef I. A., Doung Y., Harpp D. N. // *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42, 8607.
53. Arisawa M., Tanaka K., Yamaguchi M. // *Tetrahedron Lett.*, 2005, 46, 4797.
54. Derbesy G., Harpp D. N. // *Tetrahedron Lett.*, 1994, 35, 5381.
55. Zysman-Colman E., Harpp D. N. // *J. Org. Chem.*, 2003, 68, 2487.
56. Banerji A., Kalena G. P. // *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 3003.
57. Xu S., Wang Y., Radford M. N., Ferrell A. J., Xian M. // *Org. Lett.*, 2018, 20, 465.

58. Soleiman-Beigi M., Mohammadi F. // *J. Sulfur Chem.*, 2016, 38 (2), 134.
59. Kertmen A., Lach S., Rachon J., Witt D. // *Synthesis*, 2009, 9, 1459.
60. Lach S., Witt D. // *Heteroatom Chem.*, 2014, 25 (1), 10.
61. Ali D., Hunter R., Kaschula C. H., De Doncker S., Rees-Jones S. C. M. // *J. Org. Chem.*, 2019, 84 (5), 2862.
62. Nguyen T. B. // *Adv. Synth. Catal.*, 2017, 359, 1066.
63. Kiasat A. R., Mokhtari B., Kazemi F., Yousefi S., Javaherian M. // *J. Sulfur Chem.*, 2007, 28, 171.
64. Sinha P., Kundu A., Roy S., Prabhakar S., Vairamani M., Sankar A. R., Kunwar A. C. // *Organometallics*, 2001, 20 (1), 157.
65. Deryagina E. N., Russavskaya N. V., Papernaya L. K., Levanova E. P., Sukhomazova E. N., Korchevin N. A. // *Russ. Chem. Bull.*, 2005, 54, 2473.
66. Levanova P., Grabel'nykh V. A., Russavskaya N. V., Klyba L. V., Zhanchipova E. R., Albanov A. I., Tarasova O. A., Korchevin N. A. // *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, 79, 1097.
67. Jiang Y., Qin Y., Xie S., Zhang X., Dong J., Ma D. // *Org. Lett.*, 2009, 11, 5250.
68. Taniguchi N. // *Synlett*, 2005, 11, 1687.
69. Taniguchi N. // *Tetrahedron*, 2012, 68, 10510.
70. Taniguchi N. // *Tetrahedron*, 2016, 72, 5818.
71. Arisawa M., Ichikawa T., Yamaguchi M. // *Org. Lett.*, 2012, 14, 5318.
72. Nicolaou K. C., Totokotsopoulos S., Giguere D., Sun Y.-P., Sarlah D., Nguyen T. H., Wolf I. C., Smee D. F., Day C. W., Bopp S., Winzeler E. A. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 8150.
73. Miyazaki T., Nishino K., Yoshimoto S., Ogiwara Y., Sakai N. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 1991.
74. Miyazaki T., Nishino K., Konakahara T., Sakai N. // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2015, 190, 1378.
75. Miyazaki T., Katayama M., Yoshimoto S., Ogiwara Y., Sakai N. // *Tetrahedron Lett.*, 2016, 57, 676.
76. Shibahara F., Kanai T., Yamaguchi E., Kamei A., Yamauchi T., Murai T. // *Chem. Asian J.*, 2014, 9, 237.
77. Yang L., Liu C., Xu X., Ji S. // *Org. Biomol. Chem.*, 2016, 14, 2993.
78. Gholinejad M., Firouzabadi H. // *New J. Chem.*, 2015, 39, 5953.
79. Li J., Li C., Yang S., An Y., Wu W., Jiang H. // *J. Org. Chem.*, 2016, 81, 2875.
80. Soleiman-Beigi M., Yavarib I., Sadeghizadeh F. // *RSC Adv.*, 2015, 5, 87564.