

На правах рукописи

ОСМАНОВ ВЛАДИМИР КИМОВИЧ

**СИНТЕЗ N,S- и N,O,S-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ
СУЛЬФЕНИЛХЛОРИДОВ ПО КРАТНЫМ СВЯЗЯМ И
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ
b-ХЛОРАЛКИЛ(ВИНИЛ)СУЛЬФИДОВ**

02.00.03- органическая химия
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

НИЖНИЙ НОВГОРОД - 2007

Работа выполнена в Нижегородском государственном техническом университете.

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Борисов Александр Владимирович

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН
доктор химических наук, профессор
Черкасов Владимир Кузьмич

доктор химических наук, профессор
Дергунов Юрий Иванович

доктор химических наук, профессор
Мельникова Нина Борисовна

Ведущая организация: Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН

Защита диссертации состоится « 25 » апреля 2007 г. в 15 час. на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 при Нижегородском государственном университете им. Н. И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского.

Автореферат разослан « » 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

Л. П. Степовик

Актуальность работы. Сульфенилхлориды широко применяются в органическом синтезе для функционализации соединений различных классов. Одними из наиболее изученных и синтетически значимых считаются реакции сульфенилхлоридов с непредельными углеводородами: детально исследованы синтетические и механистические аспекты; установлено, что характерным направлением этих реакций является 1,2-присоединение реагента по кратной связи с образованием β -хлорсульфидов; разработаны методы стимулирования других направлений – сопряженного присоединения, перегруппировок, замещения, циклизаций. В синтезе кислородсодержащих гетероциклов, например, применяется циклизация в реакциях сульфенилирования алкенов и диенов с замыканием цикла атомом кислорода функциональной группы, содержащейся в молекуле непредельного субстрата. Однако другой вариант циклообразования с замыканием цикла атомом, включенным в сульфенильный фрагмент, получил сравнительно меньшее развитие, причем в качестве внутреннего нуклеофила обычно выступает атом серы (образование сульфониевых солей), а примеры циклизации с участием каких-либо других центров сульфенильного фрагмента единичны. В тоже время, сульфенилхлориды – довольно уникальный класс электрофильных реагентов, структуру катионоидной части которых можно целенаправленно варьировать и вводить в нее потенциально нуклеофильные центры, способные к замыканию цикла в реакциях сульфенилирования непредельных углеводородов. Тем не менее, до настоящей работы систематические исследования по реализации такого типа циклизаций не проводились. Учитывая реальные возможности варьирования структуры сульфенилхлоридов и непредельных соединений, развитие рассматриваемого подхода к синтезу серосодержащих гетероциклов представляется актуальным и весьма перспективным.

Работа выполнена при поддержке Конкурсного Центра фундаментального естествознания Минобробразования РФ (грант № 97-9.4-28).

Цель работы – разработка новых подходов к синтезу N,S- и N,O,S-содержащих гетероциклов на основе циклообразования в реакциях непредельных углеводородов с сульфенилхлоридами с замыканием цикла нуклеофильным центром сульфенильного фрагмента.

В рамках поставленной цели решались следующие **задачи**:

определение направлений реакций алкенов, диенов и ацетиленов с сульфенилхлоридами, содержащими в сульфенильном фрагменте потенциально нуклеофильные атомы азота или кислорода;

выявление факторов, благоприятствующих циклообразованию с замыканием цикла указанными гетероатомами.

Научная новизна и практическая значимость работы. Развито актуальное научное направление, связанное с формированием подходов к синтезу гетероциклов на основе циклообразования в A_{dE} -реакциях непредельных соединений с замыканием цикла нуклеофильным центром электрофильной части реагента.

Впервые изучены реакции непредельных углеводородов с гетаренсульфенилхлоридами – производными пиридина, пиримидина, хинолина, бензотиазола, N-оксида пиридина и N-замещенными иминоклорметансульфенилхлоридами, содержащими фенилкарбонильную и перфторалкенильные группы и найдены условия, при которых происходят тандемные процессы присоединения – циклизации с замыканием цикла атомом азота или кислорода сульфенильного фрагмента.

Установлено, что формирование новых гетероциклических систем происходит в ходе внутримолекулярной циклизации β -хлорсульфидов - продуктов 1,2-присоединения сульфенилхлоридов к непредельным соединениям и/или полярного циклоприсоединения этих реагентов по кратной связи. Выявлено влияние структурных факторов реагирующих соединений и характера среды на пути реализации и эффективность циклообразования. Показано, что метод синтеза серосодержащих гетероциклов, основанный на циклоприсоединении сульфенилхлоридов по кратным связям, имеет общий характер.

Найдено, что циклизация β -хлорсульфидов значительно ускоряется с ростом основности сульфенильного фрагмента реагента, повышении полярности растворителя и температуры, усилении электронодонорных свойств заместителей в непредельном субстрате и при действии кислот Льюиса (LiClO_4 , SbCl_5 , SnCl_4). Установлена высокая регио- и стереоселективность процессов циклообразования.

Разработанные методы синтеза производных 1,4,2-оксатиазина, 1,3-тиазола и 1,4-тиазина из относительно доступных предшественников могут найти применение в органическом синтезе.

В результате испытаний полученных соединений в отделе биологических исследований НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, выполненных под руководством проф. В.Ф. Смирнова, установлена высокая биоцидная активность ряда производных 2-хлорсульфенил-1-пиридин-1-оксида.

Вклад автора в разработку проблемы. Личное участие автора выразилось в постановке исследований; разработке планов экспериментов; получении, систематизации и анализе экспериментального материала; формулировании выводов и положений. В работе принимали участие Т.В. Гончарова, И.Г. Соколов, Ю.А. Никонова.

Экспериментальные результаты по установлению структуры соединений методом РСА получены проф. В.К. Бельским (ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва) и с.н.с. Г.К. Фукиным (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород).

В решении некоторых проблем с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F участвовали Ю.А. Стреленко, Б.И. Уграк, А.В. Игнатенко и Г.В. Затонский (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).

Приношу благодарность всем, кто участвовал в работе. Особую благодарность выражаю проф. А.В. Борисову за помощь в постановке и формировании стратегии исследований, постоянное участие в обсуждении результатов.

Апробация работы. Результаты работы представлялись на VI, VII и IX Международных конференциях по химии и технологии каркасных соединений

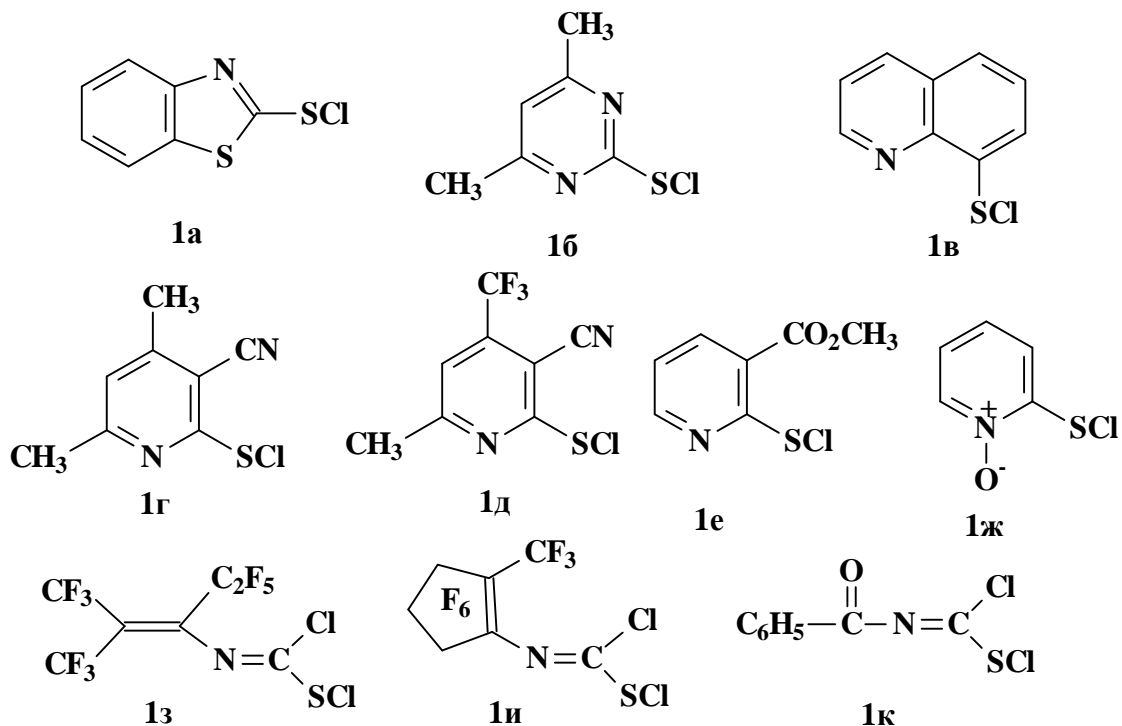
(Волгоград, 1992, 1995, 2001), XIX и XX Всероссийских конференциях по химии и технологии органических соединений серы (Казань, 1995, 1999), Всероссийской конференции «Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов» (Саратов, 1996), II Международной конференции «Химия, технология и применение фторсоединений» (С.-Петербург, 1997), Международной конференции «Органический синтез и комбинаторная химия», (Звенигород, 1999), I Всероссийской конференции по химии гетероциклов (Суздаль, 2000), I Международной конференции «Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов» (Москва, 2001), IV Международном симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи» (С.-Петербург, 2002), II Международной конференции «Химия и биологическая активность кислород- и серусодержащих гетероциклов» (Москва, 2003), Международной научно-технической конференции «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений» (Самара, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 50 работ в отечественных и международных научных журналах и сборниках, в том числе 24 статьи и 26 тезисов докладов.

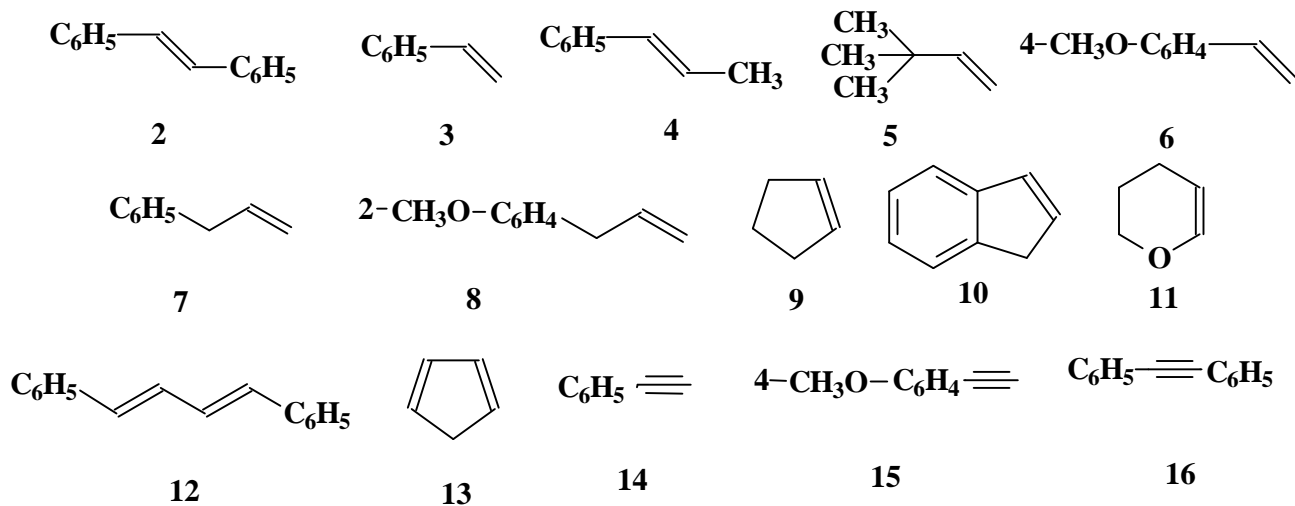
Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (гл.1), результатов экспериментов и их обсуждения (гл. 2), экспериментальной части (гл. 3), выводов, библиографии и приложения. В литературном обзоре рассмотрены синтетические аспекты циклоприсоединения катионоидных реагентов по кратным связям и циклообразования в реакциях непредельных углеводов с сульфенилгалогенидами. В главе 2 приводятся результаты исследований реакций непредельных углеводов с гетарен- и иминохлорметансульфенилхлоридами, а также анализ полученных результатов. Диссертация изложена на 236 страницах машинописного текста, содержит 56 таблиц, 6 рисунков и список цитируемой литературы из 304 наименований.

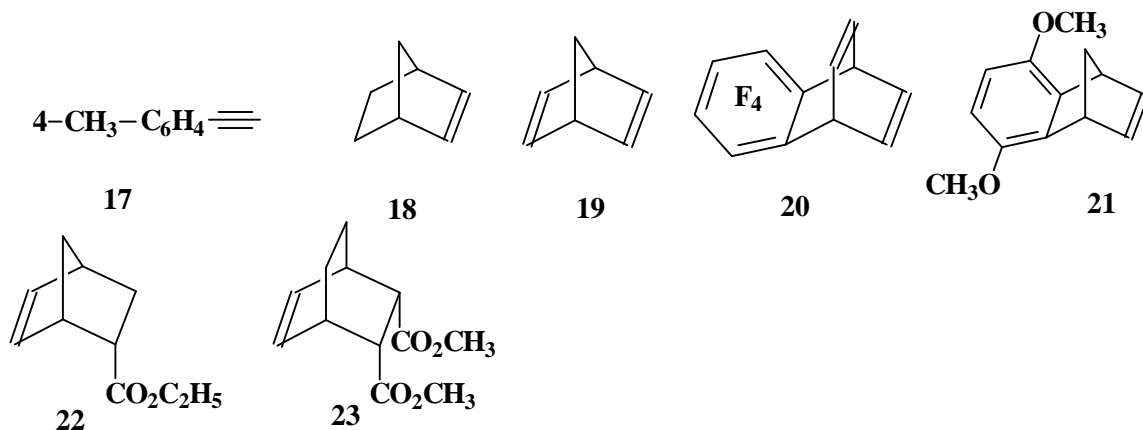
Основное содержание работы

В соответствии с поставленной целью в работе использовались сульфенилхлориды (**1а-к**), причем реагенты (**1б-д,ж-и**) синтезированы впервые.



В качестве модельных субстратов применялись непредельные соединения (**2-23**), позволяющие выявить регио- и стереохимические характеристики исследуемых процессов.





Строение полученных соединений доказано методами рентгеноструктурного анализа, спектроскопии ИК, ЯМР (¹H, ¹³C и ¹⁹F), масс-спектрометрии и данными элементного анализа.

1. Аннелирование гетарильного цикла реагента при взаимодействии гетаренсульфенилхлоридов с алкенами, диенами и ацетиленами.

Важнейшие подходы к конструированию гетероциклических систем - внутримолекулярное нуклеофильное замещение и циклоприсоединение по кратным связям широко используются при получении гетероциклических соединений различных классов.

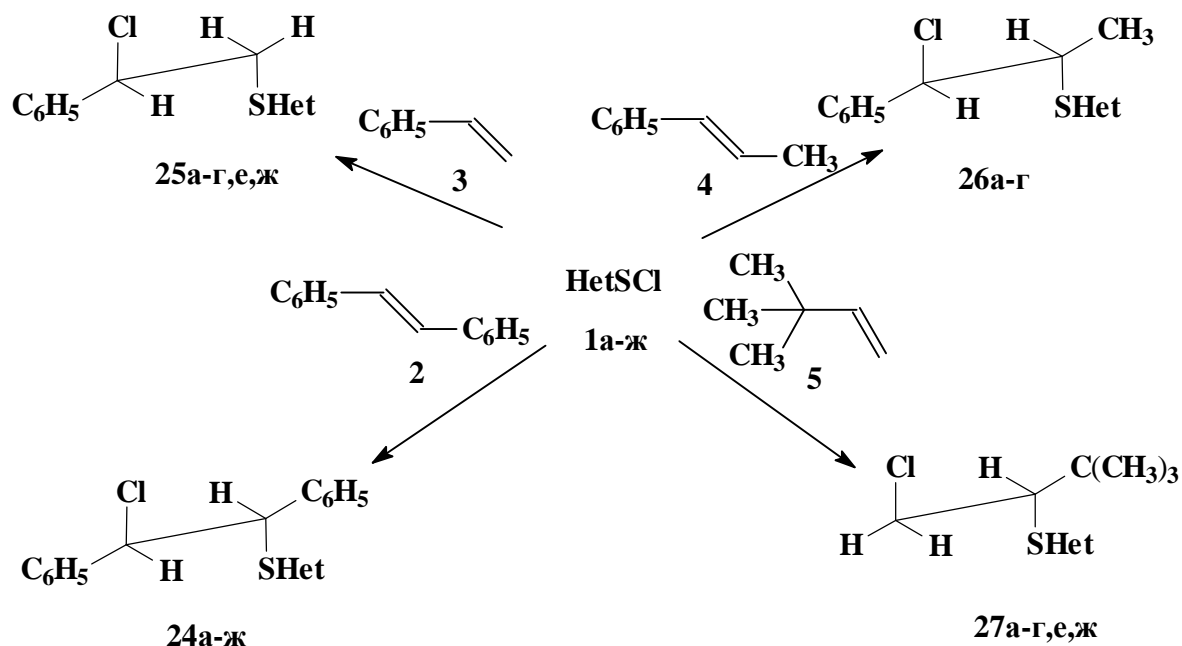
В настоящей части работы показано, что весьма удобными и перспективными предшественниками серосодержащих гетероциклов могут служить β-хлорсульфиды – продукты 1,2-присоединения гетаренсульфенилхлоридов (**1а-ж**) к алкенам, диенам и ацетиленам, а сами сульфенилхлориды являются высокоселективными реагентами полярного циклоприсоединения.

1. 1. Внутримолекулярная циклизация β-хлорсульфидов.

1.1.1. Реакции гетаренсульфенилхлоридов с алкенами.

Мы установили, что при взаимодействии сульфенилхлоридов (**1а-ж**) с алкенами (**2-5**) в метиленхлориде при 20 °С образуются продукты транс-присоединения (**24а-ж; 25а-г,е,ж; 26а-г; 27а-г,е,ж**). Выходы аддуктов, за

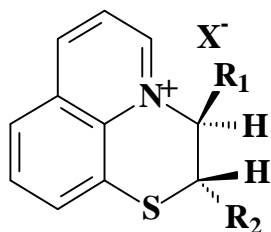
исключением соединений (**24e**, **25e**, **27e**), близки к количественным. Аддукты (**24e**, **25e**, **27e**) идентифицированы лишь методом ПМР спектроскопии.



При дальнейшем выдерживании β-хлорсульфидов в этих условиях наблюдается превращение их в конденсированные гетероциклы (**28-43**, **45-50**) - продукты внутримолекулярной циклизации с замыканием цикла атомом азота или кислорода тиогетарильного фрагмента (табл. 1). Исключение составляет только аддукт (**24д**), для которого не зафиксировано каких-либо превращений.

Нами найдено, что внутримолекулярная циклизация β-хлорсульфидов ускоряется при повышении полярности растворителя (переход от метиленхлорида к нитрометану или ацетонитрилу) и температуры. Как видно из данных табл. 1 и, в первую очередь, результатов, относящихся к реакционной способности β-хлорсульфидов (**24г-е**; **25г,е**; **27г,е**), циклизация протекает легче по мере усиления основности гетарильного фрагмента. Резкое ускорение превращения аддуктов происходит при добавлении в раствор β-хлорсульфида в метиленхлориде эквимольного количества кислоты Льюиса – пентахлорида сурьмы или тетрахлорида олова. Аналогичный эффект достигается, если на предварительно полученный в метиленхлориде аддукт подействовать перхлоратом лития (эквимольное количество) в нитрометане, причем удается

вовлечь в циклизацию и β -хлорсульфид (24д). При этом образуются соединения (28sb, 28sn, 28p-43p, 45p-50p) - соответствующие аналоги солей (28-43, 45-50) и гетероцикл (44p).

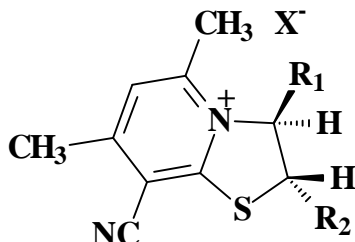


36, 36p ($R_1=R_2=C_6H_5$)

37, 37p ($R_1=C_6H_5, R_2=H$)

38, 38p ($R_1=C_6H_5, R_2=CH_3$)

39, 39p ($R_1=H, R_2=(CH_3)_3C$)

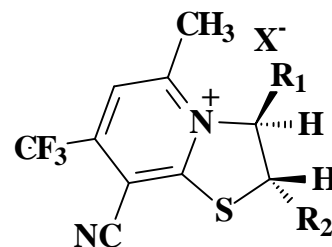


40, 40p ($R_1=R_2=C_6H_5$)

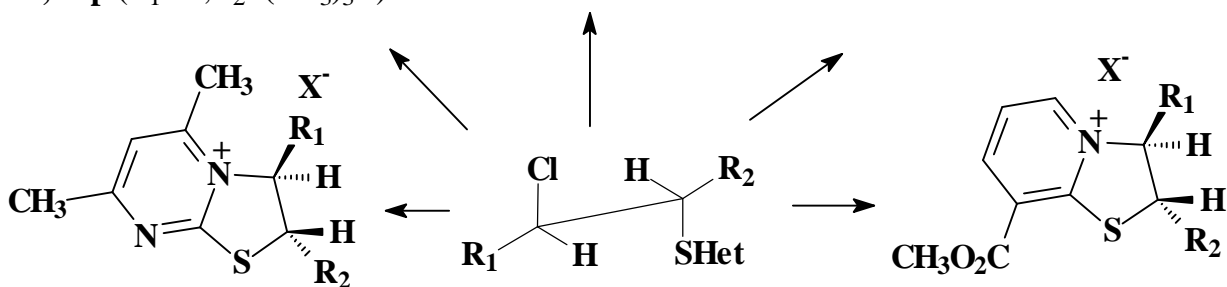
41, 41p ($R_1=C_6H_5, R_2=H$)

42, 42p ($R_1=C_6H_5, R_2=CH_3$)

43, 43p ($R_1=H, R_2=(CH_3)_3C$)



44p ($R_1=R_2=C_6H_5$)



32, 32p ($R_1=R_2=C_6H_5$)

33, 33p ($R_1=C_6H_5, R_2=H$)

34, 34p ($R_1=C_6H_5, R_2=CH_3$)

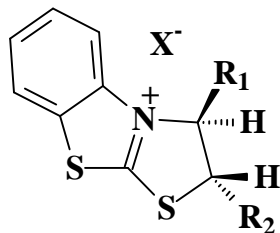
35, 35p ($R_1=H, R_2=(CH_3)_3C$)

24a-ж; 25a-г,е,ж; 26a-г; 27a-г,е,ж

45 ($R_1=R_2=C_6H_5$)

46 ($R_1=C_6H_5, R_2=H$)

47 ($R_1=H, R_2=(CH_3)_3C$)

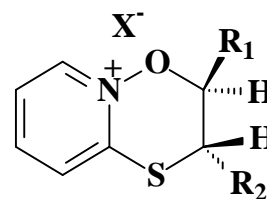


28, 28p, 28s, 28sb ($R_1=R_2=C_6H_5$)

29, 29p ($R_1=C_6H_5, R_2=H$)

30, 30p ($R_1=C_6H_5, R_2=CH_3$)

31, 31p ($R_1=H, R_2=(CH_3)_3C$)



48 ($R_1=R_2=C_6H_5$)

49 ($R_1=C_6H_5, R_2=H$)

50 ($R_1=H, R_2=(CH_3)_3C$)

$X^- = Cl^-, ClO_4^- (p), SnCl_5^- (sn), SbCl_6^- (sb)$

Таблица 1

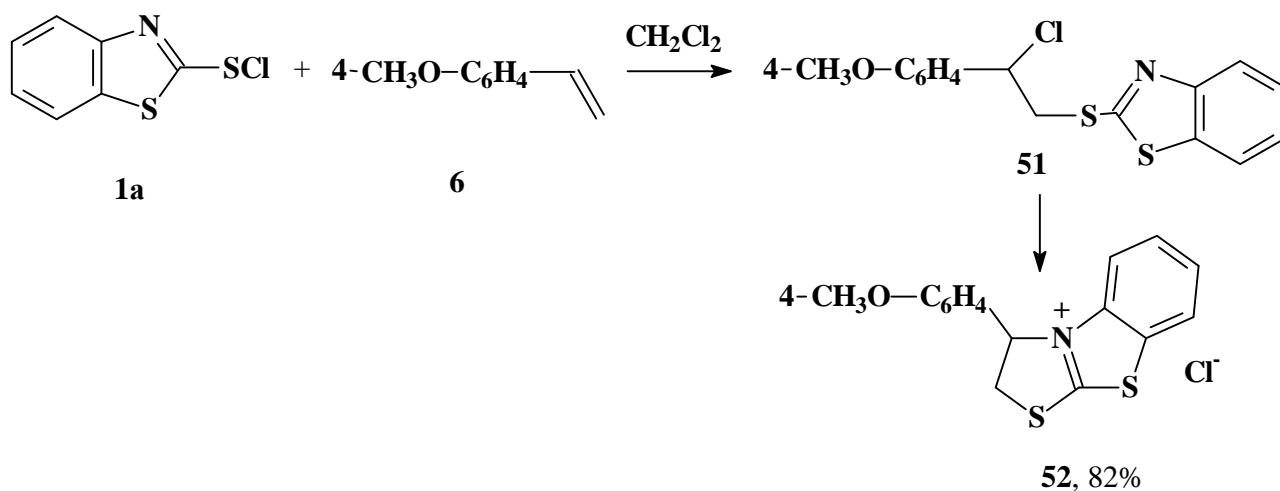
Результаты превращения β -хлорсульфидов **24а-ж**, **25а-г,е,ж**, **26а-г**, **27 а-г,е,ж**
(20 °С)

β -Хлор- сульфид	Среда	Время превращения, ч	Степень превращения, %	Продукт	Выход, %
1	2	3	4	5	6
24а	CH ₂ Cl ₂	940	20	28	15
	CH ₃ NO ₂	480	80	28	71
	CH ₃ CN	480	80	28	69
	CH ₂ Cl ₂ -SbCl ₅	96	100	28sb	75
	CH ₂ Cl ₂ -SnCl ₄	96	100	28sn	72
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	96	70	28p	61
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄ ^{*)}	96	73	28p	-
24б	CH ₂ Cl ₂	720	100	32	57
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	72	100	32p	62
24в	CH ₂ Cl ₂	360	40	36	31
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	72	100	36p	43
24г	CH ₂ Cl ₂	384	80	40	52
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	72	100	40p	71
24д	CH ₂ Cl ₂	720	0	-	-
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	480	20	44p	12
24е	CH ₂ Cl ₂	0,1	100	45	74
24ж	CH ₂ Cl ₂	168	100	48	92
25а	CH ₂ Cl ₂	240	10	29	-
	CHCl ₃ (60°С)	240	40	29	32
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	24	90	29p	68
25б	CH ₂ Cl ₂	96	50	33	41
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	24	95	33p	87
25в	CH ₂ Cl ₂	96	20	37	14
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	24	100	37p	81
25г	CH ₂ Cl ₂	96	30	41	23
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	24	95	41p	88
25е	CH ₂ Cl ₂	0,5	100	46	72
25ж	CH ₂ Cl ₂	48	100	49	52
26а	CH ₂ Cl ₂	528	75	30	59
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	24	70	30p	57
26б	CH ₂ Cl ₂	48	50	34	42
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	24	100	34p	89
26в	CH ₂ Cl ₂	72	45	38	37
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	24	100	38p	86
26г	CH ₂ Cl ₂	48	55	42	43
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	24	100	42p	91
27а	CH ₂ Cl ₂	3600	30	31	22
	CHCl ₃ (60°С)	120	50	31	43
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	144	25	31p	19

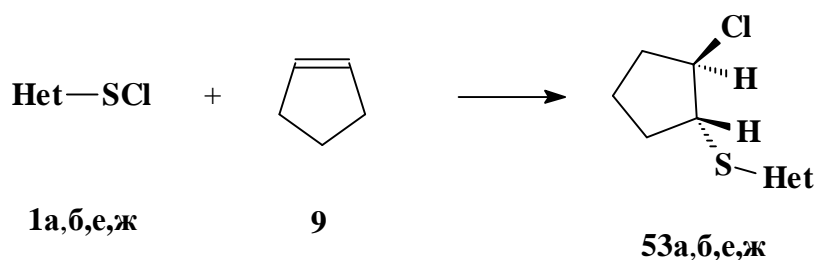
1	2	3	4	5	6
27б	CH ₂ Cl ₂	480	100	35	87
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	24	100	35p	84
27в	CH ₂ Cl ₂	504	100	39	96
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	24	100	39p	92
27г	CH ₂ Cl ₂	72	100	43	97
	CH ₃ NO ₂ -LiClO ₄	24	100	43p	98
27е	CH ₂ Cl ₂	1	100	47	78
27ж	CH ₂ Cl ₂	3600	100	50	95

^{*)} При мольном соотношении **24а**: LiClO₄ = 1 : 3

На примере превращения β-хлорсульфида (**51**) - продукта присоединения сульфенилхлорида (**1а**) к 4-метоксистиролу (**6**) нами показано также, что при введении сильно донорного заместителя в ароматическое кольцо стирола резко сокращается время циклизации: превращение аддукта (**51**) в соединение (**52**) в метиленхлориде при 20 °С происходит всего лишь за 1,5 ч.



Присоединение сульфенилхлоридов (**1а,б,е,ж**) к циклопентену (**9**) в метиленхлориде при 20°С протекает транс-стереоспецифично с образованием с количественными выходами β-хлорсульфидов (**53а,б,е,ж**).



Каких-либо превращений аддукта (**53a**) в метиленхлориде не наблюдалось. Только под действием перхлората лития в нитрометане и хлоридов сурьмы и олова в метиленхлориде β -хлорсульфид (**53a**) претерпевает внутримолекулярную циклизацию, результатом которой является стереоспецифичное формирование гетероциклических систем (**54p,54sb,54sn**) (табл. 2). Аналогичные процессы – образование солей (**55-57,55p**) происходят при превращениях β -хлорсульфидов (**53б,е,ж**) в метиленхлориде и в системе перхлорат лития - нитрометан (табл. 2).

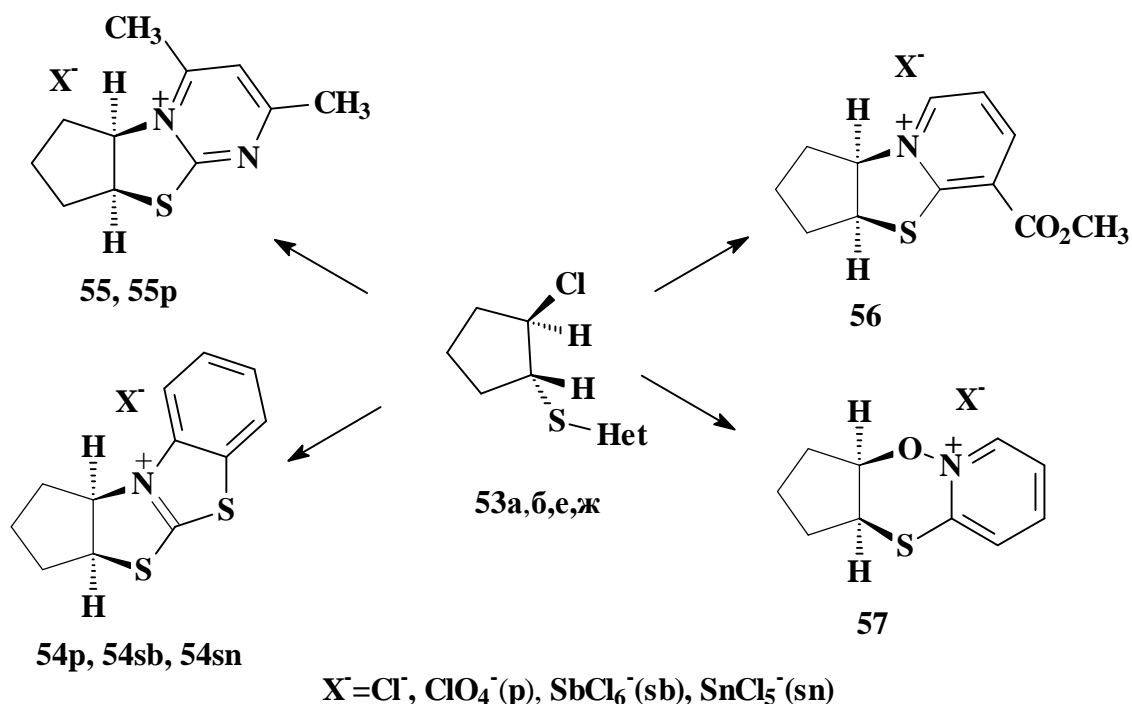
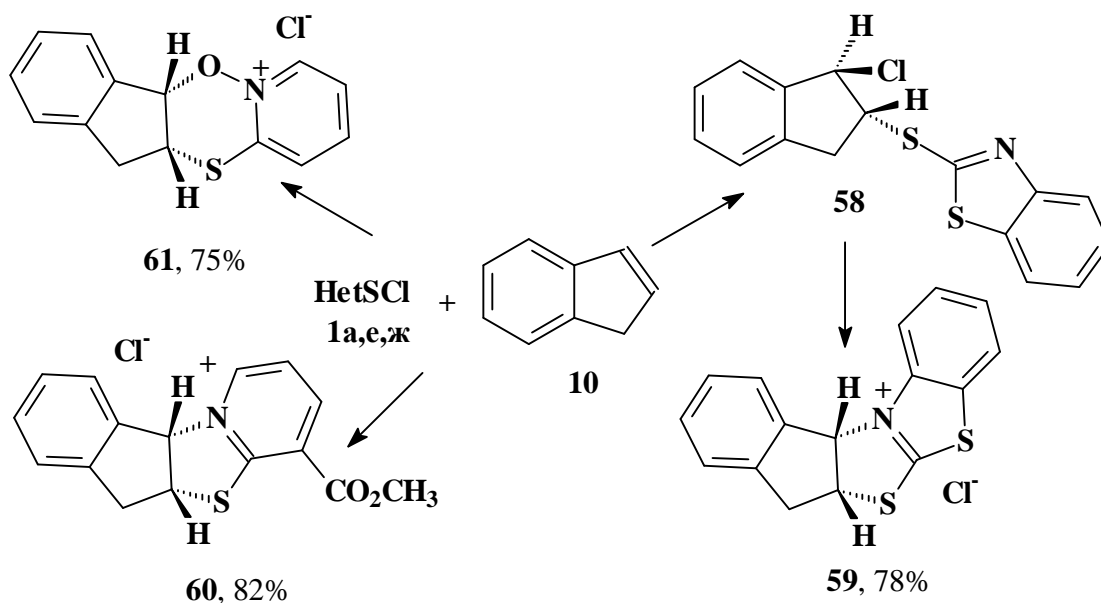


Таблица 2

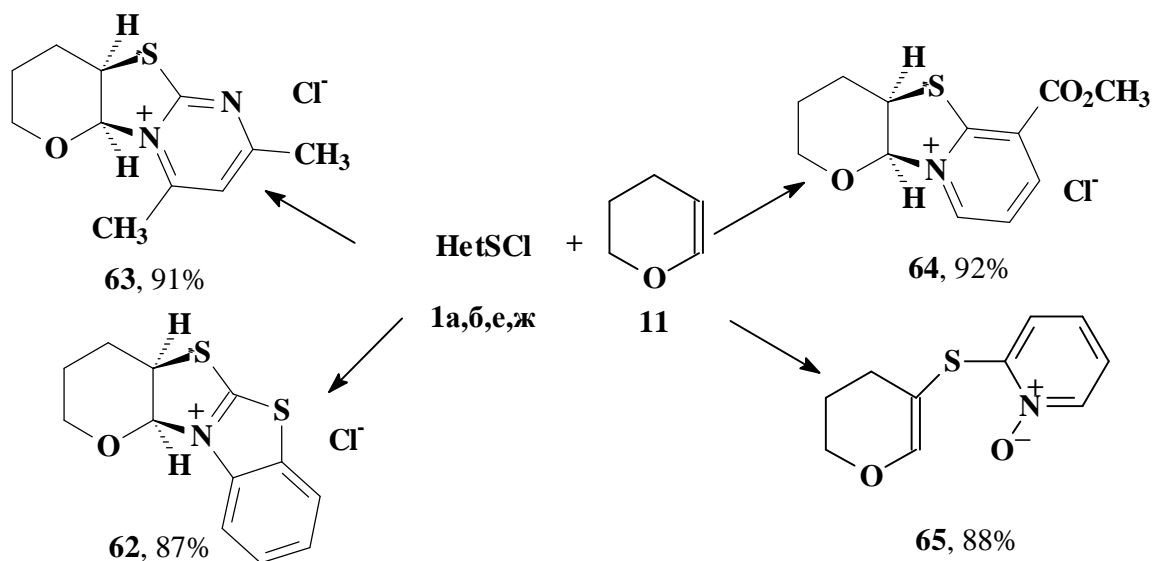
Результаты превращения β -хлорсульфидов **53a,б,е,ж** (20 °С)

β -Хлор-сульфид	Среда	Время превращения, ч	Степень превращения, %	Продукт	Выход, %
53a	CH ₃ NO ₂ - LiClO ₄	960	70	54p	59
	CH ₂ Cl ₂ - SbCl ₅	240	100	54sb	82
	CH ₂ Cl ₂ -SnCl ₄	240	100	54sn	87
53б	CH ₂ Cl ₂	480	35	55	29
	CH ₃ NO ₂ - LiClO ₄	96	100	55p	77
53е	CH ₂ Cl ₂	24	100	56	82
53ж	CH ₂ Cl ₂	6480	60	57	45

При взаимодействии сульфенилхлоридов (**1a,e,ж**) с инденом (**10**) в метиленхлориде при 20°C с высокими выходами образуются продукты гетероциклизации (**59-61**). Только в реакции сульфенилхлорида (**1a**) удалось зафиксировать образование аддукта (**58**), который за 24 ч превращается в пентациклическую систему (**59**).

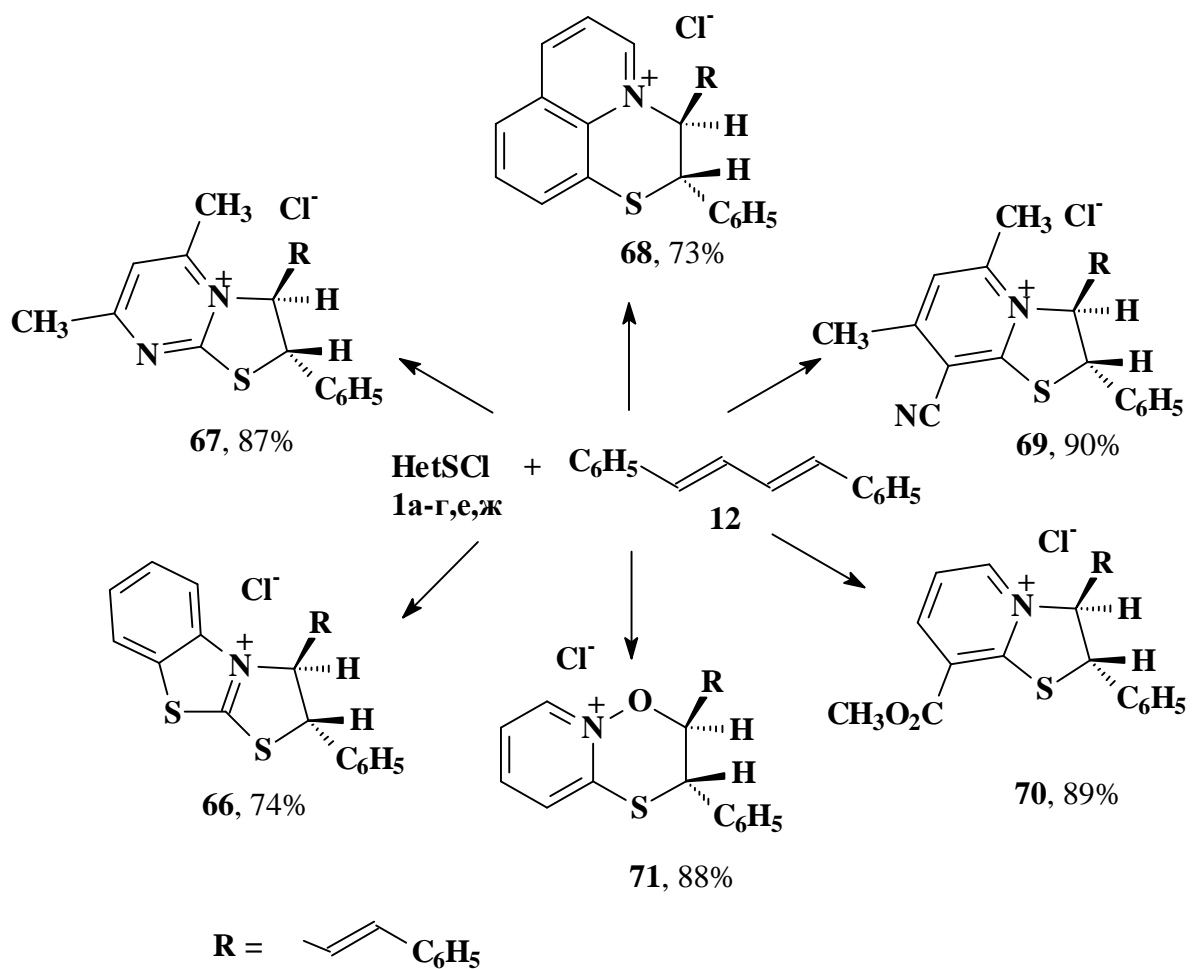


В отличие от приведенных выше реакций, при взаимодействии сульфенилхлоридов (**1a,b,e,ж**) с 3,4-дигидропираном (**11**) в метиленхлориде при 20°C образование продуктов 1,2-присоединения вообще не зарегистрировано. В этих случаях, по-видимому, непосредственно в Ad_E-процессе получают продукты гетероциклизации (**62-64**) или неопределенный сульфид (**65**).

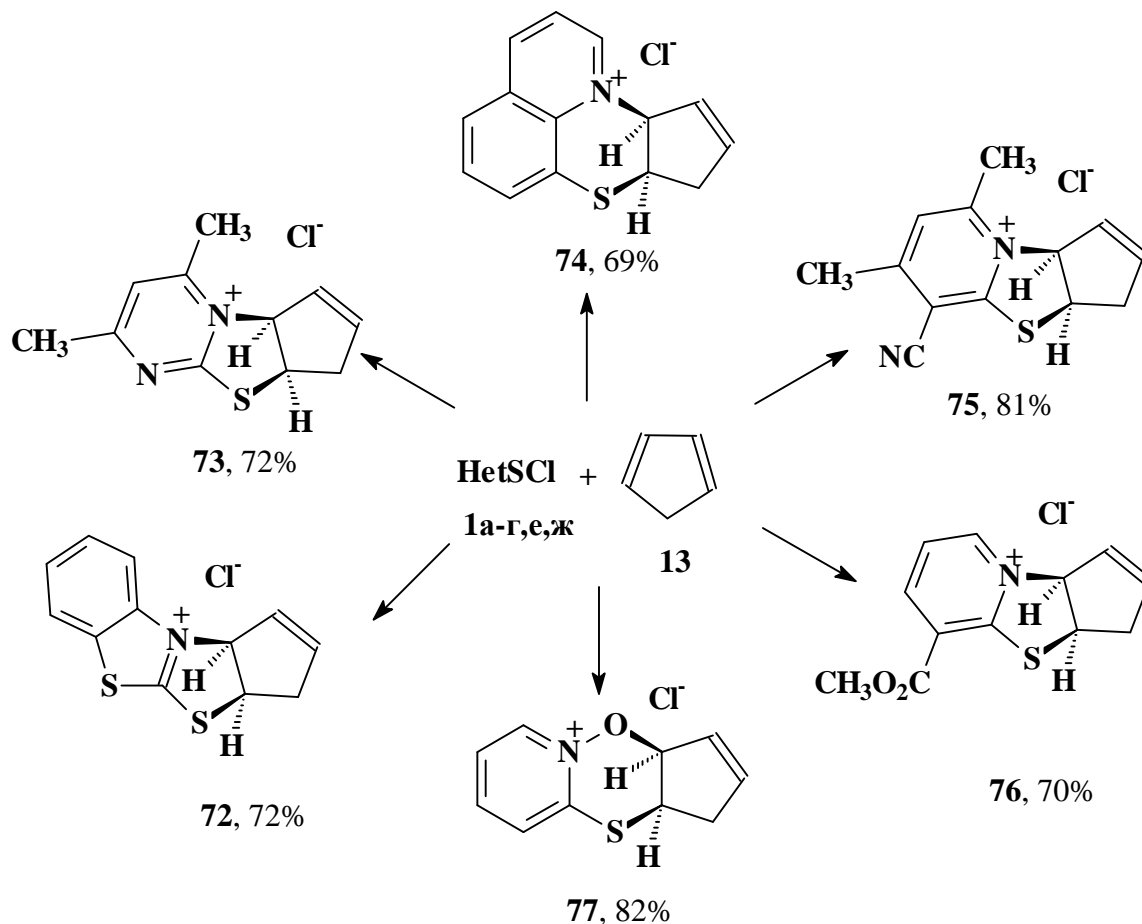


1.1.2. Реакции гетаренсульфенилхлоридов с диенами.

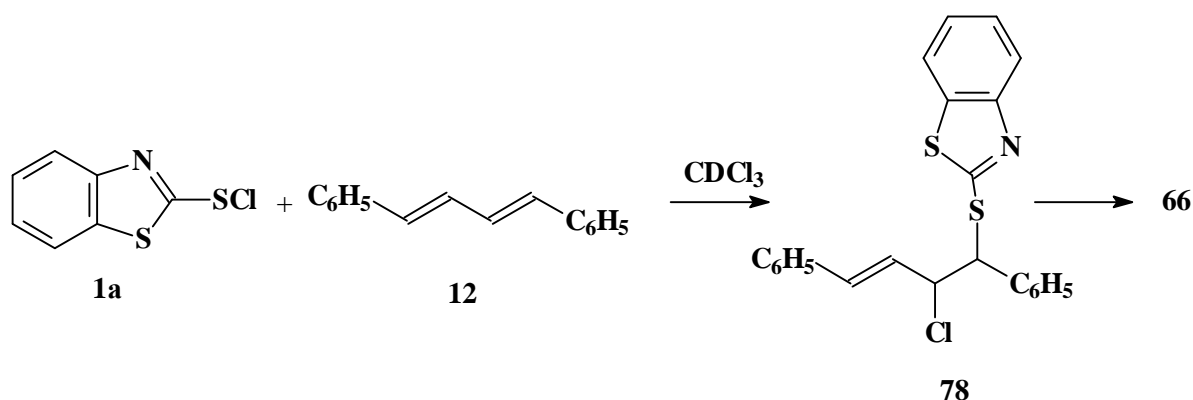
При взаимодействии гетаренсульфенилхлоридов (**1a-г,е,ж**) с (1E, 3E)-1,4-дифенил-1,3-бутадиеном (**12**) в метиленхлориде при 20°C происходит формирование конденсированных гетероциклических систем (**66-71**) – продуктов циклизации с замыканием цикла атомом азота или кислорода тиогетарильного фрагмента. Методом ПМР спектроскопии показано, что эти реакции протекают с высокой регио- и стереоселективностью.



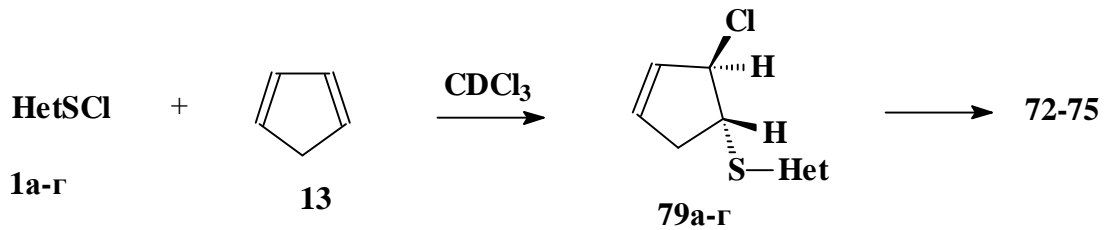
Также регио- и стереоспецифично осуществляется циклообразование и в реакциях гетаренсульфенилхлоридов (**1a-г,е,ж**) с циклопентадиеном (**13**) в метиленхлориде при 20 °С. При этом получают полициклические системы (**72-77**).



Методом ПМР спектроскопии показано, что в реакции сульфенилхлорида (**1a**) с диеном (**12**) в дейтерохлороформе при 20 °С первичным продуктом является β-хлорсульфид (**78**), который за 240 ч превращается в соединение (**66**). В нитрометане в присутствии перхлората лития аддукт (**78**) за 18 ч превращается в перхлорат (**66p**) (выход 72%).



В реакциях сульфенилхлоридов (**1a-г**) с диеном (**13**) в дейтерохлороформе при 20°C зафиксировано образование аддуктов (**79a-г**), которые также превращались в соответствующие продукты циклизации. Время превращения аддуктов составляет: аддукта (**79a**) – 24 ч, (**79б**) - 1 ч, (**79в**)- 2 ч, (**79г**) - 2 ч.

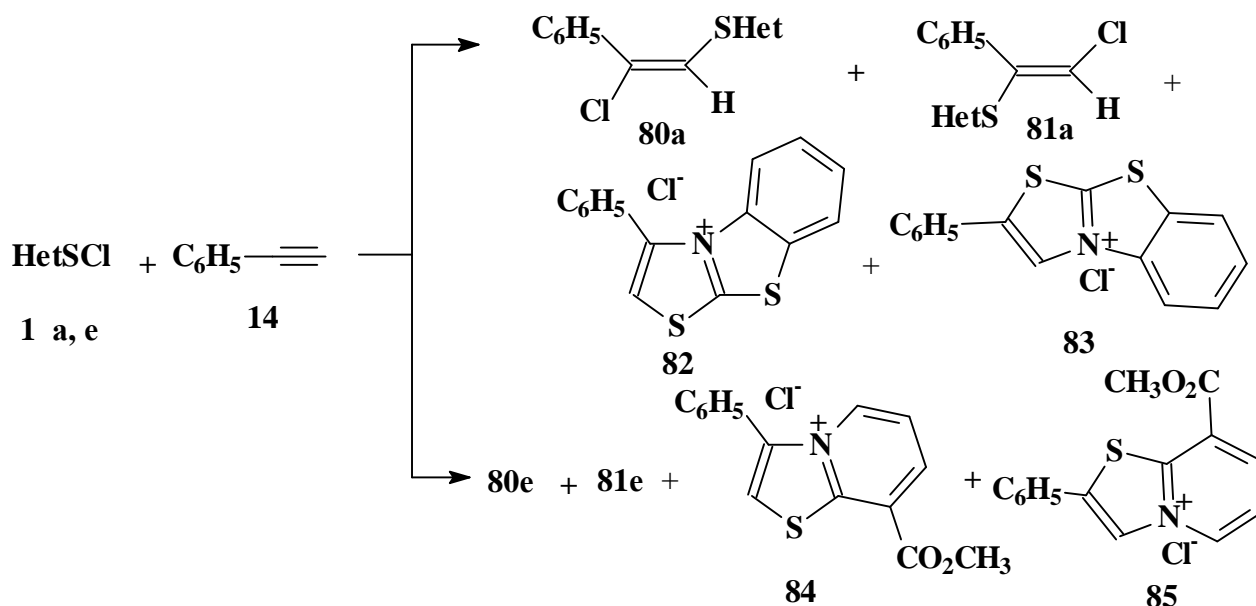


Можно полагать, что и в других изученных реакциях гетаренсульфенилхлоридов с диенами (**2,3**) в дейтерохлороформе вначале образуются продукты 1,2-присоединения по двойной связи. Некоторые из аддуктов нам удалось зарегистрировать методом ПМР спектроскопии лишь в следовых количествах, что обусловлено, по-видимому, их быстрым превращением в продукты циклизации.

1.1.3. Реакции гетаренсульфенилхлоридов с ацетиленами.

Как известно, региохимия реакций сульфенилхлоридов с несимметричными ацетиленами зависит от свойств используемого растворителя.

Нами найдено, что при варьировании свойств среды изменяется не только соотношение региоизомерных продуктов 1,2-присоединения гетаренсульфенилхлоридов (**1a,e**) к фенилацетилену (**14**), но и принципиальным образом меняется направление реакций. Методом ПМР спектроскопии установлено, что в реакциях сульфенилхлоридов (**1a,e**) с фенилацетиленом (**14**) в метиленхлориде при 20°C образуются смеси, содержащие как продукты 1,2-присоединения по правилу Марковникова и против правила Марковникова - β-хлорвинил-сульфиды (**80a,e**) и (**81a,e**) соответственно, так и в незначительном количестве продукты гетероциклизации (**82-85**) (табл. 3). Взаимодействие сульфенилхлорида (**1a**) с фенилацетиленом (**14**) в нитрометане при 20°C приводит к образованию смеси продукта присоединения по правилу Марковникова и конденсированного гетероцикла (**82**), причем выход последнего значительно выше, чем по реакции в метиленхлориде (табл. 3). В результате реакции сульфенилхлорида (**1e**) с фенилацетиленом (**14**) в нитрометане при 20°C получен исключительно продукт гетероциклизации (**84**) (табл. 3).



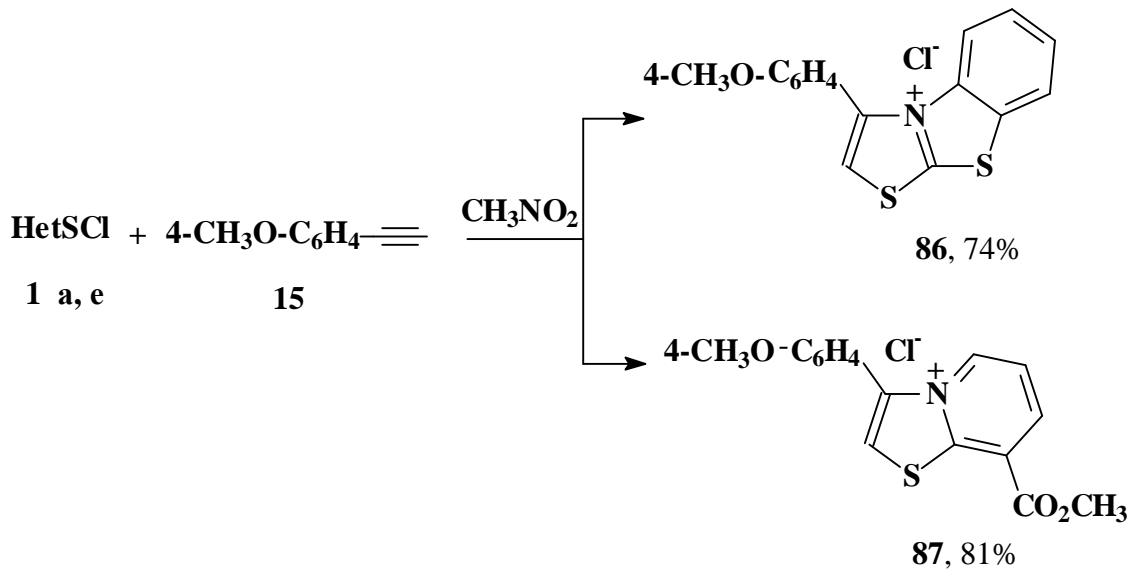
Проверка устойчивости аддуктов (**80a,e**) и (**81a,e**) в условиях реакции показала, что в течение времени эти соединения претерпевают внутримолекулярную циклизацию. Но поскольку превращения аддуктов протекают довольно медленно (табл. 3), то можно полагать, что продукты гетероциклизации образуются и непосредственно в ходе Ad_E -процесса.

Таблица 3

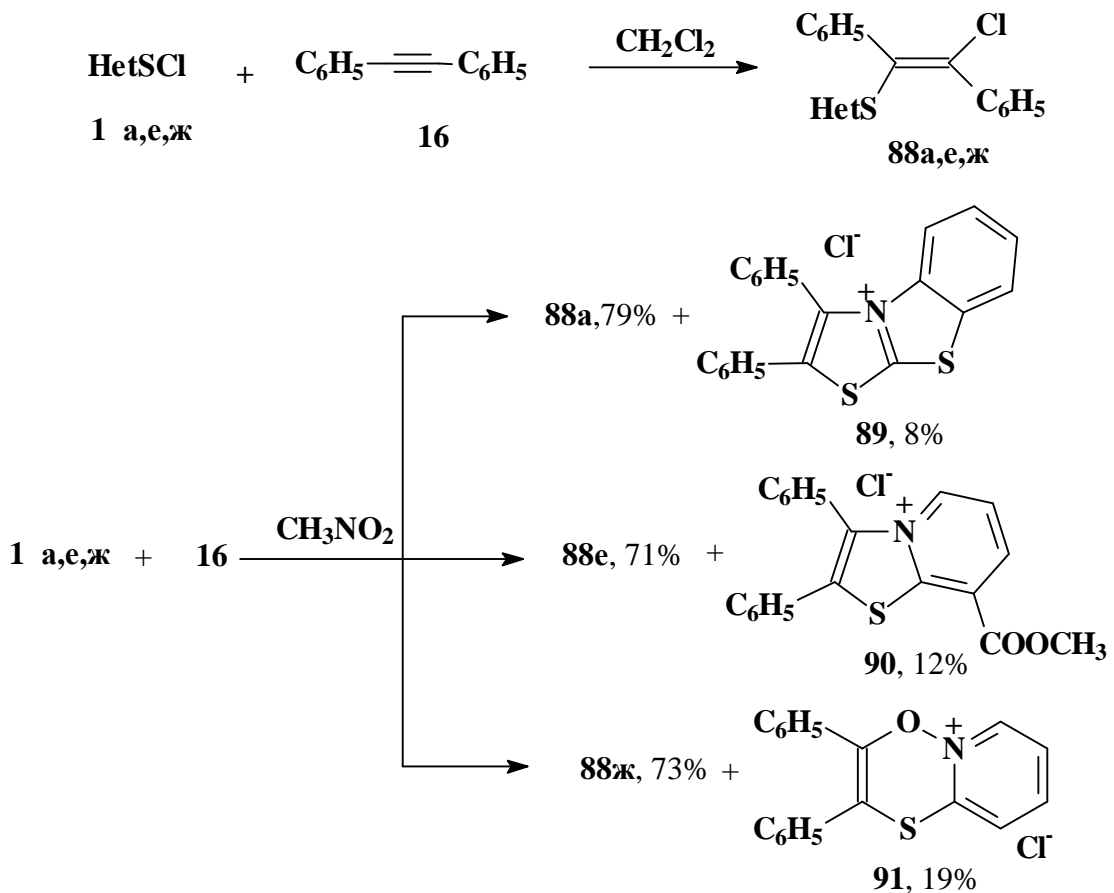
Результаты взаимодействия сульфенилхлоридов **1a,e** с фенилацетиленом **14**
при 20 °С

Сульфенил-хлорид	Растворитель	Время, ч	Продукты (содержание в реакционной смеси, %)			
1a	CH_2Cl_2	0,5	80a (57)	81a (32)	82 (8)	83 (3)
	CH_2Cl_2	192	80a (42)	81a (23)	82 (27)	83 (8)
	CH_3NO_2	0,5	80a (57)	-	82 (43)	-
	CH_3NO_2	96	80a (50)	-	82 (50)	-
1e	CH_2Cl_2	0,5	80e (23)	81e (56)	84 (7)	85 (14)
	CH_2Cl_2	192	-	81e (37)	84 (27)	85 (36)
	CH_3NO_2	0,3	-	-	84 (100)	-

Исключительно продукты гетероциклизации (**86,87**) получены в реакциях сульфенилхлоридов (**1a,e**) с 4-метоксифенилацетиленом (**15**) в нитрометане при 20°C.



При взаимодействии сульфенилхлоридов (**1a,e,ж**) с дифенилацетиленом (**16**) в метиленхлориде при 20°C с выходами, близкими к количественным, образуются β-хлорвинилсульфиды (**88a,e,ж**), а в нитрометане наряду с этими аддуктами получают и конденсированные гетероциклы (**89-91**).



Аддукты (**88a,e,ж**) оказались весьма устойчивыми соединениями как в метиленхлориде и нитрометане, так и в нитрометане в присутствии перхлората лития. Лишь под действием таких кислот Льюиса, как SbCl_5 и SnCl_4 , нам удалось превратить соединения (**88a,e**) в соответствующие конденсированные системы (**89sb, 89sn**) и (**90sb, 90sn**) (табл. 4), тогда как аддукт (**88ж**) в этих условиях осмоляется.

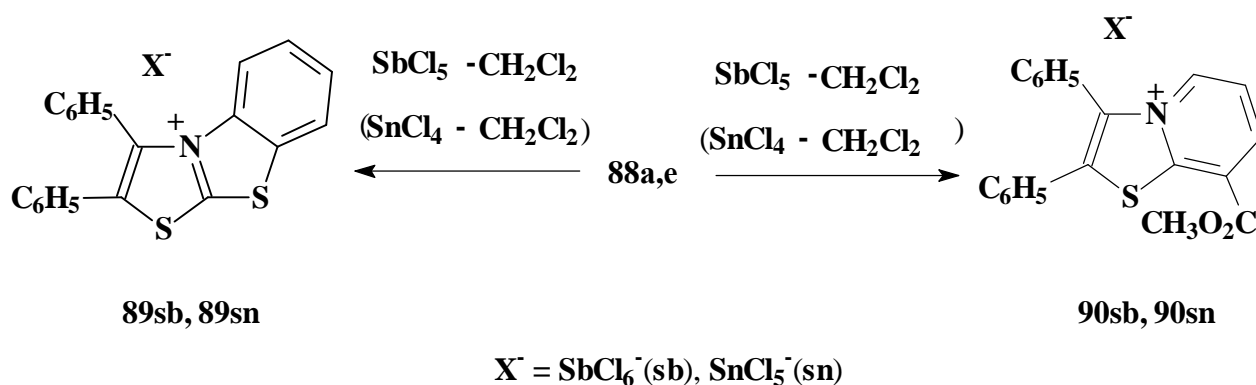


Таблица 4

Результаты превращений аддуктов **88a,e** при 20°C

Аддукт	Среда	Время превращения, ч	Продукт	Выход, %
88a	$\text{SbCl}_5\text{-CH}_2\text{Cl}_2$	120	89sb	87
88a	$\text{SnCl}_4\text{-CH}_2\text{Cl}_2$	288	89sn	81
88e	$\text{SbCl}_5\text{-CH}_2\text{Cl}_2$	96	90sb	73
88e	$\text{SnCl}_4\text{-CH}_2\text{Cl}_2$	168	90sn	75

1.2. Полярное циклоприсоединение гетаренсульфенилхлоридов к алкенам, диенам и ацетиленам.

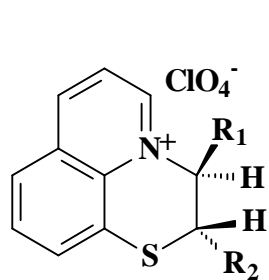
Из результатов предыдущего раздела следует, что продуктами собственно Ad_E -реакций изученных непредельных соединений с сульфенилхлоридами (**1a-ж**) являются, как правило, β -хлорсульфиды. Для выяснения возможности циклообразования непосредственно в ходе присоединения сульфенилирующих реагентов по кратным связям нами изучено действие на этот процесс кислот

Льюиса, которые, как известно, могут оказывать значительное влияние на направления реакций непредельных соединений с сульфенилхлоридами.

Мы установили, что при растворении сульфенилхлоридов (**1a-ж**) в нитрометане в присутствии эквимольного количества перхлората лития наблюдается превращение реагентов и уже через 2-3 мин после смешения в растворе содержится смесь дигетарилдисульфида с олигомерными соединениями. Если же осуществить быстрое смешение растворов сульфенилхлорида, перхлората лития и непредельного соединения (соотношение 1:1:1), то в результате с высокими выходами получают конденсированные гетероциклы - продукты полярного циклоприсоединения сульфенилирующего реагента по кратной связи. Циклоприсоединение протекает регио- и стереоспецифично и образуются соединения, идентичные по конфигурации соответствующим гетероциклам, полученным в результате превращений β -хлорсульфидов. Нами показано также, что под действием тетрахлорида олова и пентахлорида сурьмы в метиленхлориде сульфенилхлориды моментально осмоляются и поэтому влияние этих солей на направления реакций сульфенилхлоридов с непредельными соединениями не исследовалось.

Представленный на нижеприведенных схемах широкий набор полученных гетероциклических систем и данные таблиц 5,6 демонстрируют эффективность, препаративные возможности и общий характер разрабатываемого синтетического метода.

В результате циклоприсоединения сульфенилхлоридов (**1a-ж**) к алкенам (**2-5**) в системе нитрометан - перхлорат лития образуются конденсированные соединения (**28p-50p**) – перхлоратные аналоги солей (**28-50**), причем в реакции сульфенилхлорида (**1a**) с *трет*-бутилэтиленом (**5**) наряду с продуктом $[3^++2]$ -полярного циклоприсоединения - солью (**31p**) образуется продукт тандемной перегруппировки-циклизации – соединение (**92p**). На примере реакций сульфенилхлоридов (**1a-г,е**) со стиролом (**3**) показано, что циклоприсоединение реализуется и в системе ацетонитрил - перхлорат лития (табл. 5).

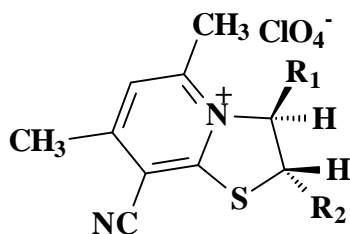


36p ($R_1=R_2=C_6H_5$)

37p ($R_1=C_6H_5, R_2=H$)

38p ($R_1=C_6H_5, R_2=CH_3$)

39p ($R_1=H, R_2=(CH_3)_3C$)

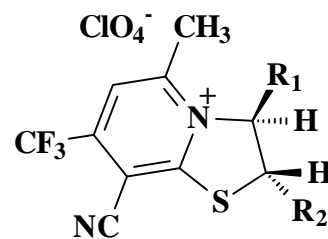


40p ($R_1=R_2=C_6H_5$)

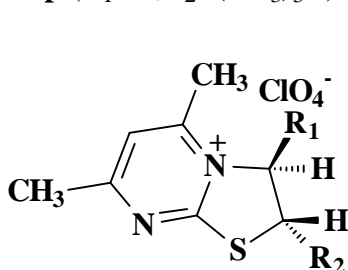
41p ($R_1=C_6H_5, R_2=H$)

42p ($R_1=C_6H_5, R_2=CH_3$)

43p ($R_1=H, R_2=(CH_3)_3C$)



44p ($R_1=R_2=C_6H_5$)

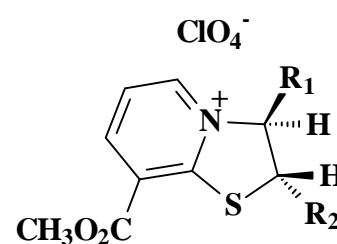
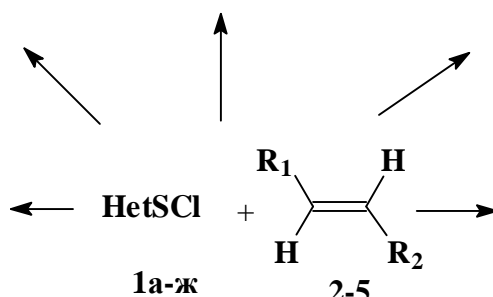


32p ($R_1=R_2=C_6H_5$)

33p ($R_1=C_6H_5, R_2=H$)

34p ($R_1=C_6H_5, R_2=CH_3$)

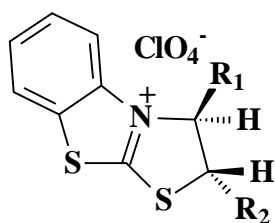
35p ($R_1=H, R_2=(CH_3)_3C$)



45p ($R_1=R_2=C_6H_5$)

46p ($R_1=C_6H_5, R_2=H$)

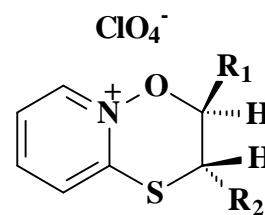
47p ($R_1=H, R_2=(CH_3)_3C$)



28p ($R_1=R_2=C_6H_5$)

29p ($R_1=C_6H_5, R_2=H$)

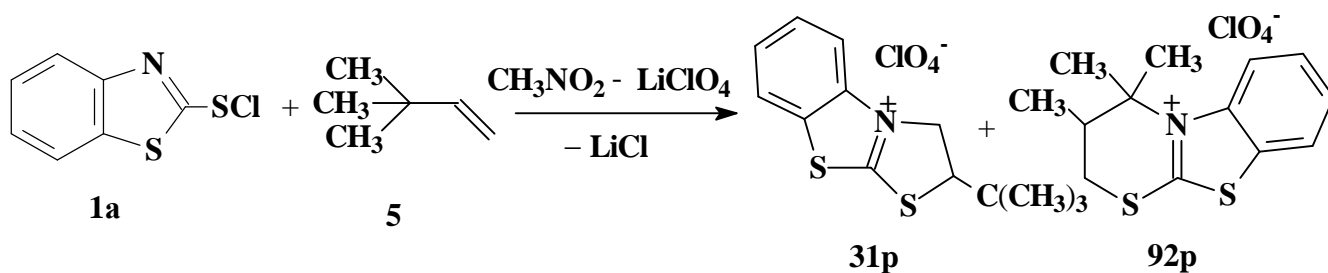
30p ($R_1=C_6H_5, R_2=CH_3$)



48p ($R_1=R_2=C_6H_5$)

49p ($R_1=C_6H_5, R_2=H$)

50p ($R_1=H, R_2=(CH_3)_3C$)



31p

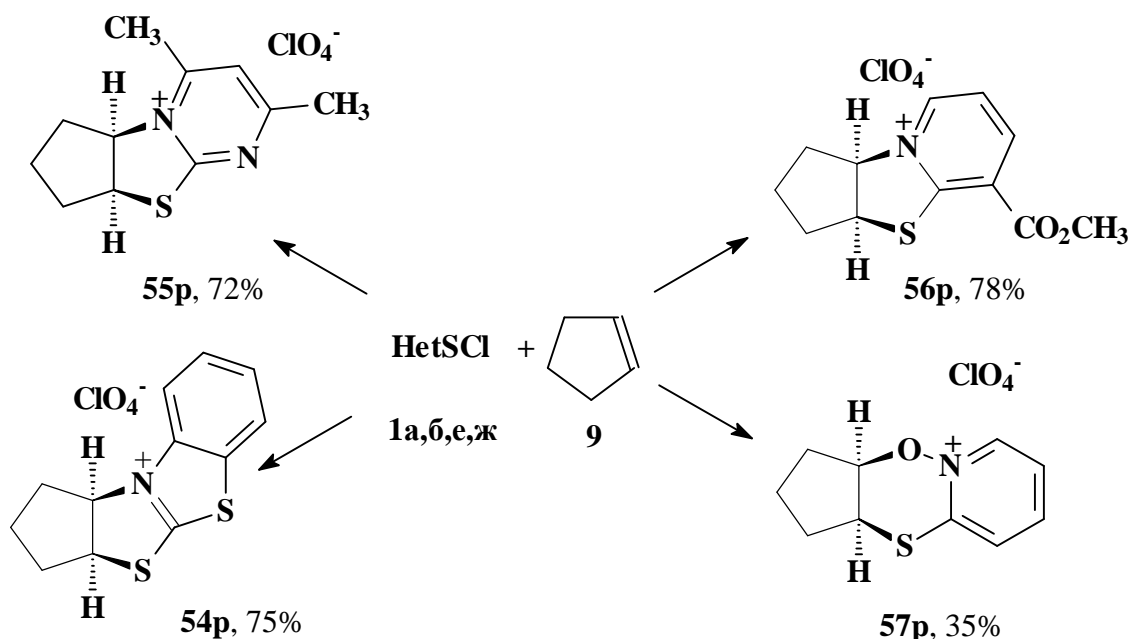
92p

Результаты сульфенилирования алкенов **2-5,9,11** в системе CH_3NO_2 - LiClO_4

Сульфенилхлорид	Алкен	Продукт	Выход, %	Сульфенилхлорид	Алкен	Продукт	Выход, %
1а	2	28p	61	1г	2	40p	72
	3	29p	92 (90)*		3	41p	81 (83)*
	4	30p	73		4	42p	94
	5	31p	35		5	43p	92
			92p		43		
1б	2	32p	52	1д	2	44p	63
	3	33p	75 (78)*	1е	2	45p	83
	4	34p	87	3	46p	87 (90)*	
	5	35p	83	5	47p	88	
1в	2	36p	63	1ж	2	48p	95
	3	37p	92 (89)*		3	49p	38
	4	38p	86		5	50p	52
	5	39p	91				

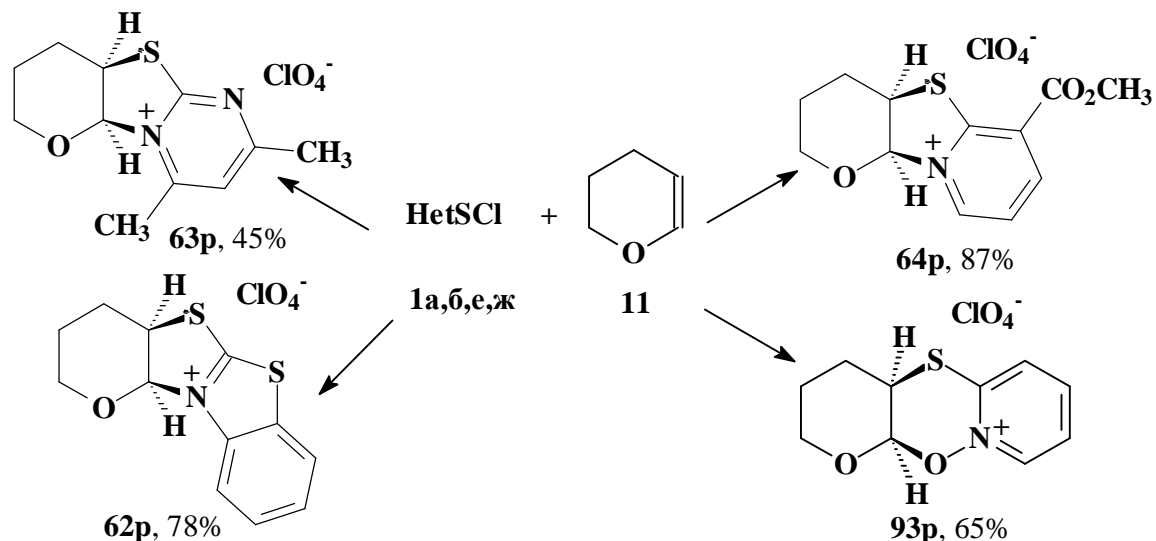
* В системе $\text{CH}_3\text{CN} - \text{LiClO}_4$

Цис-сочлененные конденсированные соединения (**54p-57p**) образуются при взаимодействии сульфенилхлоридов (**1а,б,е,ж**) с цикlopентеном (**9**) в системе нитрометан - перхлорат лития.

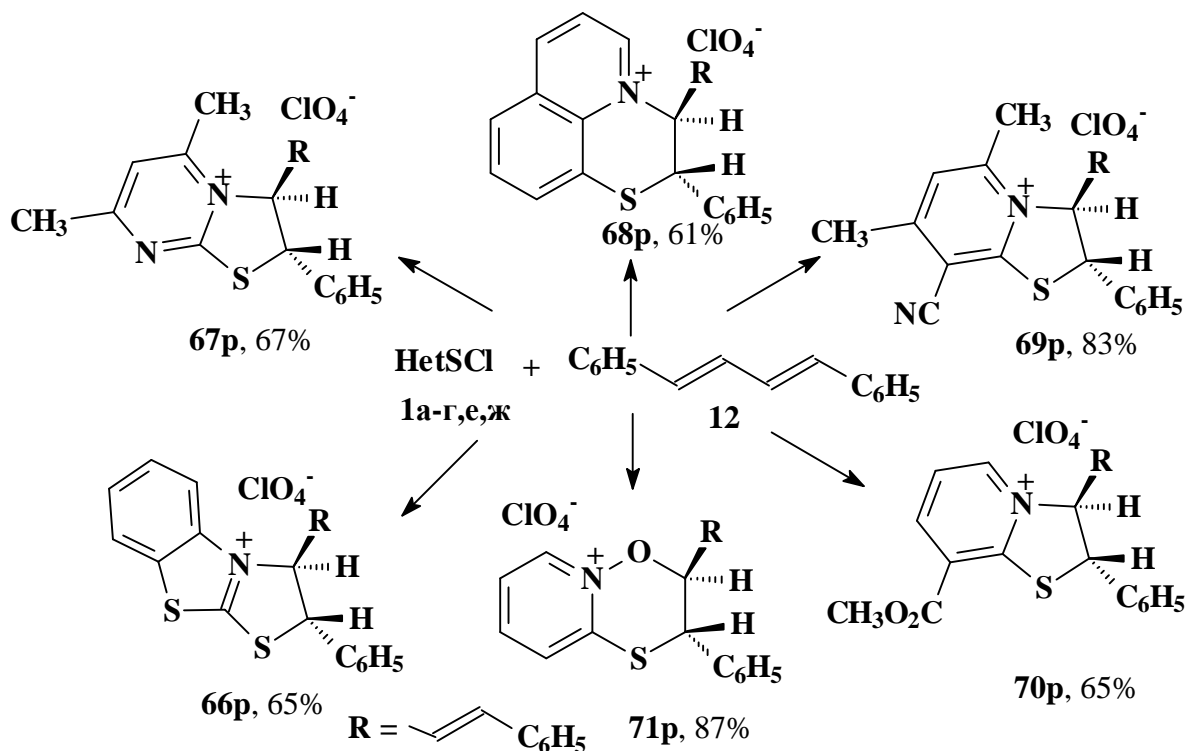


Реакции сульфенилхлоридов (**1а,б,е,ж**) с 3,4-дигидропираном (**11**) в нитрометане в присутствии перхлората лития также протекают по схеме цис-

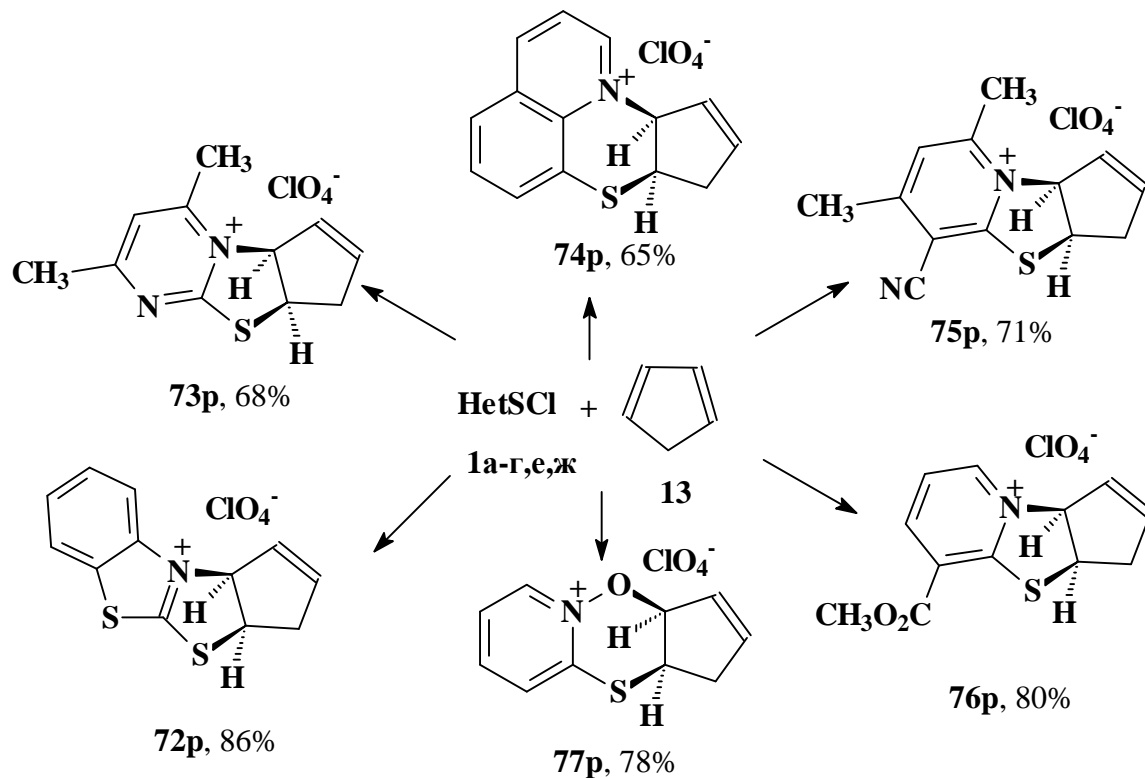
циклоприсоединения с образованием гетероциклов (**62p-64p,93p**). Следует отметить, что в этих условиях удается получить продукт циклоприсоединения (**93p**) и для сульфенилхлорида (**1ж**), тогда как в реакции этого сульфенилхлорида с 3,4-дигидропираном в метиленхлориде образуется только продукт замещения.



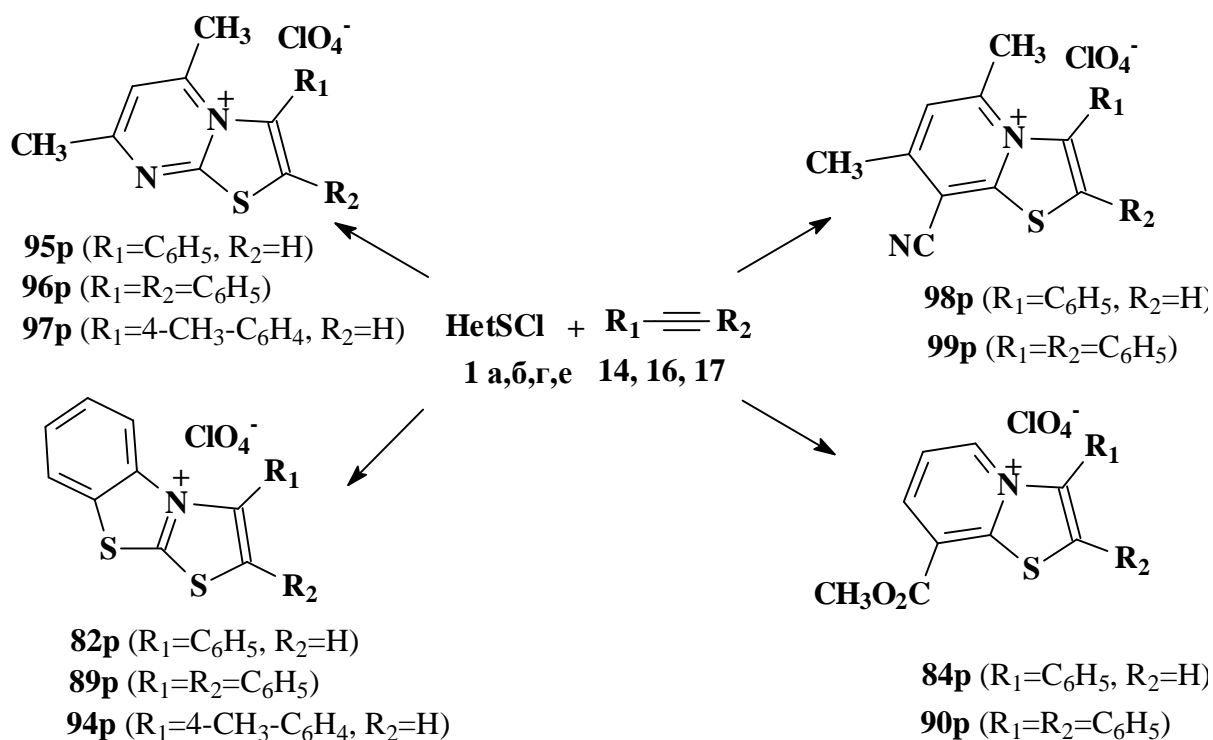
В системе нитрометан - перхлорат лития циклоприсоединение сульфенилхлоридов (**1а-г,е,ж**) к (1E, 3E)-1,4-дифенил-1,3-бутадиену (**12**) происходит по схеме 1,2-присоединения с образованием перхлоратов (**66p-71p**).



В реакциях сульфенилхлоридов (**1а-г,е,ж**) с циклопентадиеном (**13**) в нитрометане в присутствии перхлората лития, как и в реакциях с диеном (**12**), участвует только одна двойная связь непредельного субстрата и образуются конденсированные гетероциклы (**72p-77p**).



С высокими выходами образуются гетероциклические системы (**82p, 84p, 89p, 90p, 94p-99p**) в результате сульфенилирования арилацетиленов (**14, 16, 17**) в системе нитрометан - перхлорат лития (табл. 6).



Результаты сульфенилирования ацетиленов **14,16,17** в системе
 $\text{CH}_3\text{NO}_2 - \text{LiClO}_4$

Сульфенилхлорид	Ацетилен	Продукт	Выход, %
1a	14	82p	83
	16	89p	87
	17	94p	91
16	14	95p	82
	16	96p	73
	17	97p	79
1г	14	98p	76
	16	99p	82
1e	14	84p	83
	16	90p	89

Строение ряда ключевых продуктов гетероциклизации - соединений (**43, 56p, 66p, 93p**) доказано методом РСА.

1.3. Особенности реакций гетаренсульфенилхлоридов с каркасными непредельными соединениями.

В предыдущих разделах работы показано, что в реакциях гетаренсульфенилхлоридов с непредельными соединениями, которые могут приводить к конформационно-лабильным аддуктам, реализуются два варианта циклообразования. Поэтому очевидный интерес представляло исследование направленных реакций гетаренсульфенилхлоридов с такими, например, каркасными моделями как производные бицикло[2.2.1]-гепт-2-ена, бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена, бицикло[2.2.2]окт-2-ена и бицикло[2.2.2]окта-2,5-диена, для которых возможно образование только конформационно-закрепленных аддуктов.

Мы установили, что сульфенилхлориды (**1a-г,е,ж**) реагируют с непредельными соединениями (**18**) и (**19**) в метиленхлориде при 20°C с образованием продуктов, традиционных для сульфенилирования этих соединений. В реакциях норборнена (**18**) получены смеси 2-эндо-хлор-3-экзо-(гетарилтио)норборнанов (**100a-г,е,ж**) и 3-гетарилтионортрицикленов (**101a-г,е,ж**), а в реакциях норборнадиена (**19**) - смеси 2-эндо-хлор-3-экзо-(гетарилтио)-

норборненов (**102а-г,е,ж**), 2-экзо-хлор-3-эндо-(гетарилтио)норборненов (**103а-г,е,ж**) и 3-эндо-хлор-5-экзо-(гетарилтио)нортрицикленов (**104а-г,е,ж**). Составы реакционных смесей приведены в табл. 7,8. Суммарные выходы продуктов близки к количественным.

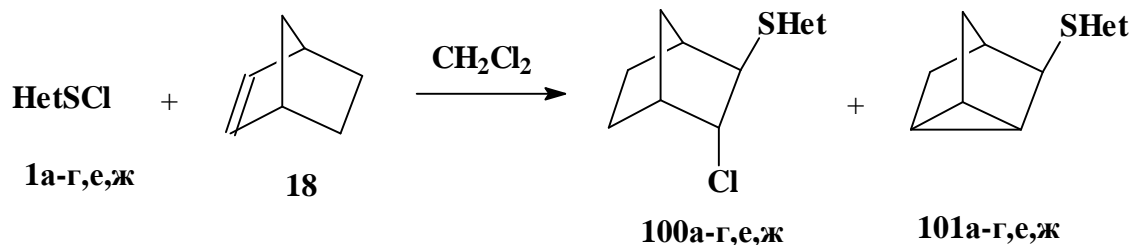


Таблица 7

Результаты сульфенилирования алкена **18** в CH_2Cl_2 при 20°C

Сульфенилхлорид	Продукты, состав реакционной смеси (%)	
	100	101
1а	84	16
1б	82	18
1в	89	11
1г	73	27
1е	90	10
1ж	93	7

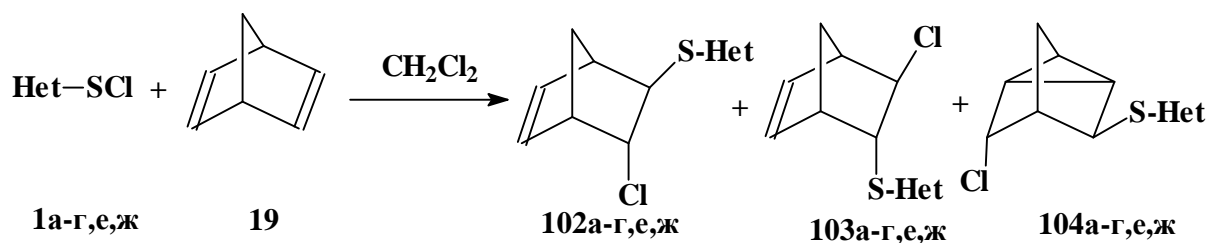
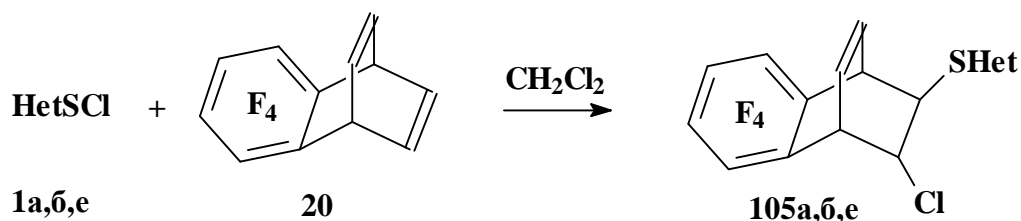


Таблица 8

Результаты сульфенилирования диена **19** в CH_2Cl_2 при 20°C

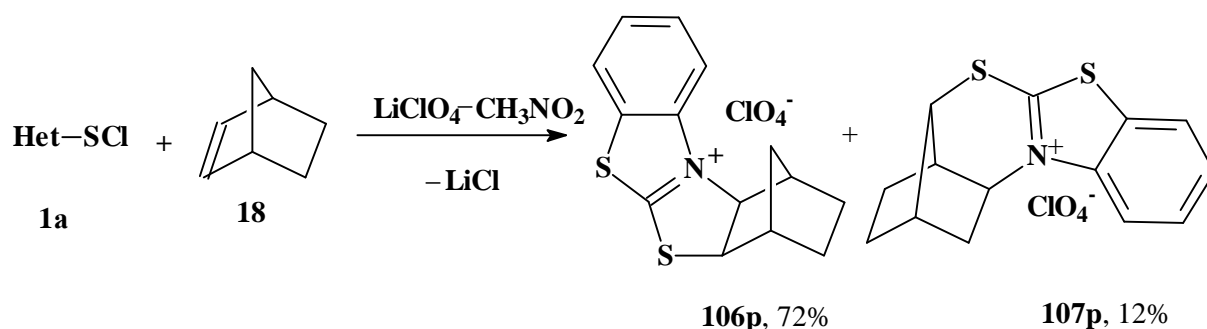
Сульфенилхлорид	Продукты, состав реакционной смеси (%)		
	102	103	104
1а	31	26	43
1б	36	33	31
1в	26	29	45
1г	36	28	36
1е	34	31	35
1ж	27	26	47

При взаимодействии сульфенилхлоридов (**1a,б,е**) с тетрафторбензобарреленом (**20**) в метиленхлориде при 20° образуются только продукты *транс*-хлорсульфенилирования - β-хлорсульфиды (**105a,б,е**) с выходами, близкими к количественным.

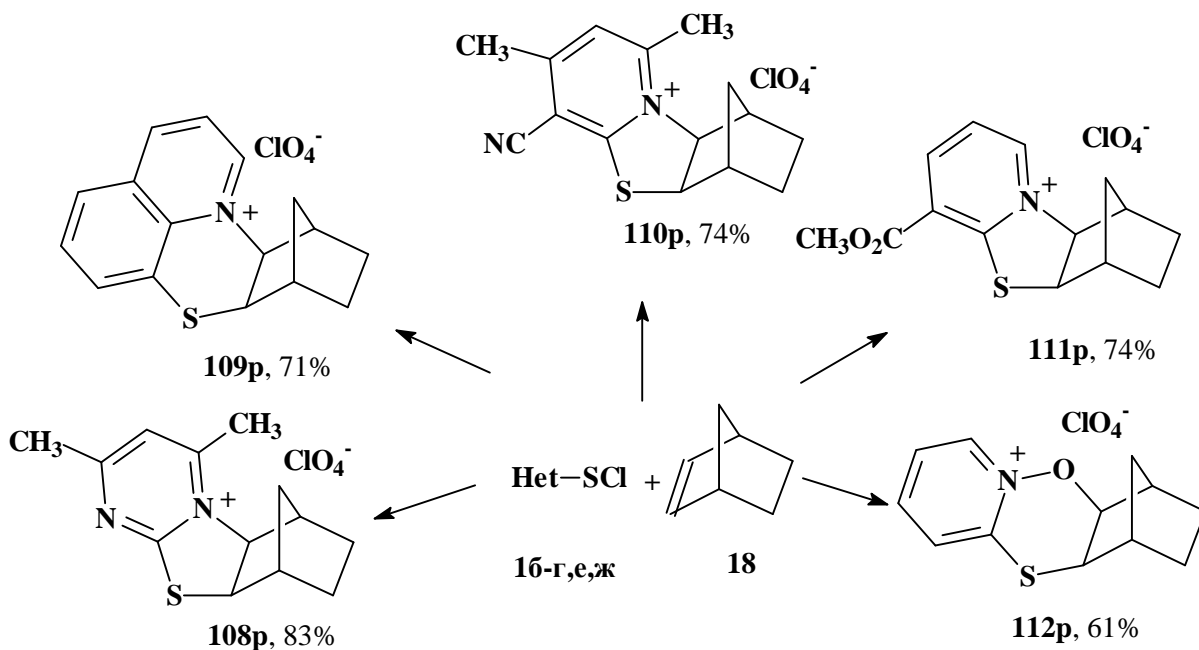


Полученные хлорсульфиды (**100a-г,е,ж; 102a-г,е,ж; 103a-г,е,ж; 104a-г,е,ж**, и **105a,б,е**) в условиях реакций (метиленхлорид, 20°С), так и в нитрометане в присутствии перхлората лития (20°С), не претерпевают каких-либо превращений.

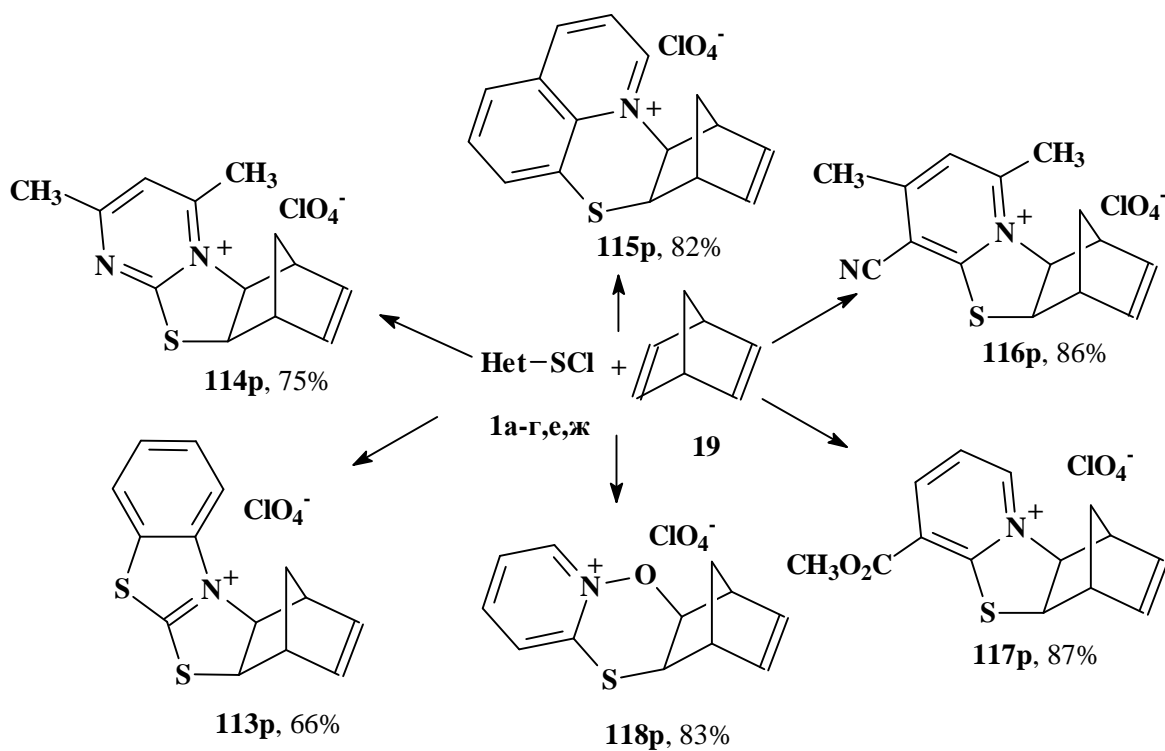
При взаимодействии сульфенилхлоридов (**1a-г,е,ж**) с соединениями (**18,19,20**) в системе перхлорат лития - нитрометан при 20°С направление реакций принципиальным образом меняется. Так, в реакции сульфенилхлорида (**1a**) с норборненом (**18**) образуются продукты *экзо-цис*-циклоприсоединения сульфенилирующего реагента по кратной связи - соединение (**106p**) и тандемной перегруппировки – циклизации - соединение (**107p**).



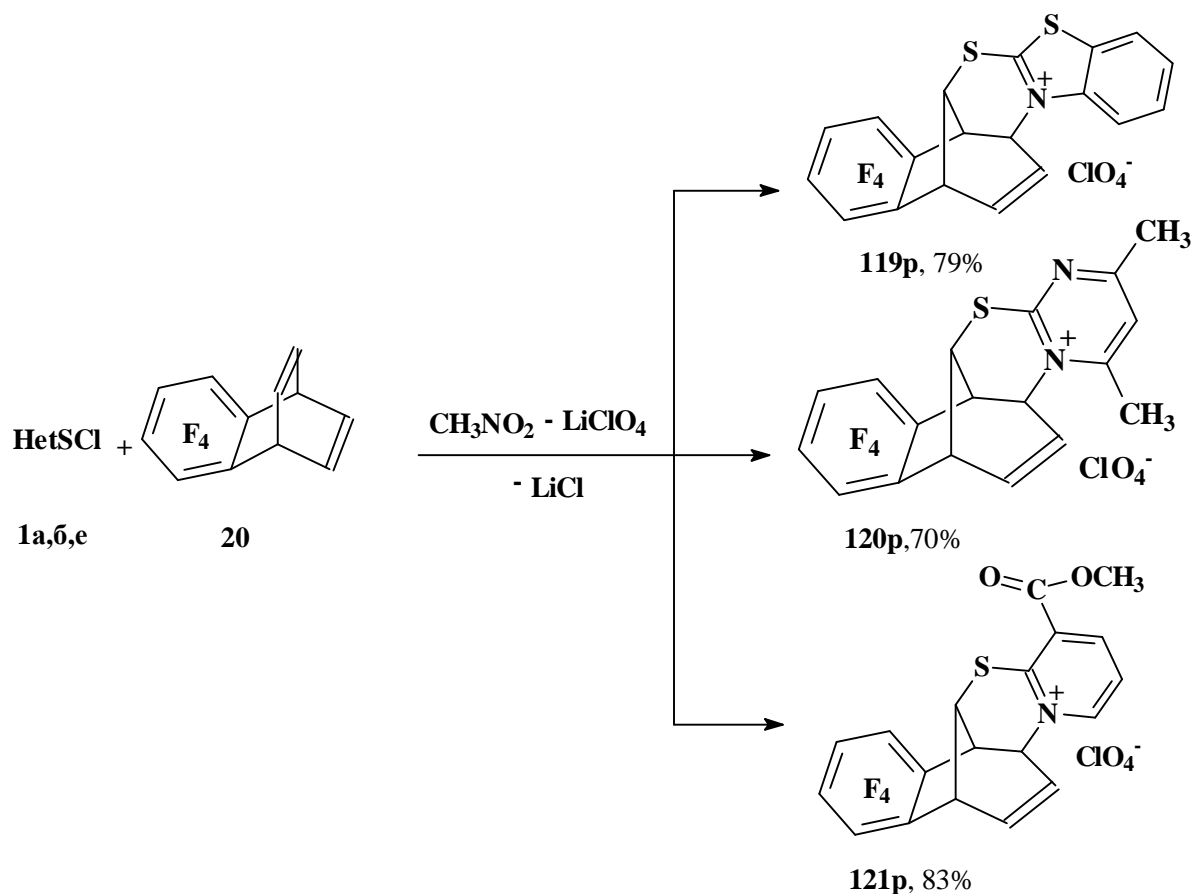
Реакции сульфенилхлоридов (**1б-г,е,ж**) с норборненом (**18**) в системе перхлорат лития – нитрометан приводят исключительно к образованию продуктов *экзо-цис*-циклоприсоединения – перхлоратов (**108p-112p**).



Стереоспецифично по схеме *экзо*-дис-циклоприсоединения происходит взаимодействие сульфенилхлоридов (**1a-g, e, z**) с норборнадиеном (**19**) и даже при избытке реагента с высокими выходами образуются продукты (**113p-118p**) с участием только одной кратной связи диена.



Сульфенилирование тетрафторбензобаррелена (**20**) в системе перхлорат лития – нитрометан при 20°C сопровождается перегруппировкой и завершается замыканием цикла атомом азота гетарильного фрагмента с образованием перхлоратов (**119p-121p**). Строение соединения (**121p**) доказано методом РСА.



Совершенно неожиданный результат получен нами при изучении реакций сульфенилхлоридов (**1a, e, ж**) с 3,6-диметоксибензонорборнадиеном (**21**): даже в метиленхлориде в отсутствии каких-либо добавок основным направлением этих реакций является *экзо*-цис-циклоприсоединение реагента с образованием полициклических систем (**122-124**). Другое направление реакции – перегруппировка Вагнера – Меервейна приводит к γ -хлорсульфидам (**125a, 125e, 125ж**). Образование исключительно продуктов циклоприсоединения (**122p-124p**) происходит при сульфенилировании соединения (**21**) в нитрометане в присутствии перхлората лития (табл. 9).

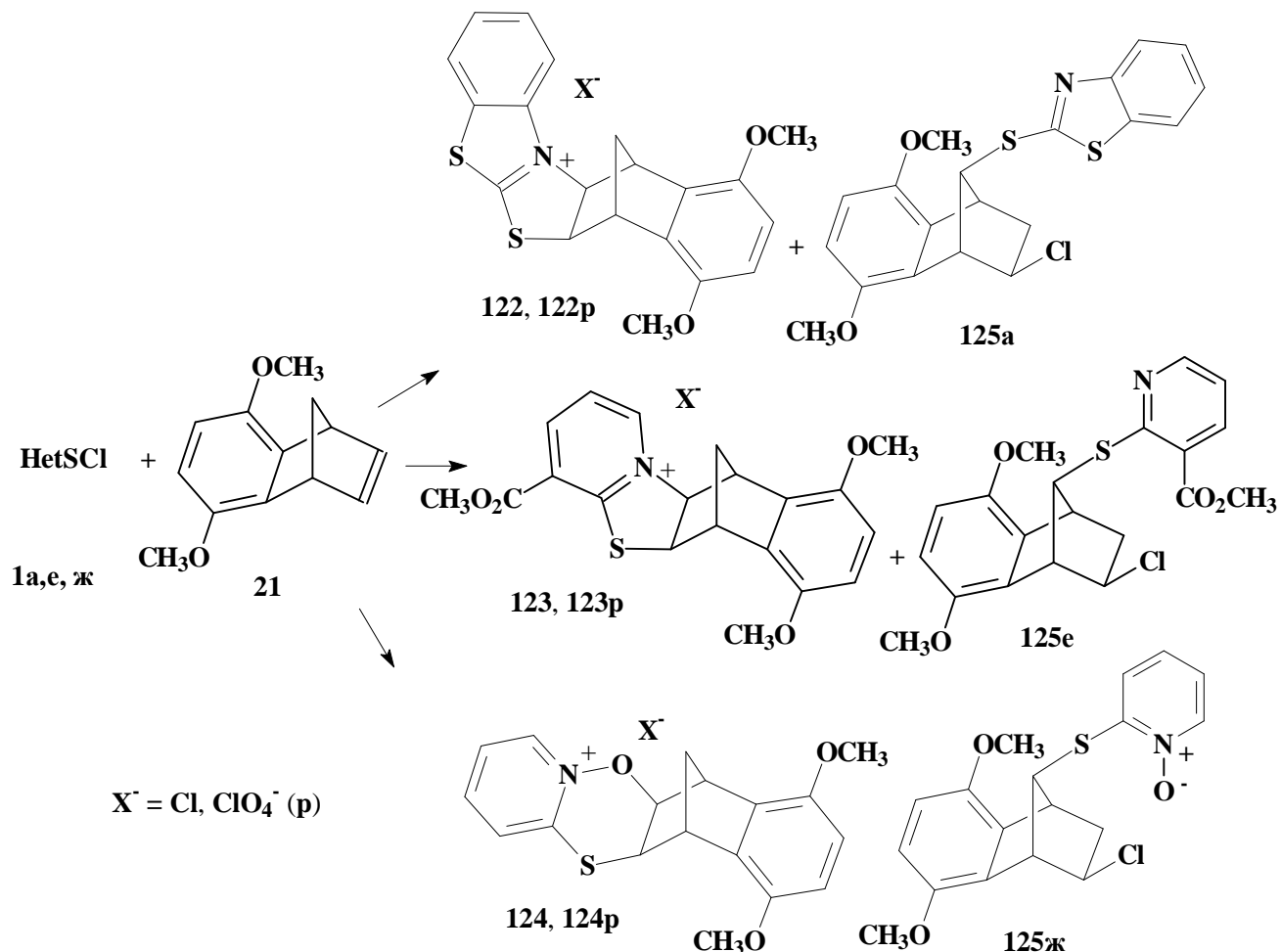


Таблица 9

Результаты сульфенилирования соединения **21** при 20°C

Сульфенилхлорид	Среда	Продукты (выход, %)
1a	CH_2Cl_2	122 (37), 125a (30)
	CH_3NO_2 - LiClO_4	122p (65)
1e	CH_2Cl_2	123 (47), 125e (38)
	CH_3NO_2 - LiClO_4	123p (83)
1ж	CH_2Cl_2	124 (45), 125ж (34)
	CH_3NO_2 - LiClO_4	124p (82)

Как известно из литературных данных, обычно реакции эфиров 5-норборнен-эндо-2-карбоновой и бицикло[2.2.2]окт-5-ен-эндо-2,эндо-3-дикарбоновой кислот с сульфенилхлоридами приводят исключительно к продуктам трансаннулярной циклизации с замыканием цикла атомом кислорода карбоалкоксильной группы. Нами установлено, что в реакциях этих моделей с гетаренсульфенилхлоридами с указанной циклизацией конкурирует гетероциклизация, завершаемая нуклеофильным центром сульфенилирующего реагента, причем в зависимости от

свойств реакционной среды и реагента изменяется соотношение конкурирующих направлений. Так, при взаимодействии сульфенилхлорида (**1a**) с непредельным эфиром (**22**) и в метиленхлориде, и в системе перхлорат лития – нитрометан при 20°C преимущественно образуется γ -лактон (**126a**) (табл. 10). Наряду с γ -лактоном в небольшом количестве получают и продукты экзо-циклоприсоединения реагента по двойной связи (**127**, **127p**). В реакции сульфенилхлорида (**1e**) с эфиром (**22**) даже в метиленхлориде приобретает заметное развитие экзо-циклоприсоединение реагента с образованием продукта (**128**), хотя преимущественно все же образуется γ -лактон (**126e**). При переходе к нитрометану циклоприсоединение реагента по кратной связи становится доминирующим, а в системе перхлорат лития – нитрометан исключительно образуется перхлорат (**128p**).

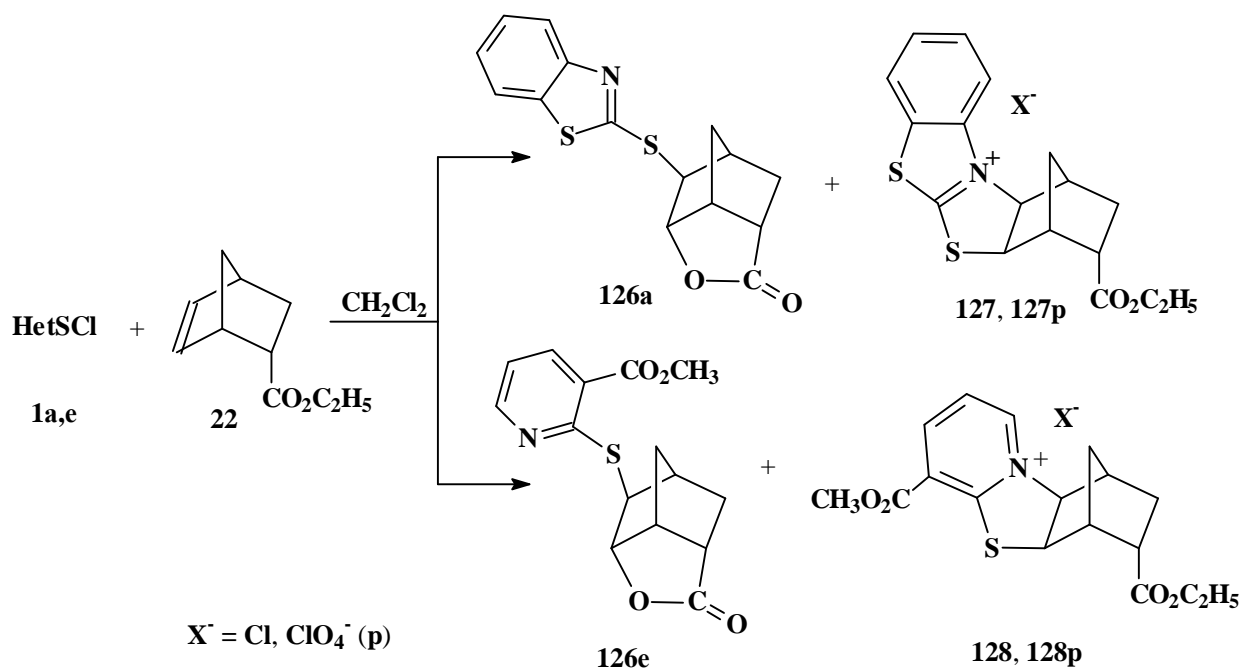


Таблица 10

Результаты сульфенилирования соединения **22** при 20°C

Сульфенилхлорид	Среда	Продукты (выход, %)
1a	CH_2Cl_2	126a (81), 127 (7)
	CH_3NO_2 - LiClO_4	126a (77), 127p (10)
1e	CH_2Cl_2	126e (63), 128 (25)
	CH_3NO_2	126e (23), 128 (65)
	CH_3NO_2 - LiClO_4	128p (87)

Основными продуктами реакций сульфенилхлорида (**1a**) с диэфиром (**22**) в метиленхлориде при 20°C являются γ -лактон (**129a**) и δ -лактон (**130a**) (табл. 11). При этом образуется также продукт циклоприсоединения (**131**). Исключительно продукт циклоприсоединения (**131p**) получается в системе перхлорат лития – нитрометан. В реакциях сульфенилхлорида (**1e**) с диэфиром (**22**) в метиленхлориде γ -лактон (**129e**) и δ -лактон (**130e**) образуются в относительно небольшом количестве по сравнению с продуктом циклоприсоединения (**132**), а в нитрометане в присутствии перхлората лития получается только перхлорат (**132p**).

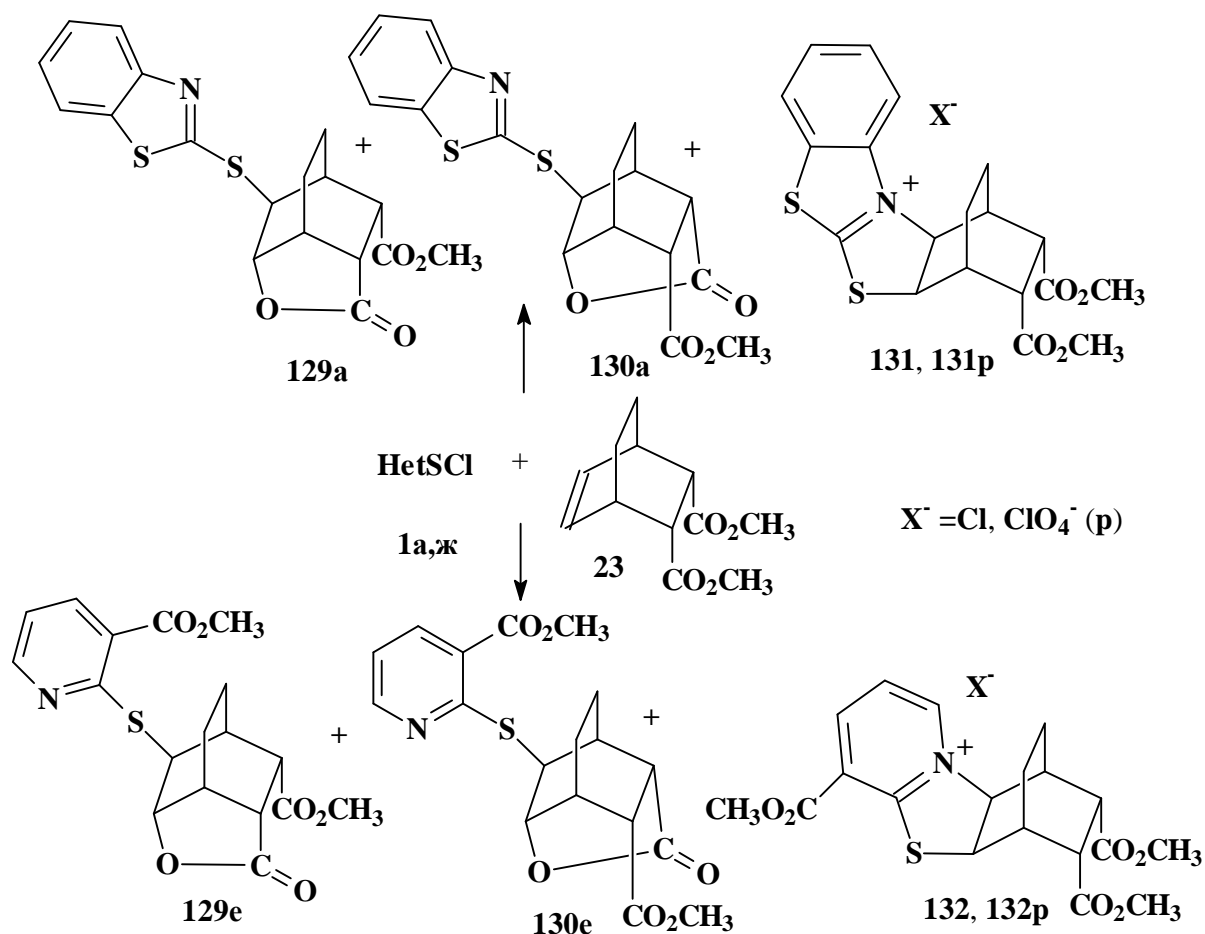


Таблица 11

Результаты сульфенилирования соединения **23** при 20°C

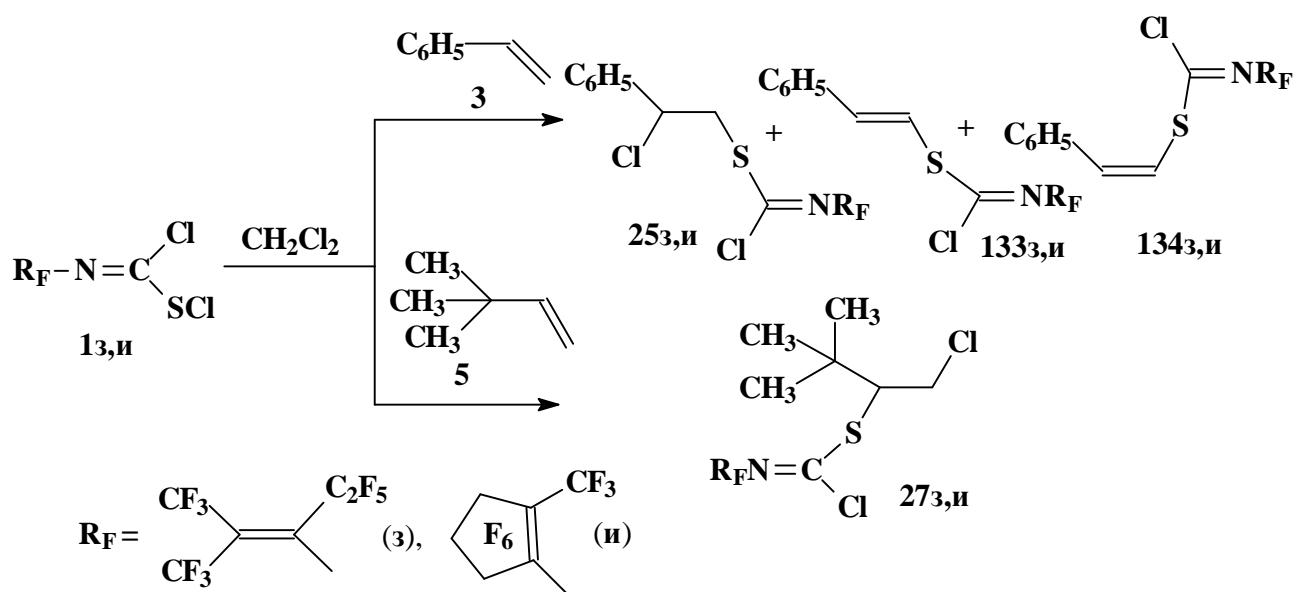
Сульфенилхлорид	Среда	Продукты (выход, %)
1a	CH ₂ Cl ₂ CH ₃ NO ₂ - LiClO ₄	129a (37), 130a (37), 131 (15) 131p (84)
1e	CH ₂ Cl ₂ CH ₃ NO ₂ - LiClO ₄	129e (12), 130e (12), 132 (68) 132p (87)

2. Направления реакций иминохлорметансульфенилхлоридов с алкенами.

Иминохлорметансульфенилхлориды, как известно, могут использоваться в качестве синтонов для получения гетероциклов, однако относительно низкая стабильность полученных ранее реагентов сдерживает их широкое применение в органическом синтезе. Кроме того, при исследовании реакций этого класса соединений использовался, как правило, лишь N-фенилиминохлорметансульфенилхлорид.

В настоящей работе впервые изучены реакции алкенов с относительно устойчивыми перфторалкенил- и фенилкарбонилиминохлорметансульфенилхлоридами (**1з-к**).

Нами установлено, что при взаимодействии сульфенилхлоридов (**1з,и**) со стиролом (**3**) в метиленхлориде и нитрометане при 20°C, наряду продуктами присоединения по правилу Марковникова (**25з,и**), в значительных количествах образуются продукты замещения – транс- и цис-винилсульфиды (**133з,и**) и (**134з,и**) соответственно (табл.12). В таких же условиях реакции сульфенилхлоридов (**1з,и**) с трет-бутилэтиленом (**5**) приводят к образованию продуктов присоединения против правила Марковникова (**27з,и**) с выходами, близкими к количественным (табл. 12).

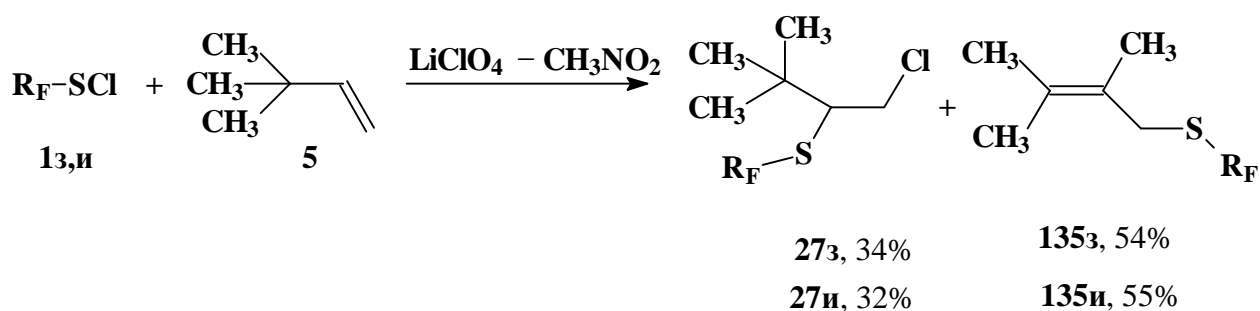


Результаты взаимодействия сульфенилхлоридов **1з,и** с алкенами **3, 5**
при 20°C

Алкен	Сульфенил-хлорид	Растворитель	Продукты (содержание в реакционной смеси, %)		
3	1з	CH ₂ Cl ₂	25з (58)	133з (23)	134з (19)
		CH ₃ NO ₂	25з (55)	133з (25)	134з (20)
	1и	CH ₂ Cl ₂	25и (70)	133и (23)	134и (7)
		CH ₃ NO ₂	25и (68)	133и (24)	134и (8)
5	1з	CH ₂ Cl ₂	27з (100)		
		CH ₃ NO ₂	27з (100)		
	1и	CH ₂ Cl ₂	27и (100)		
		CH ₃ NO ₂	27и (100)		

Реакции сульфенилхлоридов (**1з,и**) со стиролом (**3**) в системе перхлорат лития – нитрометан сопровождаются полимеризацией алкена и поэтому выходы продуктов снижаются по сравнению с реакциями в нитрометане, тогда как соотношение продуктов существенно не изменяется.

В реакциях сульфенилхлоридов (**1з,и**) с алкеном (**5**) в системе перхлорат лития – нитрометан наряду с 1,2-присоединением значительное развитие получает скелетная перегруппировка с образованием непредельных сульфидов (**135з,и**).

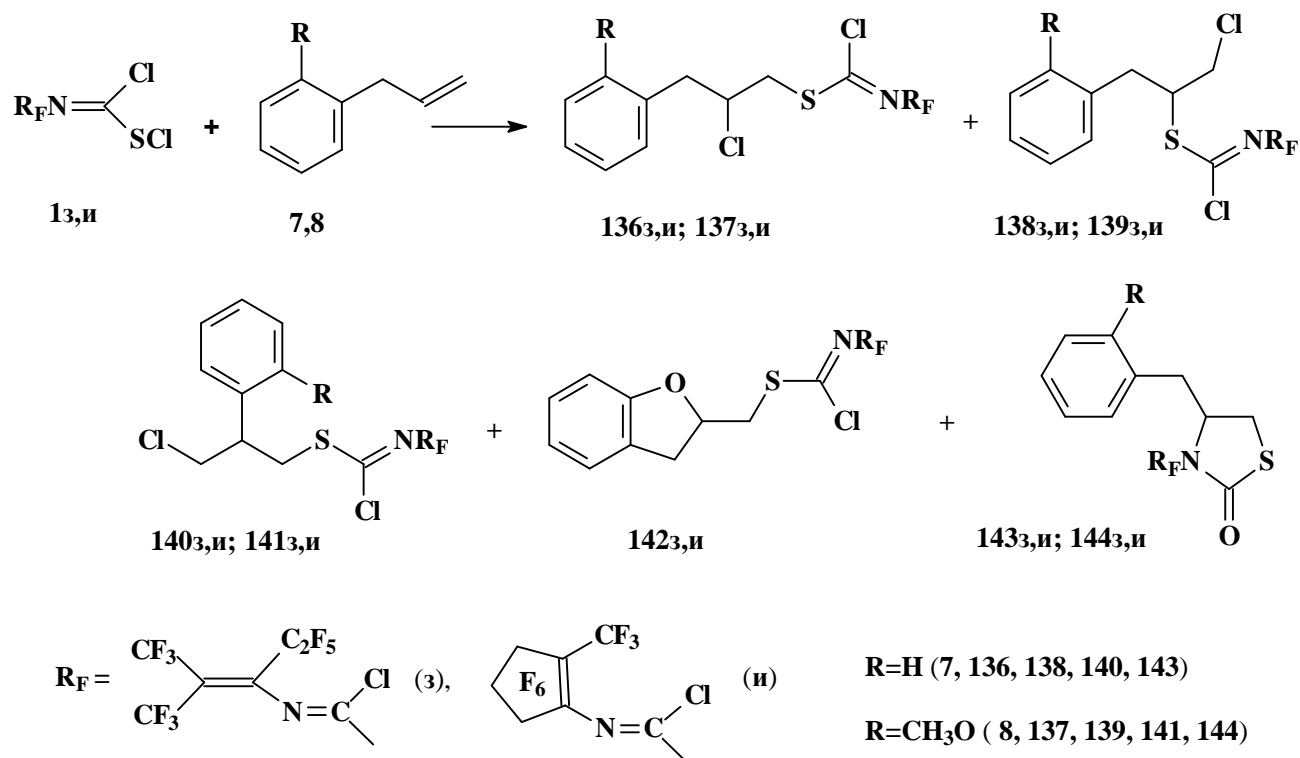


При взаимодействии сульфенилхлоридов (**1з,и**) с аллилбензолами (**7,8**) образуется ряд продуктов, соотношение которых зависит от условий реакции. Так, в метиленхлориде образуются продукты 1,2-присоединения по правилу Марковникова - β-хлорсульфиды (**136з,и;137з,и**) и против правила Марковникова - β-хлорсульфиды (**138з,и;139з,и**), продукты присоединения с 1,2-

сдвигом арильной группы - γ -хлорсульфиды (**140з,и;141з,и**) и циклизации, завершаемой за счет нуклеофильного участия содержащейся в молекуле субстрата *o*-метоксигруппы – производные 2,3-дигидробензофурана (**142з,и**). В нитрометане наряду с указанными выше соединениями получают в незначительном количестве продукты циклизации с замыканием цикла атомом азота сульфенильного фрагмента – производные 1,3-тиазолиндин-2-она (**143з,и; 144з,и**). Образование гетероциклов (**143з,и; 144з,и**) является основным направлением реакции сульфенилхлоридов (**1з,и**) с аллилбензолами (**7,8**) в нитрометане в присутствии перхлората лития. В формировании структуры гетероциклов (**143з,и; 144з,и**) участвуют, по-видимому, молекулы растворителя – нитрометана.

Составы полученных реакционных смесей, определенные методом ПМР спектроскопии, приведены в табл.13.

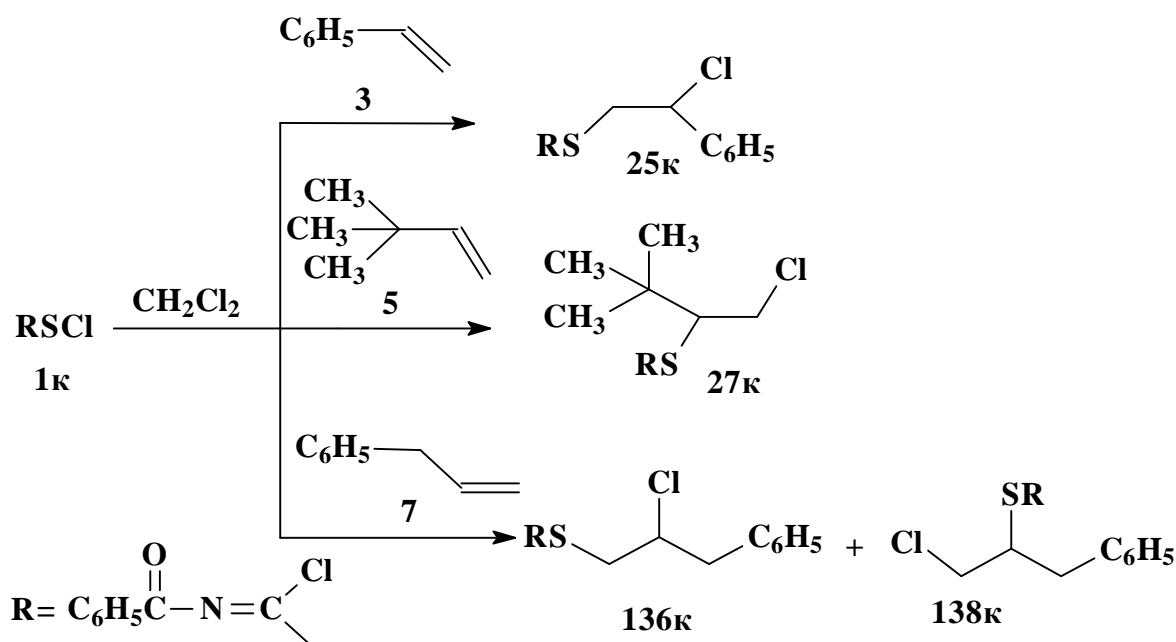
Строение соединения (**144з**) доказано методом РСА.



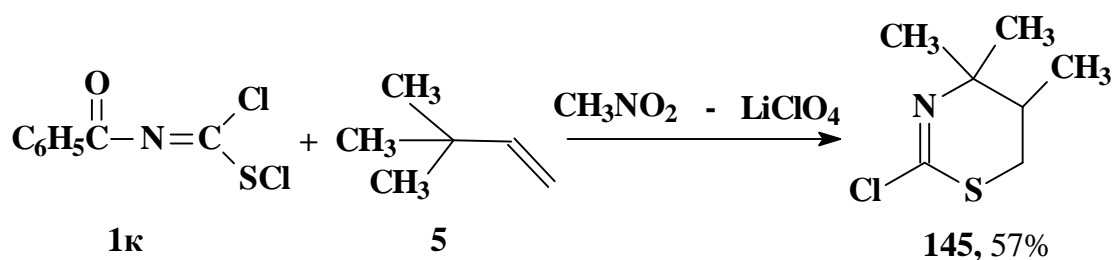
Результаты взаимодействия сульфенилхлоридов (**1з,и**) с алкенами (**7,8**)

Алкен	Сульфенилхлорид	Среда	Продукты (содержание в реакционной смеси, %)				
7	1з	CH ₂ Cl ₂	136з (24)	138з (57)	140з (19)		
		CH ₃ NO ₂	136з (29)	138з (66)	140з (9)		143з (5)
		CH ₃ NO ₂ - LiClO ₄	136з (14)	138з (27)	140з (3)		143з (56)
	1и	CH ₂ Cl ₂	136и (34)	138и (46)	140и (20)		
		CH ₃ NO ₂	136и (32)	138и (48)	140и (15)		143и (5)
		CH ₃ NO ₂ - LiClO ₄	136и (18)	138и (25)	140и (5)		143и (52)
8	1з	CH ₂ Cl ₂	137з (22)	139з (9)	141з (60)	142з (9)	
		CH ₃ NO ₂	137з (20)	139з (18)	141з (49)	142з (10)	144з (3)
		CH ₃ NO ₂ - LiClO ₄	137з (13)	139з (15)	141з (5)	142з (5)	144з (62)
	1и	CH ₂ Cl ₂	137и (22)	139и (18)	141и (52)	142и (8)	
		CH ₃ NO ₂	137и (18)	139и (15)	141и (55)	142и (7)	144и (5)
		CH ₃ NO ₂ - LiClO ₄	137и (7)	139и (5)	141и (15)	142и (4)	144и (69)

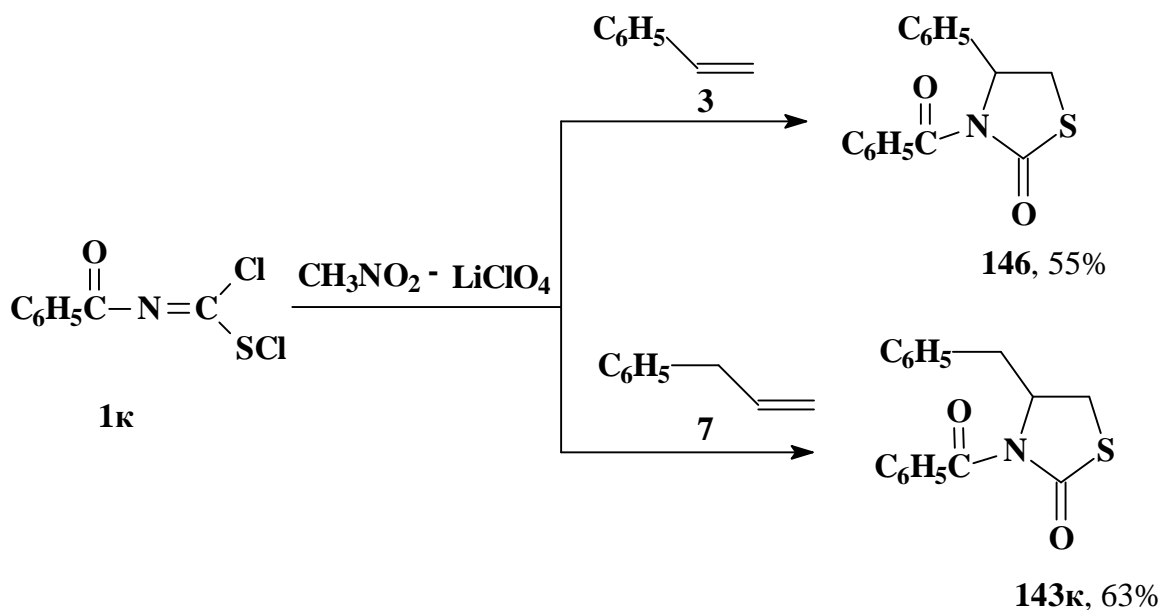
Взаимодействие сульфенилхлорида (**1к**) с алкенами (**3,5,7**) в метиленхлориде при 20°C протекает в рамках традиционной схемы – с выходами, близкими к количественным, образуются соответствующие β-хлорсульфиды. Реакция со стиролом (**3**) дает продукт присоединения по правилу Марковникова (**25к**), с третбутилэтиленом (**5**) – продукт присоединения против правила Марковникова (**27к**), с аллилбензолом (**7**) – смесь региоизомеров (**136к**) и (**138к**) в соотношении 50:50.



Принципиальные изменения в направлениях реакций сульфенилхлорида (**1к**) с алкенами (**3**, **5**, **7**) происходят под действием перхлората лития в нитрометане. Так, реакция с алкеном (**5**) сопровождается 1,2-сдвигом метильной группы, элиминированием бензоильного фрагмента и замыканием цикла атомом азота иминогруппы с образованием 5,6-дигидро-4,4,5-триметил-2-хлор-4Н-1,3-тиазина (**145**).



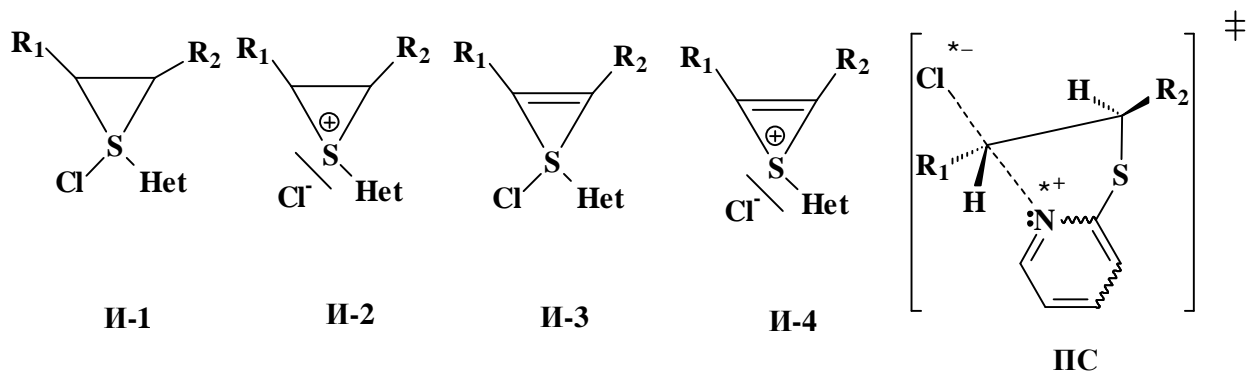
Продукты циклоприсоединения – 1,3-тиазолидин-2-оны (**146**) и (**143к**) образуются при взаимодействии сульфенилхлорида (**1к**) с алкенами (**3**) и (**7**) соответственно в нитрометане в присутствии перхлората лития.



Мы проверили устойчивость аддуктов (**136з,и,к;137з,и;138з,и,к;139з,и;25к, 27к**) и установили, что эти соединения в условиях реакции не изменяются. Следовательно, продукты гетероциклизации (**143з,и,к; 144з,и;145;146**) образуются непосредственно в ходе Ad_E -процесса.

На основании полученных данных можно сделать определенные суждения о механистических особенностях образования **N,S**- и **N,O,S**-гетероциклов в изученных реакциях сульфенилхлоридов с алкенами, диенами и ацетиленами.

При взаимодействии сульфенилхлоридов (**1a-k**) с непредельными соединениями в метиленхлориде, как правило, образуются продукты транс-присоединения - β -хлорсульфиды. В соответствии с современными представлениями о механизме реакций сульфенилхлоридов с соединениями, содержащими кратные связи углерод - углерод, такое направление обусловлено возникновением интермедиатов типа (**И-1–И-4**), в которых осуществляется двустороннее донорно-акцепторное взаимодействие. Нами найдено, что конформационно-лабильные β -хлорсульфиды в условиях реакции могут претерпевать внутримолекулярную циклизацию с замыканием цикла атомом азота или кислорода сульфенильного фрагмента и образованием **N,S**- или **N,O,S**-гетероциклических систем. Судя по стереохимическим данным, циклизация осуществляется с возникновением переходных состояний типа (**ПС**).



Заметное влияние на способность β -хлорсульфидов к внутримолекулярной циклизации оказывают структурные особенности сульфенильного фрагмента. Так, например, аддукт *транс*-стильбена (**2**) с 3-метоксикарбонил-2-пиридинсульфенилхлоридом (**1e**) значительно легче подвергается кватернизации, чем аддукт *транс*-стильбена с 4,6-диметил-3-циано-2-пиридинсульфенилхлоридом (**1g**) (табл.1), что можно объяснить более высокой нуклеофильностью атома азота

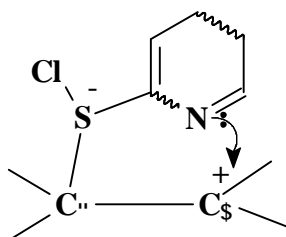
пиридинового цикла в первом из указанных соединений. Нельзя исключить и влияние на изучаемые процессы стерических факторов, поскольку известно, что алкилирование азагруппы чувствительно к стерическим помехам. Важная роль электронных эффектов заместителей в тиогетарильном фрагменте β -хлорсульфидов четко прослеживается и при сравнении процессов циклизации аддуктов *транс*-стильбена с сульфенилхлоридом (**1г**) и 6-метил-4-трифторметил-3-циано-2-пиридинсульфенилхлоридом (**1д**) (табл.1). Замена метильной группы на трифторметильную, очевидно, приводит к дезактивации пиридинового азота. По аналогичной причине аддукты, полученные в реакциях алкенов с иминохлорметансульфенилхлоридами, содержащими при азометиновом фрагменте сильно акцепторные фенилкарбонильную и перфторалкенильные группы, не подвергаются внутримолекулярной циклизации.

Весьма значительно внутримолекулярная циклизация β -хлорсульфидов ускоряется при повышении полярности среды (при замене метилхлорида нитрометаном или ацетонитрилом) и особенно в присутствии перхлората лития, тетрахлорида олова или пентахлорида сурьмы. Влияние указанных добавок можно объяснить содействием соли как кислоты Льюиса элиминированию хлорид-аниона.

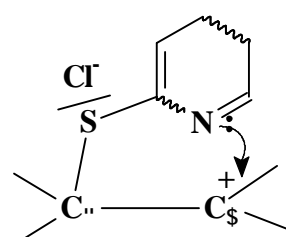
Как нами показано, продукты 1,2-присоединения гетаренсульфенилхлоридов к каркасным непредельным соединениям (**18-20**) внутримолекулярной циклизации не подвергаются. По-видимому, в этих жестко зафиксированных системах невозможна реализация подходящих конформаций фрагмента **Het-S-C-C-Cl**, необходимых для эффективной внутримолекулярной нуклеофильной атаки.

Направления реакций гетаренсульфенилхлоридов с 3,4-дигидропираном и 3,6-диметоксибензонорборнадиеном в метилхлориде резко контрастируют с ходом реакций этих электрофилов с другими изученными непредельными соединениями. В рассматриваемых процессах, по-видимому, вследствие стабилизирующего эффекта заместителей в непредельном субстрате возникают интермедиаты типа (**И-5**) или (**И-6**), в которых реализуется односторонний перенос электронной плотности $C_a \rightarrow S$. Далее генерируемые частицы могут приводить к продуктам циклоприсоединения (**62-64**, **122-124**), либо продуктам

депротонирования (**65**) или перегруппировки Вагнера – Меервейна (**125a, 125e, 125ж**).

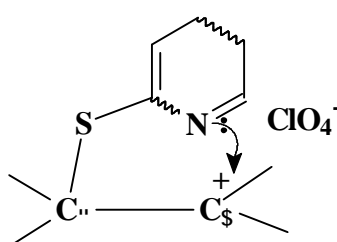


И-5

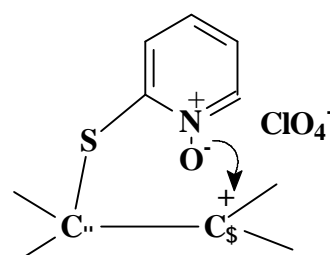


И-6

При взаимодействии сульфенилхлоридов (**1a-к**) с непредельными соединениями в нитрометане или ацетонитриле в присутствии перхлората лития гетероциклизация, по-видимому, происходит непосредственно в ходе электрофильного присоединения. Возможно, что вследствие координирования реагента катионами лития перенос электронов с атома серы на атомы углерода кратной связи затрудняется и образование частиц типа (**И-1–И-4**) становится маловероятным. Кроме того, в результате связывания и выведения из зоны реакции “собственного” нуклеофила – аниона хлора в виде хлорида лития в качестве противоиона выступает нуклеофугный перхлорат-анион. Поэтому в ходе этих процессов могут участвовать интермедиаты типа (**И-7, И-8**), в которых стабилизация возникающего электронодефицитного центра осуществляется за счет нуклеофильного участия атома азота или кислорода сульфенильного фрагмента.



И-7



И-8

Как видно из полученных данных, в зависимости от структурных особенностей непредельного субстрата и сульфенилирующего реагента замыкание цикла (образование связи **C-N** или **C-O**) может происходить более или менее согласованно с образованием связи **C-S**, либо циклизации предшествует скелетная перегруппировка.

Выводы

1. Разработаны новые подходы к синтезу **N,S**- и **N,O,S**-содержащих гетероциклов на основе тандемных процессов присоединения – циклизации при взаимодействии непредельных соединений с гетарен- и иминохлорметансульфенилхлоридами с замыканием цикла атомом азота или кислорода, содержащимся в сульфенильном фрагменте.

2. Установлено, что эффективными методами формирования серосодержащих гетероциклических систем могут служить:

внутримолекулярная циклизация β -хлоралкил(винил)сульфидов - продуктов 1,2-присоединения сульфенилхлоридов по кратным связям;

полярное циклоприсоединение сульфенилирующих реагентов по кратным связям.

3. Найдено, что в реакциях алкенов, диенов и ацетиленов с гетаренсульфенилхлоридами - производными 1,3-бензотиазола, пиридина, пиримидина, хинолина и N-оксида пиридина реализуются два пути гетероциклизации:

в нитрометане или ацетонитриле в присутствии перхлората лития происходит полярное циклоприсоединение сульфенилирующего реагента к непредельному соединению;

в метиленхлориде предшественниками гетероциклов, как правило, являются β -хлоралкил(винил)сульфиды, претерпевающие в условиях реакции внутримолекулярную циклизацию.

4. Показано, что внутримолекулярная циклизация β -хлоралкил(винил)сульфидов ускоряется при действии кислот Льюиса (перхлорат лития в нитрометане, тетрахлорид олова и пентахлорид сурьмы в метиленхлориде), при повышении основности сульфенильного фрагмента и температуры.

5. Установлено, что в реакциях гетаренсульфенилхлоридов с каркасными непредельными соединениями – производными бицикло[2.2.1]-гепт-2-ена, бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена, бицикло[2.2.2]окт-2-ена и бицикло[2.2.2]окта-2,5-диена продукты гетероциклизации образуются только по схеме циклоприсоединения.

6. Показано, что при взаимодействии гетаренсульфенилхлоридов с непредельными соединениями, содержащими сильно донорные заместители, полярное циклоприсоединение реализуется даже в метиленхлориде в отсутствие каких-либо солевых добавок (реакции 3,4-дигидропирана и 3,6-диметоксибензонорборнадиена).

7. Найдено, что в реакциях алкенов с N-замещенными иминохлорметан-сульфенилхлоридами, содержащими фенилкарбонильный и перфторалкенильные фрагменты, гетероциклизация происходит в результате циклоприсоединения реагента, стимулированного системой перхлорат лития – нитрометан.

8. Установлено, что независимо от пути реализации, структурных факторов серосодержащего реагента и непредельного соединения, реакционных условий циклообразование протекает регио- и стереоспецифично.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Попкова В.Я., Мысов Е.И., Галахов М.В., Османов В.К., Герман Л.С. α,β -Непредельные фторсодержащие тиоцианаты. // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1990.- № 12.- С. 2862-2865.
2. Попкова В.Я., Виноградова Л.Е., Лейтес Л.А., Османов В.К. Внутримолекулярная гетероциклизация с соответствующим элиминированием при взаимодействии аммиака с 2-хлорперфторциклогексенилтиоцианатом.// Изв. АН СССР. Сер. хим.- 1991.- № 10.- С. 2366-2370.
3. Османов В.К., Борисов А.В., Бодриков И.В., Попкова В.Я.. Направления реакций 3,7-диметиленбицикло [3.3.1] нонана с полифторированными α,β -непредельными сульфенилхлоридами. // Тез. докл. VI конференции по перспективам развития химии и практического применения каркасных соединений, Волгоград, 1992. - С. 30.
4. Popkova V.Ya., Osmanov V.K., Borisov A.V., Lutsenko A.I., Aerov A.F., Mysov E.I., Bodrikov I.V. Functionalization of alkenes by polyfluorinated α,β -unsaturated sulfenyl chlorides: reactions of 2-chloroperfluoro-1-cyclohexenesulfenyl chloride-1 with activated olefins // J. Fluorine Chem.- 1993.- V. 65.- P. 181-187.
5. Борисова Г.Н., Османов В.К., Борисов А.В. Синтез гетероциклов на основе электрофильной циклизации алкенов, завершаемой электрофилом. // Тез. докл. Международной конференции молодых ученых “Органический синтез: история развития и современные тенденции”, С.-Петербург, 1994.- С. 25.
6. Борисов А.В., Османов В.К., Бодриков И.В., Мысов Е.И., Попкова В.Я., Бархаш В.А. Перегруппировки в реакциях тетрафторбензобаррелена с α,β -

- непределёнными полифторированными сульфенилхлоридами. // Тез. докл. VII научно-практической конференции стран СНГ “Перспективы развития химии и практического применения каркасных соединений”, Волгоград, 1995.- С. 86-87.
7. Борисова Г.Н., Османов В.К., Филипущенко М.В., Борисов А.В., И.В. Бодриков. Новые реагенты сульфенаминирования алкенов. // Тез. докл. XIX Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы, Казань, 1995.- С. 2.
 8. Османов В.К., Борисова Г.Н., Борисов А.В., Бодриков И.В. Направления и стереохимия реакций α,β -непределённых полифторированных сульфенилхлоридов с алкенами. // Тез. докл. XIX Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы, Казань, 1995. - С. 3.
 9. Борисова Г.Н., Османов В.К., Борисов А.В., Бодриков И.В. Пути гетероциклизации в реакциях 2 – аллилфенола с сульфенилхлоридами. // Тез. докл. XIX Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы, Казань, 1995.- С. 135.
 10. Борисова Г.Н., Османов В.К., Уграк Б.И., Борисов А.В., Бодриков И.В. Гетероциклизация в Ad_E -реакциях алкенов с двукратным участием электрофила. // Тез. докл. XIX Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы, Казань, 1995.- С. 136.
 11. Popkova V.Ya., Osmanov V.K., Borisov A.V., Ugrak B.I., Bodrikov I.V. Functionalization of alkenes by polyfluorinated α,β - unsaturated sulfenyl chlorides. Dual reactivity of perfluoro-2-methyl-2-penten-3-yl sulfenyl chloride in reactions with activated olefins // J. Fluorine Chem.-1996.- V.68.- P.183-191.
 12. Борисов А.В., Османов В.К., Шулешов А.Н., Борисова Г.Н., Бодриков И.В. Гетероциклизация в реакциях сульфенилирования 3-арилпропенов. // Тез. докл. Всероссийской конференции “Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов”, Саратов, 1996.- С. 171.
 13. Борисов А.В., Бодриков И.В., Субботин А.Ю., Борисова Г.Н., Османов В.К. Взаимодействия в системах сульфенилхлорид - перхлорат лития. // ЖОрХ.- 1997.- Т. 33.- Вып. 3.- С. 469.
 14. Османов В.К., Борисов А.В., Борисова Г.Н., Бодриков И.В., Попкова В.Я. Полифторированные α,β -непределённые сульфенилхлориды - реагенты неаддитивного сульфенилирования алкенов. // Тез. докл. II Международной конференции “Химия, технология и применение фторсоединений”, С.-Петербург, 1997.- С. 135.
 15. Османов В.К., Борисов А.В., Шулешов А.Н., Борисова Г.Н., Бодриков И.В. Стимулированная гетероциклизация в реакциях N-перфтор-2-метил-2-пентен-3-илиминохлорметансульфенилхлорида с алкенами. //Тез. докл. II Международной конференции “Химия, технология и применение фторсоединений”, С.-Петербург, 1997.- С. 136.
 16. Османов В.К., Борисов А.В., Борисова Г.Н., Бодриков И.В., Попкова В.Я. Две формы реагирования перфтор-2-метил-2-пентен-3-илсульфенилхлорида с алкенами. // Тез. докл. II Международной конференции “Химия, технология и применение фторсоединений”, С.-Петербург, 1997.- С. 137.

17. Борисов А.В., Борисова Г.Н., Османов В.К., Сладкова Т.В., Бодриков И.В. Региохимия сульфенилхлорирования алкенов. Критерии отнесения региоизомеров. // Тез. докл. V Всероссийского семинара по спектроскопии ЯМР, Москва, 1997. - С. 81.
18. Османов В.К., Борисов А.В., Борисова, Н.Н. Мацулевич Ж.В., Сладкова Т.В. Новый метод синтеза тиазолидинонов.//Тез. докл. Всероссийской конференции “Экологические проблемы биodeградации промышленных, строительных материалов и отходов производства”, Пенза, 1998.- С. 115.
19. Османов В.К., Борисов А.В., Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В., Сладкова Т.В., Смирнов В.Ф., Смирнова О.Н. Бицидная активность сульфидов, сульфоксидов и сульфонов.//Тез. докл. Всероссийской конференции “Экологические проблемы биodeградации промышленных, строительных материалов и отходов производства”, Пенза, 1998. - С. 116.
20. Гончарова Т.В., Борисова Г.Н., Османов В.К., Мацулевич Ж.В., Фролова Н.Г., Савин Е.Д., Борисов А.В. Синтез и реакции 3-циано-2-пиридинсульфенилхлоридов. // Тез. докл. II Международной конференции молодых ученых “Актуальные тенденции в органическом синтезе на пороге новой эры”, С.-Петербург, 1999. - С. 141.
21. Османов В.К., Гончарова Т.В., Борисова Г.Н., Борисов А.В. Стереохимия ен-реакций полифторированных тиокетонс с алкенами // Тез. докл. II Международной конференции молодых ученых “Актуальные тенденции в органическом синтезе на пороге новой эры”, С.-Петербург, 1999.- С. 142.
22. Борисов А.В., Сладкова Т.В., Османов В.К., Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В., Фролова Н.Г., Савин Е.Д., Неделькин В.И. 3-циано-2-пиридинсульфенилхлориды в синтезе S,N-гетероциклов.// Тез. докл. Международной конференции “Органический синтез и комбинаторная химия”, Звенигород, 1999.- С. 127.
23. Борисов А.В., Борисова Г.Н., Османов В.К., Мацулевич Ж.В., Гончарова Т.В., Новикова Ю.А. Сульфенилхлориды в синтезе S,N-гетероциклов. // Тез. докл. XX Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы, Казань, 1999.- С. 195.
24. Борисов А.В., Османов В.К., Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В., Гончарова Т.В., Новикова Ю.А., Соколов И.Г. Новый подход к синтезу конденсированных серосодержащих гетероциклов // Тез. докл. I Всероссийской конференции по химии гетероциклов, Суздаль, 2000. - С. 104.
25. Борисов А.В., Османов В.К., Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В., Гончарова Т.В., Новикова Ю.А., Соколов И.Г. Гетаренсульфенилхлориды – синтоны в синтезе S,N-гетероциклов. // В кн. “Азотистые гетероциклы и алкалоиды” под ред. Карцева В.Г., Толстикова Г.А., М.: Иридиум Пресс.- 2001. - Т.2. - С. 46.
26. Борисов А.В., Османов В.К., Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В., Гончарова Т.В., Новикова Ю.А., Соколов И.Г. Полярное циклоприсоединение гетаренсульфенилхлоридов к мостиковым олефинам. // Тез. докл. IX Международной конференции по химии и технологии каркасных соединений, Волгоград, 2001.- С. 75.
27. Гончарова Т.В., Новикова Ю.А., Соколов И.Г., Османов В.К., Мацулевич Ж.В., Борисова Г.Н., Борисов А.В. Тандемная перегруппировка-циклизация в

- реакциях гетаренсульфенилхлоридов с непредельными соединениями. // В кн. Актуальные проблемы органической химии. (Тез. докл. V научной школы-конференции). Новосибирск, 2001.- С. 128.
28. Борисов А.В., Османов В.К., Гончарова Т.В., Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В. Полярное циклоприсоединение 8-хинолинсульфенилхлорида к стиролу. // Химия гетероцикл. соединений.- 2001.- № 3. - С. 407-408.
 29. Борисов А.В., Бельский В.К., Борисова Г.Н., Османов В.К., Мацулевич Ж.В., Гончарова Т.В. Сульфенилгалогениды в синтезе гетероциклов. Гетероциклизация в реакциях 1-фенил-5-тетразолилсульфенилхлорида с арилолефинами. // Химия гетероцикл. соединений.- 2001.- № 6.- С. 763-767.
 30. Борисов А.В., Османов В.К., Гончарова Т.В., Мацулевич Ж.В., Борисова Г.Н. Направления гетероциклизации в реакциях 4,6-диметил-2-пиримидинсульфенилхлорида с 2-аллилфенолом // Химия гетероцикл. соединений.- 2001.-№ 6.- С. 847-848.
 31. Османов В.К., Борисов А.В., Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В., Гончарова Т.В., Соколов И.Г., Никонова Ю.А., Самсонова А.Д. Новые сульфенилирующие реагенты в синтезе гетероциклов.// Тез. докл. IV Международного симпозиума по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений "Петербургские встречи", С.-Петербург, 2002.- С. 284.
 32. Борисов А.В., Османов В.К., Никонова Ю.А., Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В., Затонский Г.В.. Циклоприсоединение 1,3-бензотиазол-2-сульфенил-хлорида к (1E, 3E)-1,4-дифенил-1,3-бутадиену // Химия гетероцикл. соединений. -2002.- № 6.- С.855-856.
 33. Борисов А.В., Османов В.К., Гончарова Т.В., Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В., Фролова Н.Г., Савин Е.Д. Циклоприсоединение 4,6- диметил-3-циано-2-пиридинсульфенилхлорида к норборнену.// Химия гетероцикл. соединений.- 2002.- № 9.- С. 1304-1305.
 34. Борисов А.В., Османов В.К., Соколов И.Г., Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В. Необычная трансформация при циклоприсоединении ароилиминохлорметансульфенилхлоридов к 3,3-диметил-1-бутену.// Химия гетероцикл. соединений.- 2002.-№ 9.-С.1307-1308.
 35. Борисов А.В., Османов В.К., Никонова Ю.А. Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В. Циклоприсоединение 4,6-диметилпиромидин-2-сульфенилхлорида по ацетиленовой связи. // Химия гетероцикл. соединений.-2003.- № 8.- С. 1273-1274.
 36. Борисов А.В., Османов В.К., Никонова Ю.А. Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В. Тандемная перегруппировка-циклизация в реакциях тетрафторбензобаррелена с гетаренсульфенилхлоридами. // Химия гетероцикл. соединений.- 2003.- № 9.- С. 1431-1433.
 37. Борисов А.В., Османов В.К., Соколов И.Г., Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В. Гетероциклизация в реакции 2-хлорсульфенил-1-пиридинийоксида с транс-стильбеном. // Химия гетероцикл. соединений.- 2003.-№ 9.-С. 1433-1434.
 38. Борисов А.В., Османов В.К., Соколов И.Г., Мацулевич Ж.В., Борисова Г.Н. Гетероциклизация в реакциях 2-хлорсульфенил-1-пиридинийолата с алкенами. // В кн. "Кислород- и серусодержащие гетероциклы", под ред. В.Г.Карцева. – М.: IBS PRESS. – 2003.- С. 32.

39. Борисов А.В., Османов В.К., Соколов И.Г., Мацулевич Ж.В., Борисова Г.Н. Транс-2,3-дифенил-2,3-дигидропиридо[1,2-b][1,4,2]оксатиазиний-5-перхлорат // В кн. "Кислород- и серусодержащие гетероциклы", под ред. В.Г.Карцева. – М.: IBS PRESS. – 2003.- С. 267.
40. Борисов А.В., Османов В.К., Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В., Гончарова Т.В., Соколов И.Г., Никонова Ю.А. Стереохимия циклоприсоединения сульфенилирующих реагентов к непредельным соединениям. // Труды Нижегородского государственного технического университета. Химия и химическая технология. - Нижний Новгород: НГТУ.- 2003.-Т. 39. - С. 55-60.
41. Борисов А.В., Османов В.К., Соколов И.Г., Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В. Необычная реакция 3,6-диметоксибензонорборнадиена с 2-хлор-сульфенил-1-пиридин-1-оксидом.//Химия гетероцикл. соединений.-2004.-№11.-С.1735-1736.
42. Борисов А.В., Османов В.К., Мацулевич Ж.В., Борисова Г.Н., Соколов И.Г., Гончарова Т.В., Никонова Ю.А. Новые методы синтеза серусодержащих гетероциклов. // Труды Нижегородского государственного технического университета. Химическая и пищевая промышленность: современные задачи техники, технологии, автоматизации, экономики.- Нижний Новгород: НГТУ, 2004.- Т. 45. - С. 43-45.
43. Борисов А.В., Османов В.К., Соколов И.Г., Мацулевич Ж.В., Борисова Г.Н., Гончарова Т.В., Никонова Ю.А. Циклоприсоединение сульфенилхлоридов к олефинам как новый подход к синтезу конденсированных серусодержащих систем. // Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений: Тез. докл. Международной научно-технической конференции, Самара, 2004.- С. 57.
44. Борисов А.В., Бельский В.К., Гончарова Т.В., Борисова Г.И., Османов В.К., Мацулевич Ж.В., Фролова Н.Г., Савин Е.Д. Сульфенилгалогениды в синтезе гетероциклов. 2. Циклизация в реакциях гетаренсульфенилхлоридов с 3,3-диметил-1-бутеном. // Химия гетероцикл. соединений.- 2005.- № 6.-С. 893-900.
45. Борисов А.В., Османов В.К., Никонова Ю.А., Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В. Аннелирование норборненового остова в реакциях гетаренсульфенилхлоридов с норборнадиеном. // Химия гетероцикл. соединений.- 2005.- № 6.- С. 925-927.
46. Борисов А.В., Османов В.К., Соколов И.Г., Мацулевич Ж.В., Борисова Г.Н. Особенности гетероциклизации в реакциях фенилкарбонилиминохлорметансульфенилхлорида с алкенами. // Труды Нижегородского государственного технического университета. Химия и химическая технология.- Нижний Новгород: НГТУ, 2006. - Т. 60.- С.12-15
47. Борисов А.В., Османов В.К., Соколов И.Г., Мацулевич Ж.В., Борисова Г.Н., Сазонтьева Т.В.. Аннелирование пиридинового кольца реагента при взаимодействии 2-хлорсульфенил-1-пиридин-1-оксида с мостиковыми олефинами. // Труды Нижегородского государственного технического университета. Химия и химическая технология.- Нижний Новгород: НГТУ, 2006. - Т. 60.- С. 35-40.
48. Борисов А.В., Османов В.К., Никонова Ю.А., Мацулевич Ж.В., Борисов Г.Н., Сазонтьева Т.В.. Циклоприсоединение гетаренсульфенилхлоридов к алкинам. // Труды Нижегородского государственного технического университета.

Химия и химическая технология. - Нижний Новгород: НГТУ, 2006.- Т. 60.- С.40-42.

48. Борисов А.В., Османов В.К., Соколов И.Г., Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В. Циклоприсоединение гетаренсульфенилхлоридов к 3,4-дигидропирану. // Химия гетероцикл. соединений.- 2006.- № 2.- С. 303-304.
50. Борисов А.В., Бельский В.К., Османов В.К., Борисова Г.Н., Мацулевич Ж.В. Сульфенилгалогениды в синтезе гетероциклов. 3. Взаимодействие перфтор-2-метил-1-этил-1-пропенилиминохлорметансульфенилхлорида с 1-аллил-2-метоксибензолом.//Химия гетероцикл. соединений.-2006.-№ 10.-С.1558-1564.