

Kénorganikus kémiai kutatások az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén, 1953-2012.

Témavezető: Dr. Kucsman Árpád professzor

RUFF Ferenc, JALSOVSZKY István, RÁBAI József, SZABÓ Dénes*

ELTE Szerves Kémiai Tanszék, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Magyarország

Kucsman Árpád 1927-ben született Budapesten. Személyiségét és tudományos pályafutását döntő mértékben befolyásolták a faszori gimnáziumban (1937-1945) és az Eötvös Kollégiumban (1945-1950) eltöltött évei. Egyetemi tanulmányait az Eötvös Loránd Tudományegyetemen végezte (1945-1949). Diplomájának megszerzése után az ELTE Szerves Kémiai Tanszékére került. Kezdetben Müller Sándor professzor munkatársa volt a propenil-oldalláncú fenoléterek dimerizációjával kapcsolatos témában. Szerkesztőként azonban hamarosan bekapcsolódott Bruckner Győző professzor Szerves Kémia tankönyvének megírásába. A tankönyvírással kapcsolatosan felmerült probléma keltette fel érdeklődését a kénorganikus kémia iránt, és 1953-tól ez a téma vált fő kutatási területévé. Tudományos pályája egyenes ívben folytatódott. 1959-ben doktorált és adjunktusi kinevezést kapott, 1965-ben megszerezte a kémiai tudomány kandidátusa címet és kinevezték egyetemi docenssé, 1972-ben megvédte akadémiai doktori értekezését, és egyetemi tanárrá nevezték ki. 1971-ben a nyugdíjba vonuló Bruckner Győző professzor után Kucsman Árpád lett a Szerves Kémiai Tanszék vezetője. Ezt a funkciót 1993-ig töltötte be. 1997-ben nyugdíjba vonult,



1998-ban professzor emeritus címet kapott, 2007-ben az Eötvös Loránd Tudományegyetemen honoris causa professzori címmel tüntették ki. Érdeklődése a tanszéki oktatási problémák és kénkémiai kutatások iránt, a későbbi években gyengülő egészségi állapota ellenére, 2012-ben bekövetkezett haláláig töretlenül megmaradt. A Kucsman Árpád professzor által vezetett kutatócsoport kénorganikus kémia terén elért tudományos

eredményeit, témák szerint csoportosítva, a következők szerint foglalhatjuk össze.

1. Szulfilimineknél szerkezete

A kénorganikus kémiai kutatások egy kötéseleméleti problémából indultak ki. Az RR'SX típusú kénvegyületek nem planáris, királis szerkezete alapján általánosan elfogadottá vált az a nézet, hogy az S és X atomok közötti kötés dipoláris (S⁺-X⁻) jellegű. Kucsman professzor 1953-ban megjelent dolgozatában¹ viszont kifejtette, hogy a háromligandumos kénvegyületek piramisos szerkezete a kénatom *d* és az X atom *p* pályája közötti kettős kötés (S=X) kialakulása mellett is értelmezhető. Stabilis RR'SX típusú vegyületek sorába tartoznak pl. a szulfoxidok (RR'S=O) és a szulfilimineknél (RR'S=NQ; Q = ArSO₂, COCHCl₂). Kötéseleméleti kutatások céljára különösen az utóbbi vegyületcsoport mutatkozott alkalmazsnak. Ha ugyanis a kén- és nitrogénatomok közötti kettős kötés körüli rotáció gátolt, akkor a szulfilimineknél egyrészt cisz-transz izoméria (1,2), a kénhez kapcsolódó azonos R=R' csoportokkal szubsztituált gauche konformációjú származékoknál pedig királis szerkezetek (3,4) kialakulásával lehet számolni (1.ábra.)

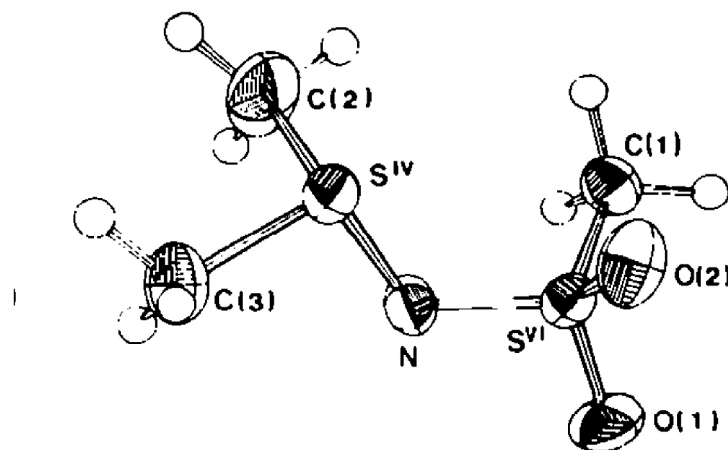
Mivel a klasszikus preparatív kémiai módszerek alkalmazása a sztereoizomerek szétválasztása és kimutatása terén nem vezetett eredményre,²⁻⁸ a csoport figyelme a szulfilimineknél kötésrendszerének felderítésére az IR, UV és NMR spektroszkópia, valamint a röntgendiffrakció és a kvantumkémia felé fordult. A szulfilimineknél IR spektrumában^{9-11,16,36} az SN kötés vegyértékrezgéséhez rendelhető sávok frekvenciája [RR'SNSO₂Ar: (SNS) = 950 cm⁻¹, RR'SNCOCHCl₂: (SN) = 800 cm⁻¹] arra utal, hogy a kén és a nitrogén atomok között *dπ-pπ* kötés alakul ki. Ez a kötés azonban a kötésfrekvenciák összehasonlítása alapján szulfoxidok analóg kötésénél polárisabb [RR'SO: *i*(SO) = 1050 cm⁻¹].



Q = ArSO₂, COCHCl₂

1. Ábra. A szulfilimineknél lehetséges szerkezete.

* Tel.: +36 1 372 2500; e-mail: szabad@elte.hu



2. Ábra. Az S,S-dimetil-N-metil-szulfilimin röntgendiffrakciós szerkezete.

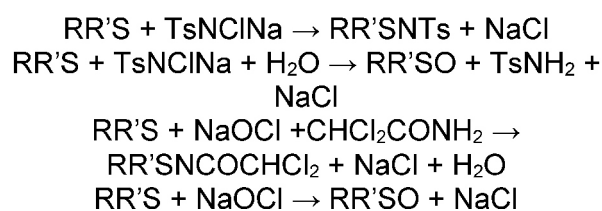
A $\text{Me}_2\text{SNSO}_2\text{Me}$ szulfilimin UV spektrumában¹² a kén magános elektronpárjának $n \rightarrow \pi^*$ átmenetéhez tartozó sáv 200 nm-nél kisebb hullámhossznál található, a dimetil-szulfoxid analóg abszorpciója viszont 220 nm-nél van. A szulfilimineknél a kénatom magános elektronpárjának gerjesztése tehát nagyobb energiát igényel, mint a szulfoxidoknál, ami a szulfiliminek kénatomjának nagyobb pozitív töltésével és $d\pi-p\pi$ kötésük nagyobb polaritásával függ össze.

Röntgendiffrakciós mérések^{14,15,23,25,30,32,50,54} is igazolták, hogy a szulfiliminekben az $\text{S}^{\text{IV}}\text{NS}^{\text{VI}}$ és az $\text{S}^{\text{IV}}\text{NC}=\text{O}$ atomokon delokalizált π -kötésrendszer alakul ki. A kötéshosszak alapján [$\text{Me}_2\text{SNSO}_2\text{Me}$: $R(\text{S}^{\text{IV}}\text{N}) = 1.63 \text{ \AA}$, $R(\text{S}^{\text{VI}}\text{N}) = 1.58 \text{ \AA}$; $\text{Me}_2\text{SNCOCHCl}_2$: $R(\text{S}^{\text{IV}}\text{N}) = 1.67 \text{ \AA}$], az SN kötések egyszeres kötésnél erősebbek. Kristályokban a molekuláknak királis gauche konformációja van jelen (2. ábra).

Az $\text{S}^{\text{IV}}\text{N}$ $d\pi-p\pi$ kötés azonban ezt a konformációt nem rögzíti. NMR vizsgálatok¹⁸ szerint oldatban a $\text{Me}_2\text{SNSO}_2\text{Me}$ szulfilimin S^{IV} atomhoz kötődő metilcsoportjai ekvivalensek. Az $\text{S}^{\text{IV}}\text{N}$ atomok közötti $d\pi-p\pi$ kapcsolat tehát a kötés körüli rotációt nem gátolja. Kvantumkémiai számítások^{22,26,29,34,40,45,52} szintén alátámasztották, hogy az N-szulfonil szulfiliminek $\text{S}^{\text{IV}}\text{N}$ és $\text{S}^{\text{VI}}\text{N}$ kötése az egyszeres kötésnél erősebb, a kristályrácsban megjelenő gauche konformer az egyik energiaminimumnak felel meg. A különböző konformerek közötti energiagátak viszont olyan alacsonyak, hogy oldatban az egyes konformerek rotációval szinte szabadon egymásba alakulhatnak. A $d\pi-p\pi$ kötés kialakulásakor a nitrogén p pályája a kén öt d pályája közül bármelyikkel átfedésbe kerülhet, és ez a rotáció energiagátjának csökkenését eredményezi. Az N-szulfonil-szulfiliminek esetében az $\text{S}^{\text{IV}}\text{N}$ és $\text{S}^{\text{VI}}\text{N}$ kötések π -kötésrendje szinte független a kén-nitrogén kötések körüli elfordulás szögétől, és a konjugáció kiterjedésével csökken.

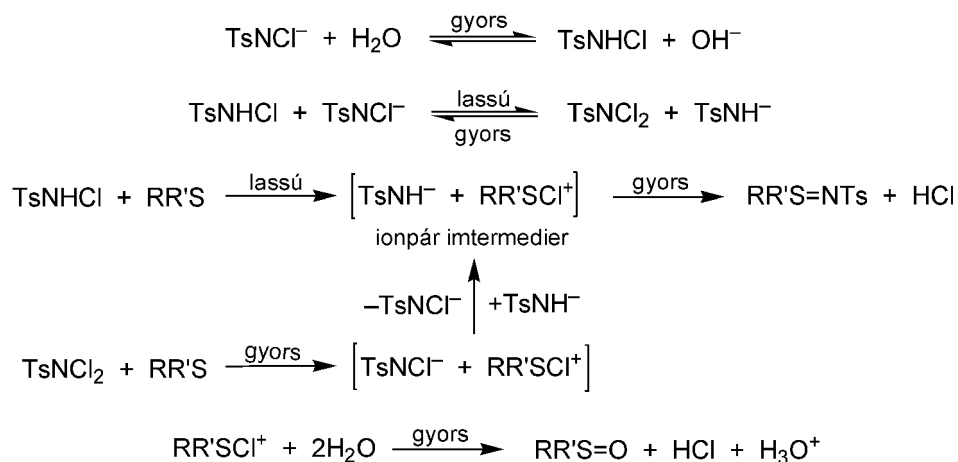
2. A szulfiliminek képződésének mechanizmusa

A szulfiliminek szulfidok és N-klórsavamidok reakciójában állíthatók elő.^{2,3} Az N-szulfonil-szulfiliminek esetében N-klórszulfonamidokat (pl. klóramin-T, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCINa}$, TsNCINa), az N-acetil típusú vegyületeknél karbonsavamidot és nátrium-hipokloritot használunk a vegyületek előállítására. A reakcióban a szulfiliminek mellett, a szulfid szerkezetétől és a reakció körülményeitől függően változó hozammal szulfoxidok is keletkeznek (3. ábra).



3. Ábra. A szulfidok és N-klórsavamidok víz tartalmazó közegben lejátszódó reakciói.

A szulfidok és N-klórszulfonamidok közötti reakciók mechanizmusának felderítésére reakciókinetikai vizsgálatokat végeztünk.^{19,20,35,38,55} Megállapítottuk, hogy a reakciók sebesség-meghatározó lépésében a pozitív klór elektrofil addíciója révén klórszulfónium kation ($\text{RR}'\text{SCI}^+$) és szulfonamidát anion (TsNH^-) ionpárt alkotó intermedierek képződnek (4. ábra). Klórozószerként az N-klórszulfonamidok (TsNHCl) és a diszproporcionálódási reakciójukban kialakuló N,N-diklórszulfonamidok (TsNCl_2) szerepelnek. A szulfilimin végtermék a szulfonamidát anion klórszulfónium kationon végrehajtott nukleofil szubsztitúciójában, a szulfoxid pedig a klórszulfónium kation hidrolízisének keletkezik.

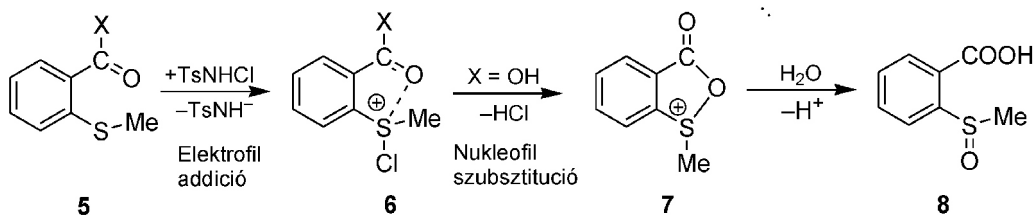


4. Ábra. A szulfidok és klóramin-T reakciójának mechanizmusa.

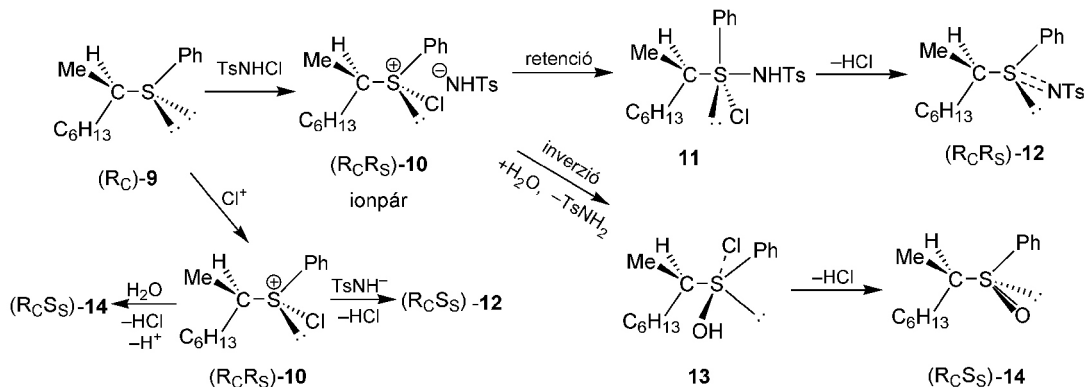
A klór elektrofil addíciójával lejátszódó reakciólépésben (5. ábra, **5**→**6**) elektrosztatikus stabilizáción és $n-\sigma^*$ jellegű delokalizáción alapuló, új típusú szomszédcsoport közreműködést észleltünk.^{42,70} A szulfidok aromás gyűrűjéhez kapcsolódó *orto* helyzetű karbonilcsoportok az oxigénatom negatív polározottságának nagyságától függő mértékben növelik a reakció sebességét. Szomszédcsoport közreműködés a termékekhez vezető nukleofil szubsztitúciós reakciólépésben is fellép. Az *orto*-karboxi-fenil szulfidok reakciójában, vizet akár csak nyomokban is tartalmazó közegben, aciloxi-szulfónium kation intermedieren keresztül csak szulfoxidok keletkeznek (**6**→**7**→**8**).

A klórszulfónium kation intermedier rendkívül kicsi stabilitása és rövid élettartama miatt a szulfilimin és szulfoxid termékek keletkezésének sztereokémiáját⁴⁹ az aszimmetrikus indukció jelenségének felhasználásával vizsgáltuk (6. ábra). Királis -szénatomot tartalmazó szulfidból [(**R**_C)-**9**] kiindulva két, klórszulfónium kation és

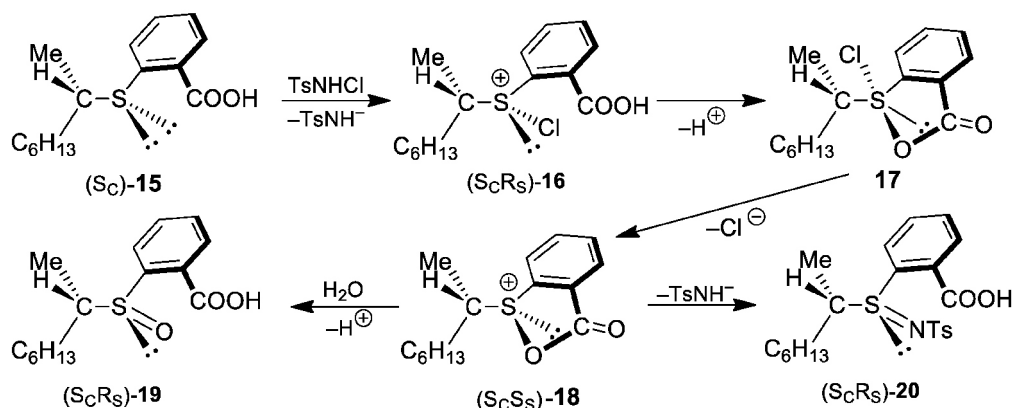
szulfonamidát anion ionpárt tartalmazó intermedier diasztereomer keletkezik [(**R**_C**R**_S)-**10**, (**R**_C**S**_S)-**10**], amelyekből a TsNH⁻ és a víz nukleofil támadásával alakulnak ki a termékek két-két diasztereomerjeinek keverékei. (A 6. ábrán csak a nagyobb mennyiségben keletkezett diasztereomereket ábrázoltuk.) A reakcióelegyek HPLC analízisével⁵¹ megállapítottuk, hogy a termékek nagyobb mennyiségben keletkező diasztereomerjei [(**R**_C**R**_S)-**12**, (**R**_C**S**_S)-**14**] a kénatomon heterokirálisak. Az eredményt azzal magyaráztuk, hogy a szulfilimin a klórszulfónium kation-szulfonamidát anion ionpárból retenciával, a szulfoxid viszont a külső nukleofil vízzel inverzióval keletkezik. Ha viszont a hipokloritot (Cl⁺) és a tozilamidat egymást követő külön lépésekben adjuk a szulfidhoz, akkor a nagyobb mennyiségben keletkező szulfilimin és szulfoxid diasztereomerek a kénatomon azonos konfigurációjúak [(**R**_C**S**_S)-**10** → (**R**_C**S**_S)-**12** + (**R**_C**S**_S)-**14**], homokirálisak, mert azonos sztereokémiájú hátoldali támadásban alakulnak ki.



5. Ábra. Szomszédcsoport közreműködés szulfidok és klóramin-T reakciójában.



6. Ábra. Aszimmetriás indukció királis szulfidok és klóramin-T reakciójában.



7. Ábra. Szomszédcsoport közreműködés királis szulfidok és klóramin-T reakciójában.

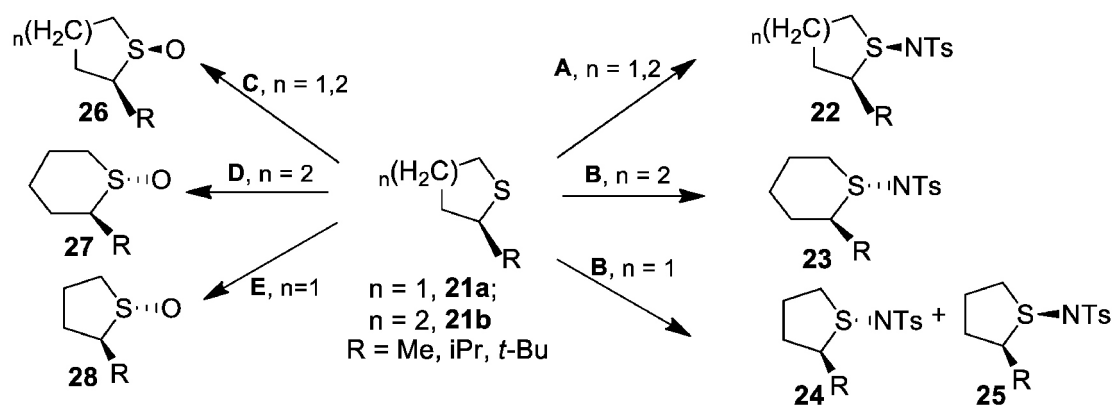
Királis -szénatomot és *ortho*-karboxi-fenil csoportot tartalmazó szulfidok [(S_C)-15] szomszédcsoport közreműködéssel lejátszódó reakciójában a termékek a kénatomot tekintve homokirálisak [(S_CR_S)-19 és (S_CR_S)-20, 7. ábra]. A szomszédos karboxilcsoport nukleofil támadása a klórszulfónium kation kénatomján megelőzi a TsNH⁻ és a víz támadását. Mindkét termék az aciloxiszulfónium kation intermedierből [(S_CR_S)-18] inverzióval keletkezik.

3. Gyűrűs szulfilimin és szulfoxid diasztereoiszomerek előállítás és szerkezete

Az aszimmetrikus indukció alkalmazásával végzett kísérletek tapasztalatait felhasználva megvizsgáltuk miként befolyásolja az öttagú gyűrűs tiolánok és a hattagú gyűrűs tiánok -szénatomjához kapcsolódó alkilcsoport a kialakuló cisz és transz szulfilimin és szulfoxid izomerek arányát^{63,64,82} (8. ábra). A 2-alkil-tiánokat (21b) klóramin-T-vel reagáltatva (B módszer) főleg transz-szulfiliminek (23) kapunk, a 2-alkil-tiolánok (21a) esetében viszont a cisz és transz izomerek (24, 25) kb. azonos arányú keveréke keletkezik. Ha viszont a klórozás első lépését *t*-butil-hipoklorittal végezzük, majd ezután adjuk hozzá a tozilamidátot (A módszer), akkor a tiánoknál és tiolánoknál egyaránt cisz-szulfiliminek (22) képződnek.

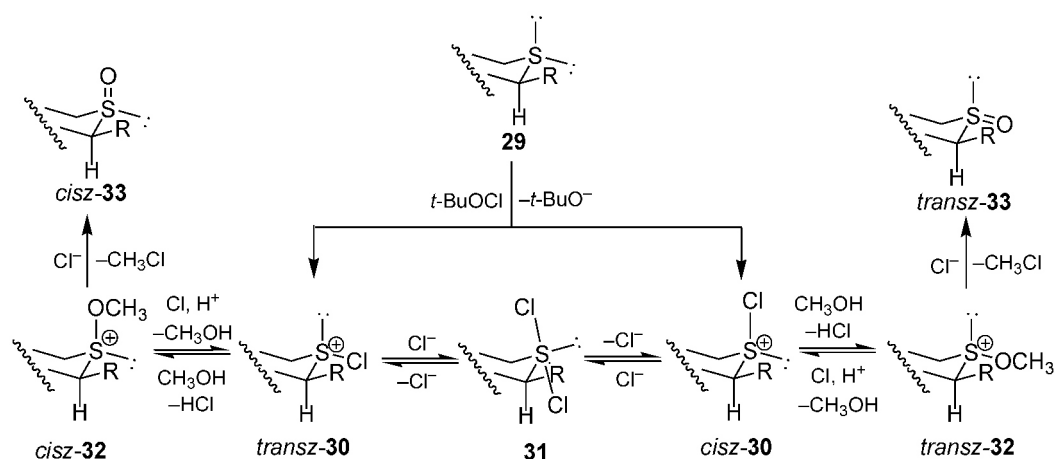
A tiánokat és tiolánokat metanolban *t*-butil-hipoklorittal, -78 °C-on klórozva, majd nátrium-karbonátot adva a reakcióelegyhez (C módszer) nagyobb mennyiségben cisz-szulfoxidok (26) keletkeznek. Tiánokat kloroformban reagáltatva *t*-butil-hipoklorittal és vízzel hidrolizálva a reakcióelegyet (D módszer) jó termeléssel transz-szulfoxidok (27) nyerhetők. Tiolánokból kromtrioxidos oxidációval (E módszer) állíthatók elő a transz-szulfoxidok (28).

A gyűrűs szulfoxidok keletkezésének mechanizmusát a 2-alkil-tiolánok és 2-alkil-tiánok *t*-butil-hipoklorittal lejátszódó reakciójában tanulmányoztuk⁹² (9. ábra). A reakciókban klórszulfónium kation (30) intermedieren keresztül reverzibilisen metoxiszulfónium sók (32) képződnek, melyek kloridion jelenlétében diklórszulfánon (31) keresztül ekvilibrálnak. A metoxicsere sebessége az öt- és hattagú gyűrűs vegyületeknél egyaránt a transz származékoknál gyorsabb. Az egyensúly így a cisz-metoxiszulfónium sók irányába tolódik el, ezek termodinamikailag stabilisabbak, kitermelésük nagyobb. A szulfoxidok a kloridionnak a CH₃O csoport szénatomján végbemenő nukleofil támadásában (32 → 33) alakulnak ki.



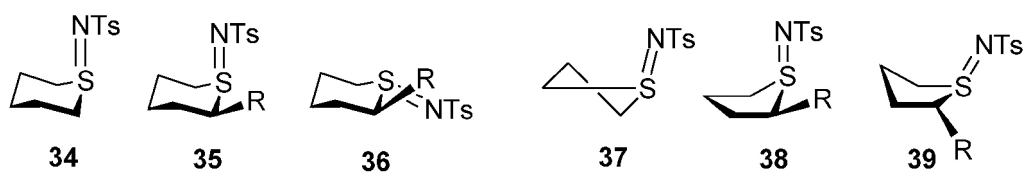
Módszerek: A: *t*-BuOCl, MeOH, -78°C, TsNH₂-TEA, DMFA-MeOH ; B: TsNCINa, MeOH, 20°C ;
C: *t*-BuOCl, MeOH, Na₂CO₃, -78°C, D: *t*-BuOCl, CHCl₃, -50°C, H₂O, 0°C; E: CrO₃, piridin, 0°C

8. Ábra. Gyűrűs szulfiliminek és szulfoxidok sztereoselektív szintézise.



9. Ábra. A kloridion katalitikus hatása gyűrűs szulfoxidok keletkezésében.

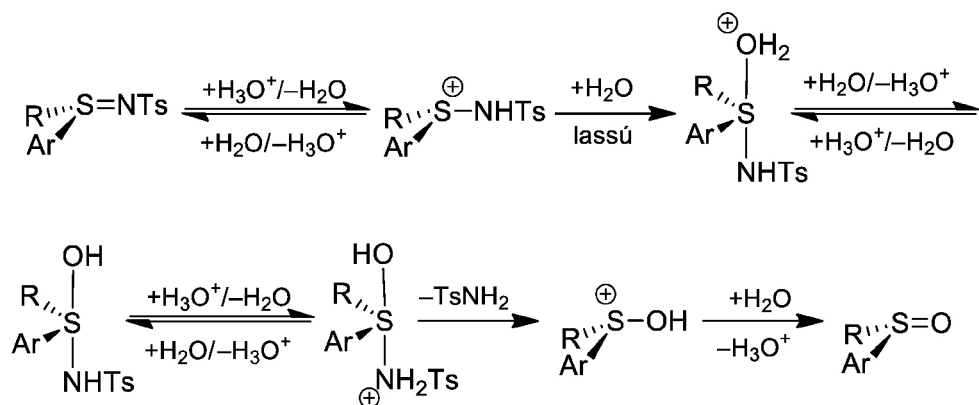
Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal^{65,66} meghatároztuk a tián- és tiolán-1-tozilimid valamint cisz- és transz-2-alkil származékaik konformációját (10. ábra). Az elektronvonzó tozilimino csoport axiális helyzetet foglal el a tián-1-tozilimidben (34) valamint a cisz-2-alkil-tián-1-tozilimidek (35) esetében. Ekvatoriális térhelyzetű viszont a tozilimino csoport a transz származékoknál (36). A 2-alkilcsoportok minden izomernél ekvatoriálisak. A tián gyűrű torzult szék konformációjú. A 2-szubsztituált-tián-1-tozilimidek (35, 36) konformációját a szin-axiális kölcsönhatás és a szterikus tasztítás határozza meg. A tozilimino csoport a tiolán-1-tozilimidben (37) pszeudoaxiális. Az 1,2-diszubsztituált-tiolánok esetében a cisz származékoknál (38) a tozilimino csoport axiális, az alkilcsoport ekvatoriális. A transz származékoknál (39) a tozilimino csoport 1-endo-izoklinális, az alkilcsoport 2-exo-izoklinális. Az $S^{IV}N$, $N-S^{VI}$ és $S^{VI}-C_{Ar}$ kötések körüli rotációt a szterikus effektusokkal, a konjugációval és az $n-\pi^*$ típusú sztereoelektronos effektusokkal lehet magyarázni.



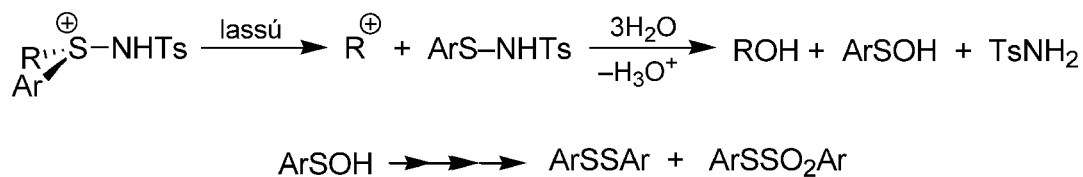
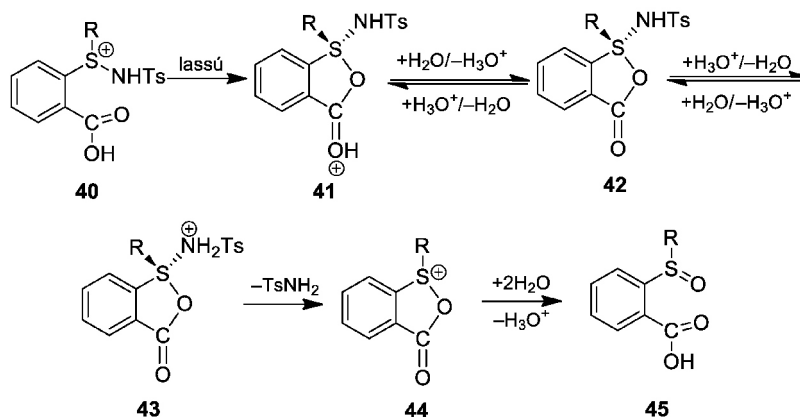
10. Ábra. Gyűrűs szulfiliminek konformációja.

4. Szulfónium centrumon lejártszódo nukleofil szubsztitució. A szulfiliminek hidrolízise

A háromligandumos kénatomon lejártszódo nukleofil szubsztituciók mechanizmusát a szulfiliminek savas hidrolízisen tanulmányoztuk kinetikai módszerekkel.^{27,37} A reakció savkatalizált, a szubsztát protonálódásával kezdődik. A szulfiliminek a nagyon gyenge bázisok körébe tartoznak, UV fotometriás módszerrel meghatározott pK_a értékük $-1,8$ és $-3,0$ közé esik.²⁸ A reakció további lépései a kénatomhoz kapcsolódó szubsztituensektől függenek. Amennyiben csak a szulfonamido csoport lehet a távozócsoport, akkor a reakció a víz S^{IV} atomon lejártszódo nukleofil addíciójával folytatódik. Az $S^{IV}-N$ kötés hasadását és a szulfoxid keletkezését az oldószer segítségével létrejövő protonátmenetek segítik elő (11. ábra).



11. Ábra. Szulfiliminek savas hidrolízisének S_N2 mechanizmusa.

12. Ábra. Szulfilimeinek savas hidrolízisének S_N1 mechanizmusa.

13. Ábra. Szulfilimeinek szomszédcsoport közreműködéssel lejátszódó savas hidrolízise.

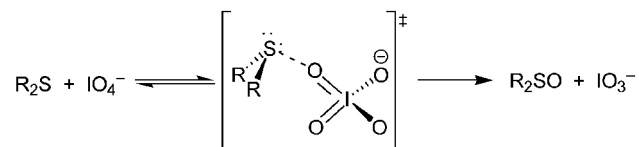
Ha a kénatom egyik szubsztituense karbokation képzésére hajlamos, akkor unimolekuláris reakcióban az S^{IV}-C kötés hasad el, végtermékként pedig diszulfidok és tiolszulfonátok keletkeznek³⁷ (12. ábra).

A fenil gyűrűn *ortho* helyzetben karboxilcsoportot tartalmazó szulfilimeinekél (40), szomszédcsoport közreműködés révén a reakció sebessége jelentősen megnő, aciloxi-szulfán (42) és aciloxi-szulfónium só (44) intermediereken keresztül keletkezik a szulfoxid (45) végtermék³⁷ (13. ábra).

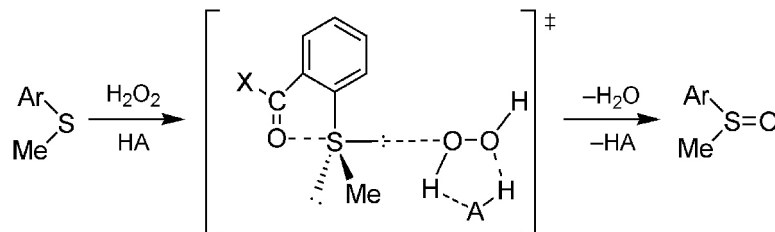
5. Szulfoxidok képződése szulfidok oxidációs reakcióiban

Régóta ismert, hogy a szulfidok nátrium-perjodáttal enyhe körülmények között szulfoxiddá oxidálhatók. A reakció mechanizmusát kinetikai módszerekkel vizsgáltuk.⁵⁹ Megállapítottuk, hogy a bimolekuláris reakciót az elektronküldő csoportok ($\rho = -1.4$), az oldószer polaritásának és kisebb mértékben az ionerősségnek a

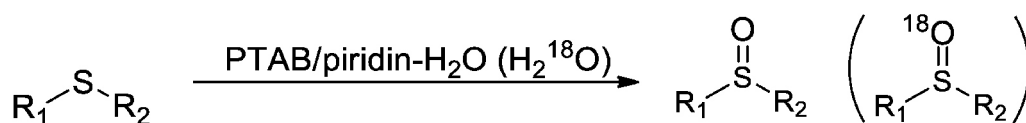
növekedése gyorsítja. Deutérium oldószer-izotópeffektus az átalakulás során nem lép fel. A szulfidok reakciópartnere a perjodát anion, amelynek hidratált formái viszont semleges vagy gyengén savas közegben, lényegesen kisebb reakciókészségük miatt számottevően nem vesznek részt az átalakulásban. A reakció korai átmeneti állapotban megvalósuló egy lépéses elektrofil oxigén transzfer a perjodát iontól a szulfid kénatomjára felé^{59,125} (14. ábra).



14. Ábra. A szulfidok perjodátos oxidációjának mechanizmusa.



15. Ábra. Szomszédcsoport közreműködés szulfidok peroxidos oxidációjában.



16. Ábra. Szulfidok oxidációja fenil-trimetilammónium-tribromiddal.

A szulfidok perjordatos és az ugyancsak egylépéses oxigén transzfer reakcióval lejátszódó peroxidos oxidációjában kisebb mértékű szomszédcsoport közreműködést észleltünk.^{70,80} A poláris átmeneti állapotot a közelben elhelyezkedő poláris szubsztituensek stabilizálják (15. ábra), vonzó S•••O nemkötő kölcsönhatás kialakításával növelik a reakció sebességét ($\text{CH}_2\text{OH} < \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \ll \text{CH}_2\text{CO}_2^- < \text{CO}_2\text{H} < \text{CONH}_2 \ll \text{CO}_2^-$). A szomszédcsoport közreműködés nagyságát az elektronos és szerikus effektusok leválasztásával, *orto* és *para* szubsztituált aril-metil-szulfidok reaktivitásának összehasonlításával értékeltük.⁷⁰

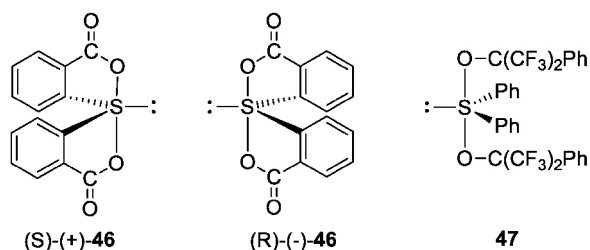
Különböző szulfidok (dialkil-, alkil-aril, benzil- és szubsztituált-diaril) szelektíven és jó termeléssel oxidálhatók a megfelelő szulfoxidokká fenil-trimetilammónium-tribromid (PTAB) felhasználásával vizes piridines oldatban. Ez a módszer lehetőséget ad ¹⁸O jelzett szulfoxidok előállítására is a felhasznált H₂¹⁸O izotóparányának megtartásával⁸¹ (16. ábra).

6. ⁴-Szfánok felfedezése

A négyértékű, négy-ligandumos kénatomot tartalmazó kénvegyületeket, a ⁴-szfánokat (korábbi nevén a szulfuránokat) reakciókban fellépő intermedierként szinte már a kénkémiai kutatások kezdete óta feltételezték, ilyen típusú szerves vegyületet előállítani azonban 1971-ig senkinek sem sikerült. Ebben az évben publikálta Kapovits István²⁴ a vegyületcsoport első spirociklusos (**46**), J. C. Martin és munkatársai^{127,128} pedig az aciklusos (**47**) képviselőjét. A spirociklusos vegyületek lényegesen stabilisabbak és sokkal könnyebben kinyerhetők, mint a szobahőmérsékleten és levegőn rendkívül gyorsan elbomló aciklusos származékok.

A ⁴-szfánokban a kénatom vegyértékei trigonális bipiramis (TBP) orientációt mutatnak. Ekvatoriális helyzetben, egy síkban az aromás gyűrűk és a magános elektronpár, a síkra merőlegesen apikális helyzetben pedig az elektronegatívabb heteroatomok, pl. oxigén vagy nitrogénatomot tartalmazó szubsztituensek helyezkednek

el.^{61,127,128} A spiro-⁴-szfánok királis szerkezetűek, azonos ekvatoriális és apikális csoportokat tartalmazó származékaik is enantiomer párként vannak jelen (**46**).



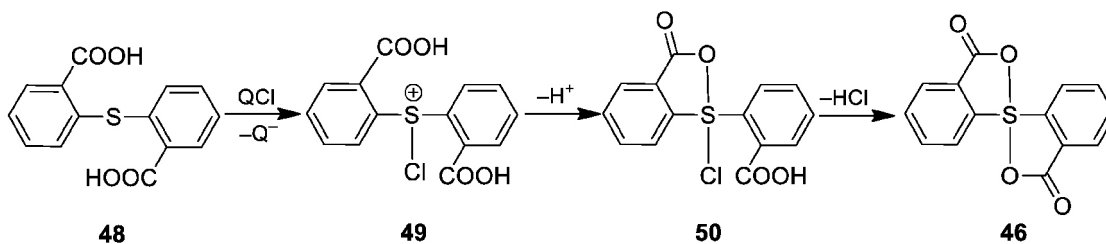
17. Ábra. Az elsőként publikált ⁴-szfánok

7. Spiro-⁴-szfánok előállítása

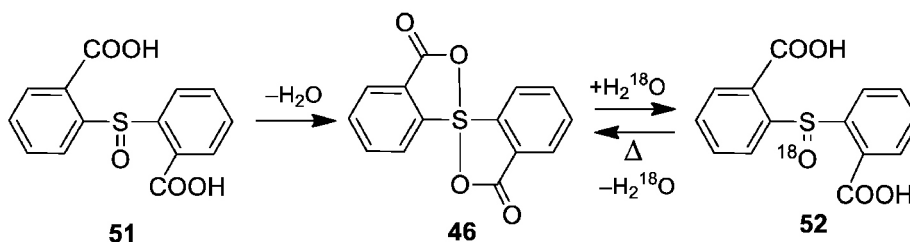
A diarilbisz(aciloxi)spiro-⁴-szfánt (**46**) Kapovits²⁴ bisz(2-karboxiaril)-szulfidból (**48**) vízmentes dioxánban klóramin-T-vel (QCl = TsNCINA) állította elő (18. ábra). Az eljárást más halogénezőszerekre (TsNCl₂, *t*-BuOCl, Cl₂, NBS, PhI(OAc)₂) és oldószerre (AcOH, piridin) is kiterjesztették,⁴⁶ de a szulfidok anódos oxidációjával³³ is megoldották. Korábbi kutatások alapján^{35,42} a reakciókban intermedierként először klórszulfónium kation (**49**), majd a karboxilcsoport gyűrűzárásával (aciloxi)(klór)-⁴-szfán (**50**) keletkezik, amely a kloridion disszociációja és a második gyűrűzárás után alakul át a végtermékké (18. ábra).

A spiro-⁴-szfánok (**46**) bisz(2-karboxiaril)szulfoxidokból (**51**) is előállíthatók⁴⁷ (19. ábra) acilező szerekkel (AcCl, Ac₂O/AcOH, dioxán, piridin), vagy vízelvonással (DCC/dioxán, hevítés 240° C-on difilben).

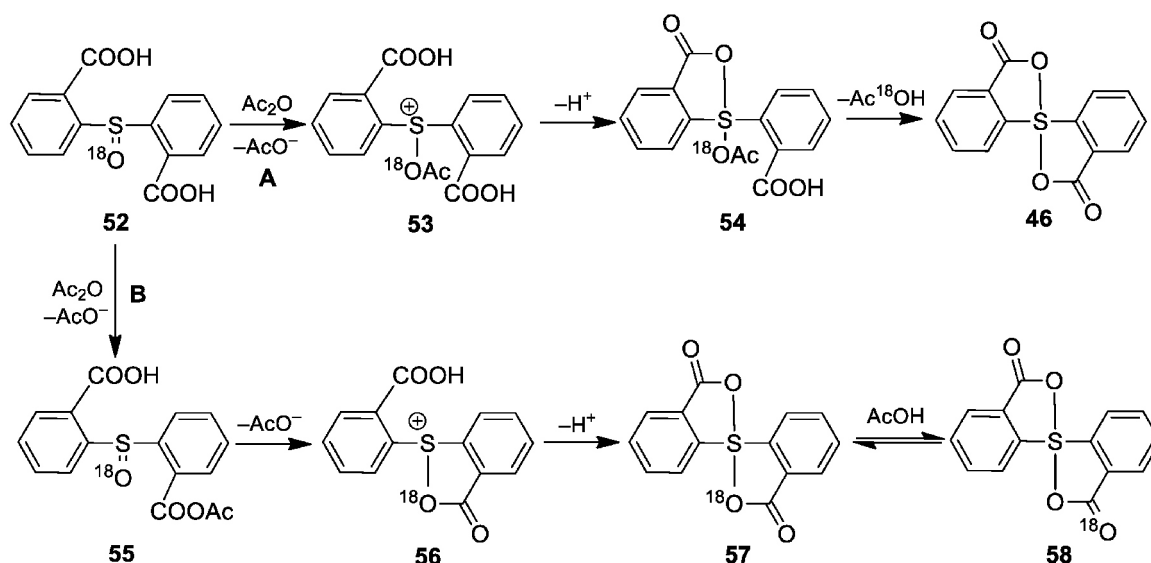
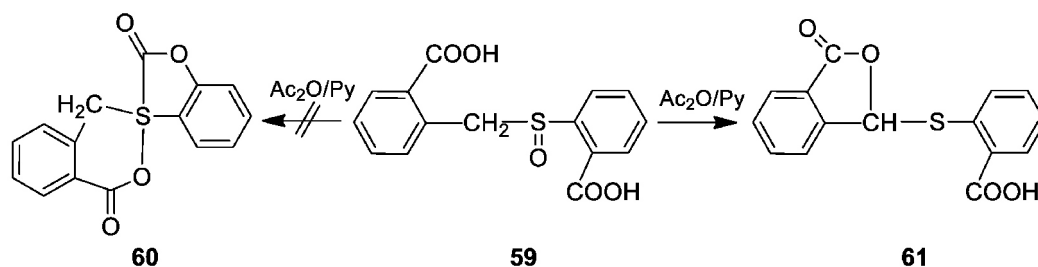
A spiro-⁴-szfánok (**46**) vízzel szulfoxidokká (**52**) hidrolizálnak, amelyeknek ¹⁸O izotóp tartalma a reakcióban használt vízzel azonos (19. ábra). Hevítés hatására az ¹⁸O atommal jelölt szulfoxidból (**52**) csak ¹⁸O izotópot nem tartalmazó spiro-⁴-szfán (**46**) keletkezik.⁴⁷ ¹⁸O izotóppal jelölt szulfoxidokból (**52**) kiindulva, a ⁴-szfán



18. Ábra. A diarilbisz(aciloxi)spiro-⁴-szfánok előállítása klórozó szerekkel.



19. Ábra. Diarilbisz(aciloxi)spiro-⁴-szfánok szulfoxidokból kiinduló előállítása és hidrolízise.

20. Ábra. Diarilbisz(aciloxi)spiro-⁴-szulfánok szulfoxidokból kiinduló szintézisének mechanizmusa.

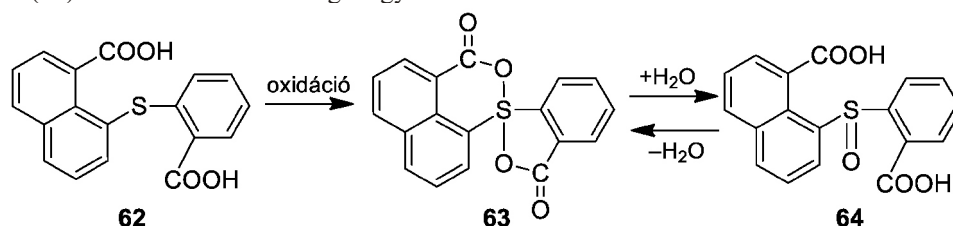
21. Ábra. Alkil-aryl-szulfoxidok Pummerer reakciója

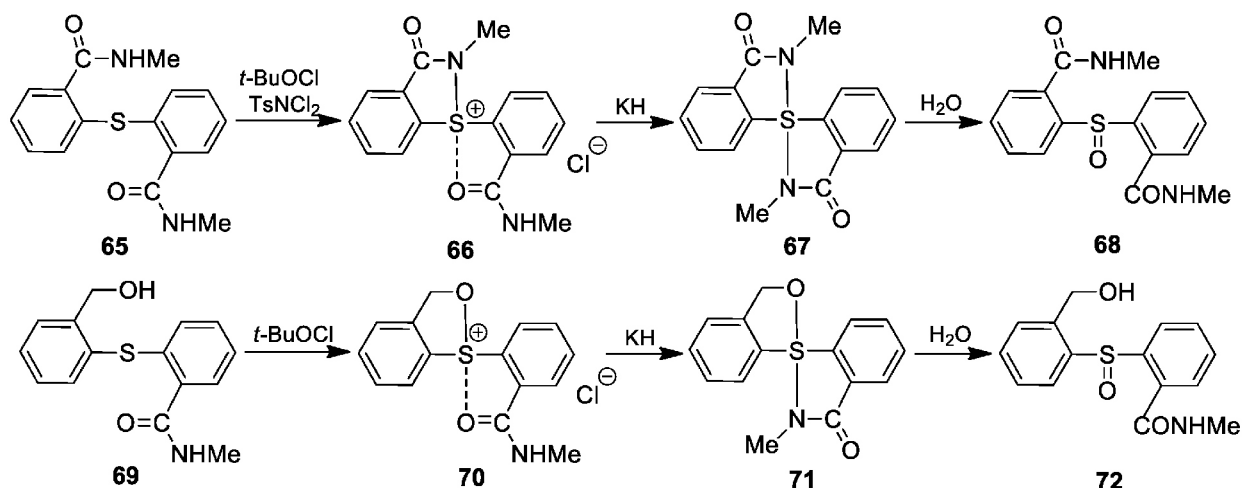
képződésére, a termékek ¹⁸O izotóptartalma alapján két, a szulfoxid oxigénjének acilezésével (A), illetve vegyes-anhidrid képződésével (B) járó mechanizmust lehet javasolni⁴⁷ (20. ábra). Ecetsavban a spiro-⁴-szulfán apikális helyzetű oxigénatomja és a karbonil között csere (57 ⇌ 58) játszódik le.⁴⁷

Az -helyzetben CH₂ csoportot tartalmazó szulfoxid-dikarbonsavakból (59) nem öt- és hattagú gyűrűs

spiro-⁴-szulfán (60), hanem Pummerer reakcióban öttagú gyűrűs lakton (61) keletkezik (21. ábra).⁴⁷

Hattagú gyűrűs spiro-⁴-szulfánokat (63) naftalin gyűrűn peri-helyzetben karboxilcsoportot tartalmazó szulfoxidokból (62) és szulfoxidokból (64) lehet szintetizálni az előzőekben tárgyalt módszerekkel (22. ábra).⁸⁹

22. Ábra. Hattagú gyűrűs spiro-⁴-szulfánok szintézise.



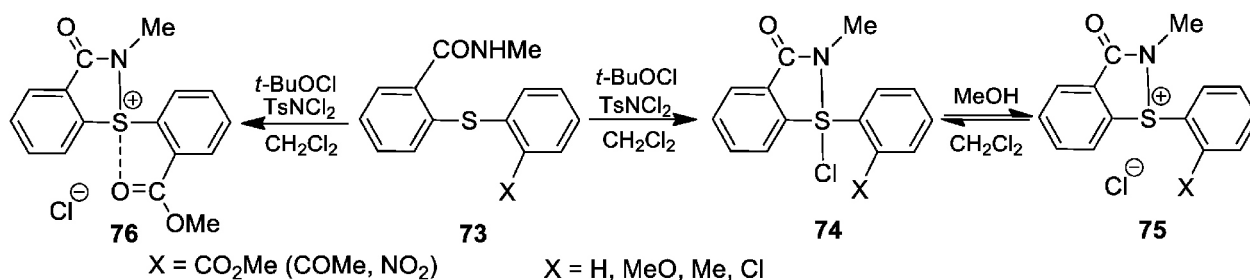
23. Ábra. Bis(acilamino)- és (acilamino)(alkoxi)spiro-⁴-szulfánok szintézise.

A CONHMe szomszédcsoportokat tartalmazó diarilszulfidok (**65**) klórozószerek hatására először TBP geometriájú szulfóniumsókká (**66**) alakulnak át, amelyeknél az egyik apikális szubsztituens kovalens S–N kötéssel, a másik nemkötő S•••O kölcsönhatással kapcsolódik a szulfónium kénatomhoz (23. ábra).^{79,112} Erős bázissal (KH) a spirogyűrű bezárható, a bisz (acilamino)spiro-⁴-szulfánokban (**67**) két nitrogén kötődik a kénatomhoz. A dihidro-1,2-tiazolium és dihidro-1,2-tiazin származékoknak tekinthető szulfóniumsók és a spiro-⁴-szulfánok vízzel gyorsan szulfoxidokká (**68**) hidrolizálnak. Analóg módon alkoxi-szulfóniumsók és (acilamino)(alkoxi)spiro-⁴-szulfánok (**69-72**) is előállíthatók^{79,86} (23. ábra).

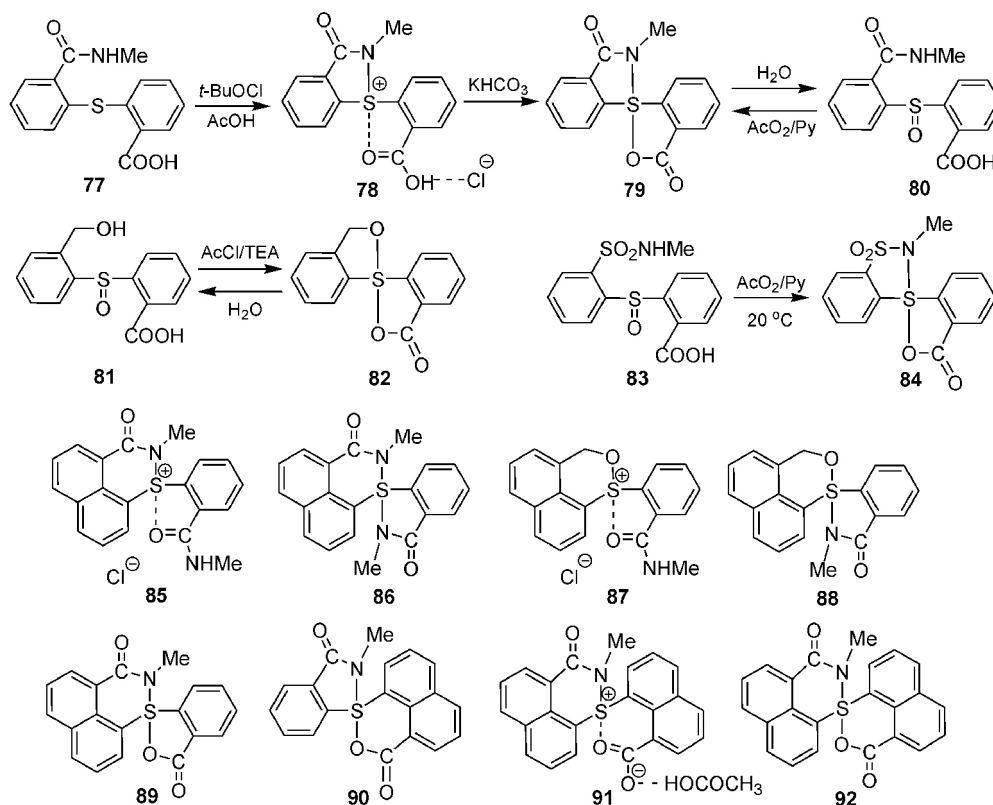
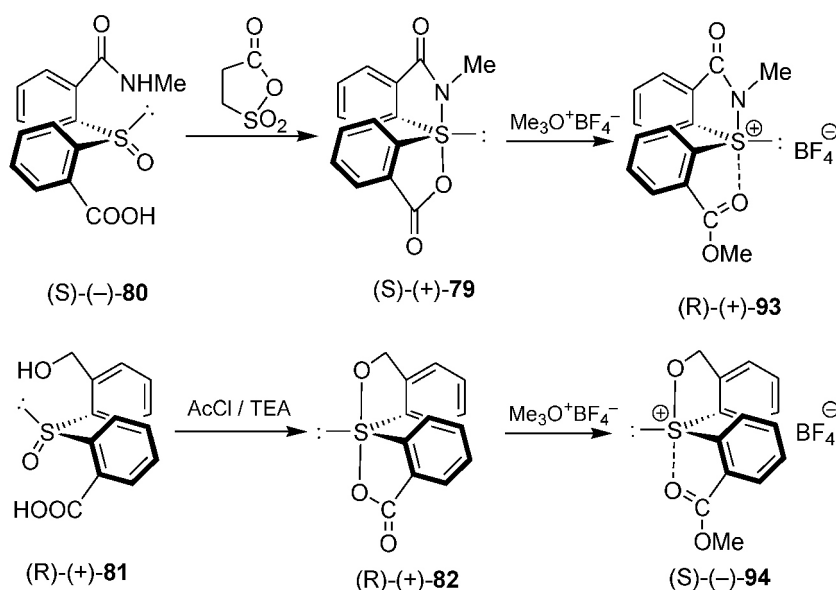
Csak egy CONHMe szomszédcsoportot és egy másik, S•••O kölcsönhatásra nem képes *ortho* szubsztituens (X = H, MeO,

Me, Cl) tartalmazó diaril-szulfidokból (**73**) klórozószerekkel aprotikus közegben (acilamino)(klór)-⁴-szulfán (**74**) keletkezik,¹²⁰ amely aprotikus közegben a klór disszociációjával szulfónium-kloriddá (**75**) alakul át (24. ábra). Ha viszont S•••O kölcsönhatás kialakítására alkalmas másik *ortho* szubsztituens (X = CO₂Me, COMe, NO₂) van a szulfidon, akkor aprotikus közegben is szulfóniumsó (**76**) a termék.^{117,120}

A CONHMe, CH₂OH, SO₂NHMe és COOH szomszédcsoportokkal vegyesen szubsztituált szulfidokból és szulfoxidokból apikális helyzetben különböző heteroatomokat tartalmazó, öt-^{87,91,101,104,105,107} és hattagú^{79,84-86,93,104} gyűrűs szulfóniumsókat és spiro-⁴-szulfánokat állítottunk elő (25. ábra).



24. Ábra. (Acilamino)(klór)spiro-⁴-szulfánok és szulfónium-kloridok képződése és egyensúlyai.

25. Ábra. Vegyesen szubsztituált spiro-⁴-szulfánok és szulfóniumsók előállítása.26. Ábra. Optikailag aktív spiro-⁴-szulfánok és szulfóniumsók szintézise.

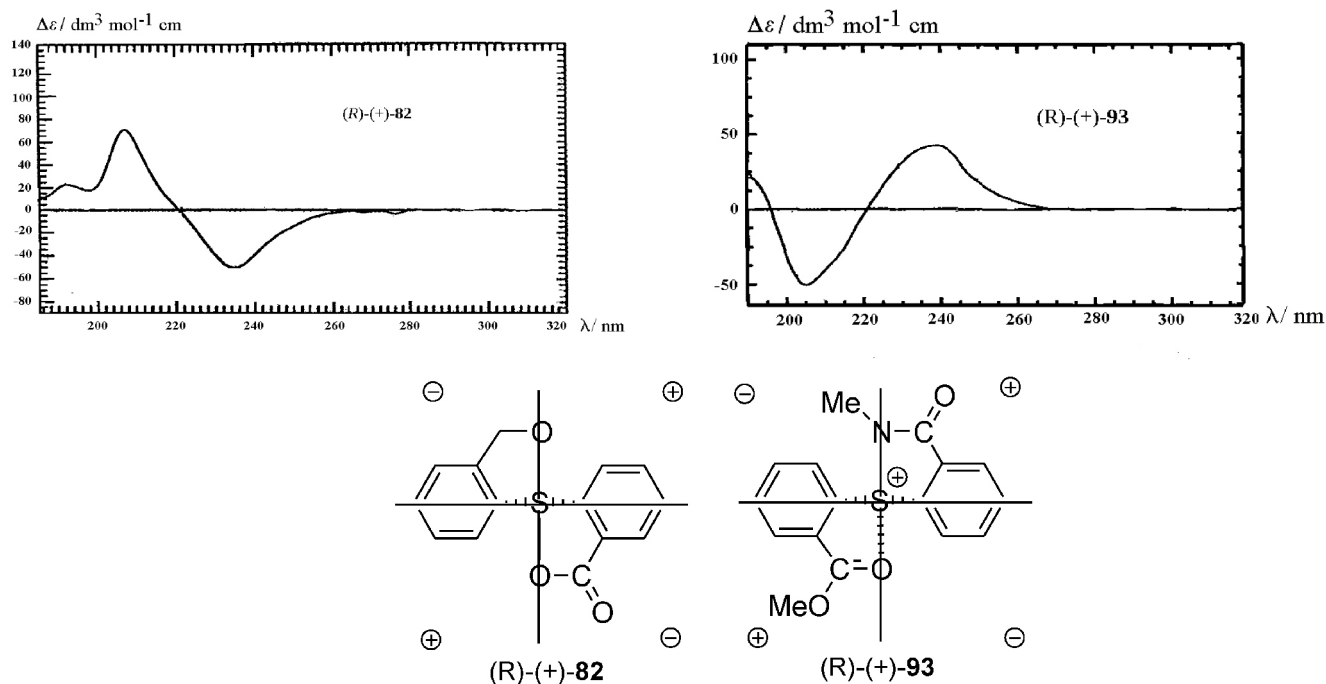
Optikailag aktív diaril-szulfonidokból¹⁰⁹ (**80**, **81**) sztereospecifikus reakciókban optikailag aktív spiro-⁴-szulfánokat (**79**, **82**) szintetizáltunk^{110,119,121} (26. ábra). A spiro-⁴-szulfánok karboxilátion jellegű csoportjának $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ reagenssel végrehajtott metilézésével pedig optikailag aktív szulfónium sókat (**93**, **94**) készítettünk. A piramisos szulfonidok és szulfóniumsók sztereokémiai jelölésére a Cahn-Ingold-Prelog konvenciót, a TBP geometriájú spiro-⁴-szulfánoknál viszont a Martin-Balthazor konvenciót¹²⁹ használtuk.

Az optikailag aktív spiro-⁴-szulfánok (**79**, **82**) sztereospecifikus szintéziséhez¹¹⁰ az optikailag aktív szulfonidokat klasszikus rezolválással állítottuk elő.¹⁰⁹ S. Allenmark a **46** spiro-⁴-szulfánt kromatográfias rezolválással enantiomerekre választotta szét.¹³⁰ Szókán Gyula és munkatársai¹¹⁶ a **46** spiro-⁴-szulfán szubsztituált származékainak, valamint az (alkoxi)(aciloxi)spiro-⁴-szulfánok (**82**) és az (acilamino)(aciloxi)spiro-⁴-szulfánok (**79**) kromatográfias rezolválását is megoldották.

Az optikailag aktív szulfoxidok, spiro-⁴-szulfánok és szulfóniumsók abszolút konfigurációját röntgendiffrakciós^{109,110} és CD spektroszkópiai^{114,119} módszerekkel vizsgáltuk. A CD spektrumok analizésének alapját az adta meg, hogy a TBP geometriájú spiro-⁴-szulfánok és az analóg térszerkezetű szulfóniumsók színeképeiben exciton felhasadások jelentkeznek, amelyekhez tartozó átmeneti momentumok a geometriák hasonlósága miatt azonosak.¹¹⁹ A vegyületek abszolút konfigurációját a röntgendiffrakciós mérésekből ismert konfigurációjú szulfánok és szulfóniumsók színeképeivel összehasonlítva, az exciton couplet előjeléből lehet meghatározni. A probléma megoldására egyszerű szektorszabály is alkalmazható.¹²⁴ A magános elektronpár felől nézve a molekulákat és az apikális kötéstengelyt függőlegesen elhelyezve, ha az aromás gyűrűkkel kondenzált heterogyűrű a bal felső és a jobb alsó szektorba esik, akkor a couplet előjele negatív, az ellentétes esetben pedig pozitív (27. ábra).

8. ⁴-Szulfánok és szulfóniumsók szerkezete

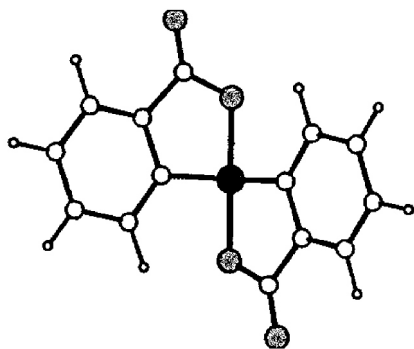
A difenilbisz(aciloxi)spiro-⁴-szulfán (46) TBP szerkezetét röntgendiffrakciós mérésekkel igazoltuk (28. ábra).^{24,31} Az ekvatoriális fenilcsoportoknak a kénatommal alkotott kötése a szokásos hosszúságúak, az apikális oxigénatomokat tartalmazó szubsztituensek kötése viszont lényegesen hosszabbak, mint a szokásos egyes kötések. A kénatomot és az apikális helyzetű két heteroatomot 3 centumos 4 elektronos hipervalens kötés kapcsolja össze lineáris elrendeződésben. Kísérleti^{24,61,127,128} és elméleti^{67,73,98-100,102,106} kutatások arra utalnak, hogy a TBP geometriájú ⁴-szulfánokban és a szulfónium sókban a kén és az apikális helyzetű oxigén, nitrogén vagy klóratomok között egyes és hipervalens kötések, valamint nem kötött kölcsönhatások egyaránt kialakulhatnak. A kötésrendszerben lévő atomok töltése és a kötések polaritása azonos vagy különböző is lehet, ami a kötéstávolságokat jelentősen befolyásolja. A jellemző atomtávolságokat, a kettős kötésekkel és a van der Waals távolságokkal összehasonlítva az 1. táblázat tartalmazza.



27. Ábra. (R)-(+)-82 és (R)-(+)-93 CD spektruma és az exciton couplet előjélére vonatkozó empirikus szabály

1. Táblázat. S, O, N és Cl atomok távolsága szerves kénvegyületekben.

Kettős kötés	S=O: 1,40-1,49 Å	S=N: 1,52-1,67 Å	
Egyes kötés	S-O: 1,56-1,65 Å	S-N: 1,66-1,74 Å	S-Cl: 2,05-2,20 Å
Hipervalens kötés	S-O: 1,65-2,25 Å	S-N: 1,73-1,90 Å	S-Cl: 2,69-3,10 Å
Nem kötő kölcsönhatás	S...O: 2,03-3,25 Å	S...N: 2,09-2,93 Å	S...Cl: 3,18-3,37 Å
van der Waals távolság	S/O: 3,25 Å	S/N: 3,35 Å	S/Cl: 3,65 Å



28. Ábra. A difenilbis(aciloxi)spiro-⁴-szulfán (46) röntgendiffrakciós mérésekkel megállapított szerkezete.

A szimmetrikus spiro-⁴-szulfánoknak (46, 67) tökéletes TBP szerkezete van,^{89,101,104,107} az O–S–O és N–S–N kötések lineárisak. Az ekvatorilális szubsztituensek közötti $\angle(C_{Ar}-S-C_{Ar})$ szögek 120°-nál kisebbek, 102–107° között változnak a kénatom magános elektronpárjának taszító hatása miatt. A nem szimmetrikus spiro-⁴-szulfánok^{79,86} (63, 71, 79, 82, 84, 86, 88–90, 92) és a klór-⁴-szulfánok^{117,120} (74) torzult TBP struktúrával rendelkeznek, az apikális és ekvatorilális helyzetű csoportok közötti kötésszögek az ideális 180° és 90° foktól eltéréseket mutatnak. Meg kell jegyezni viszont, hogy a nem szimmetrikus spiro-⁴-szulfánok és az ugyancsak TBP struktúrájú, S•••O nem kötött kölcsönhatással stabilizált szulfóniumsók^{79,95} között lényeges strukturális eltérés nem mutatkozik.

A bis(aciloxi)spiro-⁴-szulfánok^{79,86,105} (46, 63) hipervalens S–O kötése (1,84–1,87 Å) az egyes kötésnél lényegesen hosszabbak, de jelentősen rövidebbek, mint a S•••O nem kötött kölcsönhatások. Az (alkoxi)(aciloxi)spiro-⁴-szulfánokban^{105,110} (82) az S–(alkoxi) kötés (1,66–1,71 Å) a szokásos egyes kötésnél kissé hosszabb, az S–(aciloxi) kötés (2,05–2,13 Å) viszont gyenge hipervalens kötésnek bizonyult. A kén-oxigén kölcsönhatással stabilizált alkoxiszulfóniumsókban^{79,86} (70) olyan S–O egyes kötés (1,62–1,65 Å) alakul ki, amely a szokatlanul rövid S•••O kölcsönhatással (2,25–2,35 Å) egy egyenesbe esik.

Az acilamino-⁴-szulfánokban (67) és az (acilamino)-szulfóniumsókban (66) a kén- és nitrogénatomok közötti kötések erőssége a másik apikális helyzetben lévő csoporttól függ. Akkor a legerősebb az S–N kötés (1,68 Å) az (acilamino)szulfóniumsókban,¹¹⁷ ha a másik apikális helyzetben nincs szubsztituens (75, X = H). Gyengébb a kötés, ha a másik apikális helyzetet nem kötött kölcsönhatásban lévő oxigénatom foglalja el^{79,86,87,91,117} [76, (N–S•••O); S–N: 1,69–1,70 Å, S•••O: 2,37–2,50 Å]. További kötésgyengülés lép fel az S–N kötésnél az (acilamino)-(aciloxi)-spiro-⁴-szulfánokban⁹¹ [79, (N–S–O); S–N: 1,71–1,74 Å, S–O: 2,13–2,25 Å], és a bis(acilamino)-spiro-⁴-szulfánokban¹⁰⁷ [67, 86, (N–S–N); S–N: 1,90–1,93 Å]. Ezeknél a vegyületeknél két hipervalens kötés alakul ki a kénatommal.

Az (acilamino)(klór)-⁴-szulfánokban^{117,120} (74) hipervalens S–Cl kötés (2,69–3,10 Å) van, amely szignifikánsan rövidebb, mint a van der Waals rádiuszok összege, de lényegesen hosszabb, mint az S–Cl egyes kötés. A protikus oldószer, vagy

az S•••O nem kötött kölcsönhatás kiszorítja a klórt a hipervalens S–Cl kötésből, a molekula szulfóniumsóvá alakul át (75), mert így nagyobb a stabilitása.¹¹⁷ NMR spektroszkópiai vizsgálatok igazolták,¹²⁰ hogy az X = Me, MeO, és Cl szubsztituált (acilamino)(klór)-⁴-szulfánokban (74) a két aromás gyűrű síkja egymásra merőleges, a molekulának csavart konformációja van. Az *orto* szubsztituens nem tartalmazó vegyületnél (74, X = H) viszont a monoszubsztituált aromás gyűrű szabadon forog. A szulfónium-sóvá alakuló X = COOMe, CONHMe, COMe, vagy NO₂ szubsztituált származékoknak (76) TBP szerkezete^{79,86,91} van, mert S•••O nem kötött kölcsönhatás alakul ki a szubsztituens oxigénatomja és a kénatom között.^{117,120} A kölcsönhatásban szereplő oxigénatom a kénatom negyedik szubsztituense, az N–S•••O atomok lineáris elrendeződésben vannak. Az (acilamino)szulfónium-sóknál^{79,112} (75) a pozitív töltésű S⁺ centrum és a klór ellenion távolsága 3,18–3,37 Å közé esik, az C_{Ar}–S⁺•••Cl[–] atomok elrendeződése a lineárishoz közel áll (169–174°), a $\angle(C_{Ar}-S-C_{Ar})$ szög 102°, a $\angle(N-S-C_{Ar})$ szög pedig 92–103° között változik. Az analóg felépítésű alkoxiszulfónium-sók^{86,105} (70) szerkezete és kötésszögei nem mutatnak lényeges eltérést az előzőektől.

Röntgendiffrakciós mérések^{31,89,96,103,110}, alapján a molekulák aromás gyűrűi és az öttagú heterociklusos gyűrűk kevés eltéréssel planárisak. A hattagú heterociklusos gyűrűk a molekula szerkezetétől függően torzult félszék vagy kád konformációt vehetnek fel. A 4-szulfánokban és szulfóniumsókban az aromás gyűrűk konformációja a C_{Ar}–S–C_{Ar} atomok által alkotott síkhoz képest elfoglalt helyzetükkel jellemezhető.^{58,79,89,91,107} Az öttagú gyűrűs spiro-⁴-szulfánokban (46, 67, 71, 79, 82) az aromás gyűrűk a megadott síkra merőlegesek, a molekulának pillangó konformációja van. Hattagú heterogyűrűket tartalmazó spiro-⁴-szulfánoknál (63, 86, 88–90, 92) a pillangó konformáció torzulásával kell számolni. Hasonló szabályok érvényesülnek a nemkötött kölcsönhatást nem létesítő csoportokkal rendelkező szulfóniumsók esetében is.

9. ⁴-Szulfánok és szulfóniumsók hidrolízisének mechanizmusa

A ⁴-szulfánok és szulfóniumsók szerkezete és reakciókészsége közötti összefüggéseket a hidrolízisek mechanizmusának felderítésével vizsgáltuk.

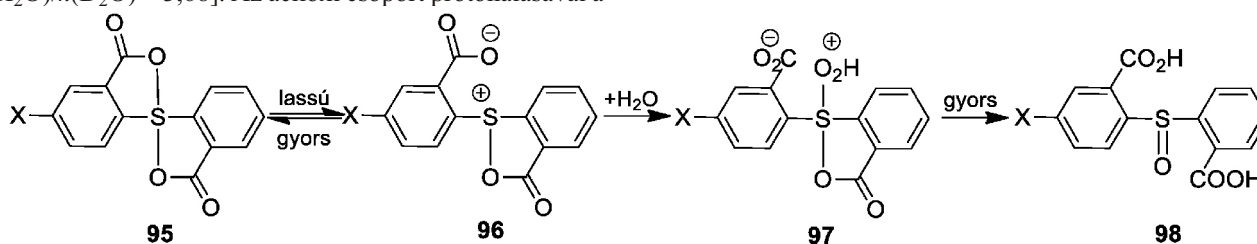
Az öttagú gyűrűs *diarilbis(aciloxi)spiro-λ4-szulfánok* (95) hidrolízisének⁹⁰ döntő lépése az egyik hipervalens S–O kötés egyensúlyi felhasadása (29. ábra). A reakciót az aromás gyűrűn lévő elektronküldő csoportok ($\rho = -0,52$) és az oldószer ionizáló erejének növekedése segítik elő. A keletkező zwitterion intermedier (96) azonban a karboxilát ionnak a szulfónium centrumon lejátszódó támadásával nagyon könnyen visszazár a kiindulási spiro-⁴-szulfánná (95). Ez a reakciólépés az öttagú gyűrű képződése és az ellentétes elektromos töltések miatt rendkívül gyors. A hidrolízis csak a víznek, a nagyon rövid élettartamú zwitterion intermedier (96) pozitív töltésű kénatomján végbemenő támadásával mehet végbe. Erős savak a zwitterion karboxilát ionjának protonálásával katalizálják a reakciót. A keletkező alkoxiszulfónium-sók vízzel nagyon gyorsan átalakulnak szulfoxiddá (98). Az észlelt kis

oldószer-izotópeffektus $[k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{D}_2\text{O}) = 1,66]$ igazolja, hogy a protonátmenetek nem tartoznak a sebességmeghatározó-lépéshez. Az ötnél nagyobb tagszámú gyűrűt tartalmazó bisz(aciloxi)- λ^4 -spiroszulfánok hidrolízisének sebessége nagyobb, mint az ötagú gyűrűseké. Az S–O kötések erőssége⁸⁹ és a zwitterion visszazáródási sebessége a spirogyűrű növekedésével csökken, ami a zwitterion intermedier élettartamát, és a hidrolízis sebességét növeli.

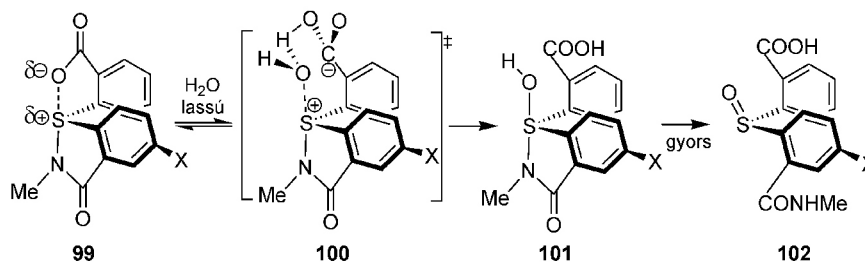
A *diaril(acilamino)(aciloxi)spiro- λ^4 -szulfánoknak*⁹¹ (**99**) erős S–N kötése és poláris, hipervalens S–O kötése, a szulfónium-karboxilát zwitterionhoz hasonló szerkezete van. Öttagú gyűrűs acilamino csoportot tartalmazó származékoknál¹⁰⁸ a reakció sebességét az aromás gyűrűhöz kapcsolódó elektronvonzó csoportok növelik ($\rho = 1,43$) és primer kinetikus izotópeffektus jellemzi a reakciót $[k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{D}_2\text{O}) = 3,68]$. Az aciloxi csoport protonálásával a

hidrolízist erős savak katalizálják. Mivel a kén-oxigén kötés gyenge és ezért az aciloxi csoportot tartalmazó gyűrű felnyílása nagyon gyors folyamat, a reakció sebességmeghatározó-lépése a víz protonátmenettel együtt járó támadása a pozitívan polározott kénatomon (**100**). A hattagú gyűrűbe zárt acilamino viszont gyengébb távozó csoport. Az ilyen származékok reakciókészsége vízzel szemben lényegesen kisebb, mint az ötagú gyűrűseké. Hidroxidionokkal azonban ezek a vegyületek is gyorsan reagálnak, a hidrolízis sebessége vizes oldatban egy-egy nagyságrenddel nő a pH növekedésével.

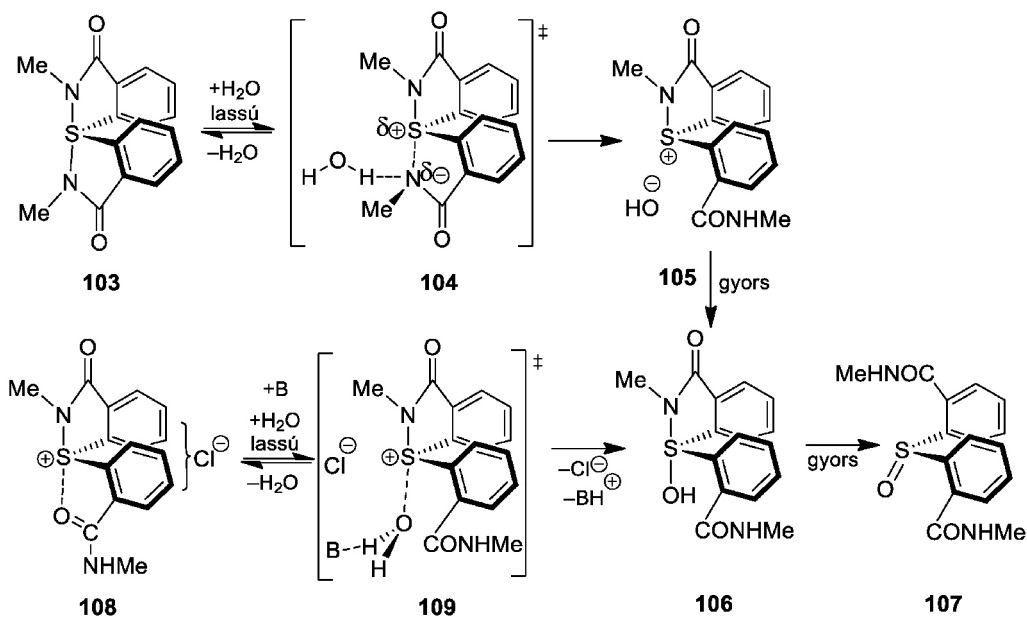
A *diarilbisz(acilamino)spiro- λ^4 -szulfánok* (**103**) hidrolízisének a sebességmeghatározó-lépésben az egyik hipervalens S–N kötés felhasad, és proton megy át egy vízmolekuláról a nitrogénatomra¹¹³ (31. ábra).



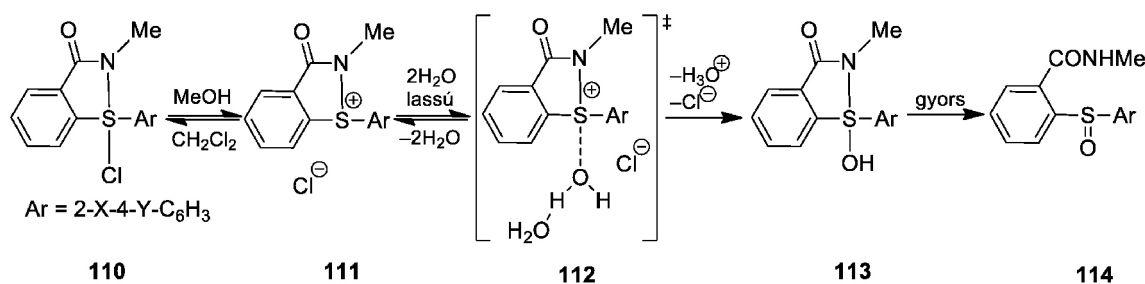
29. Ábra. Bisz(aciloxi)- λ^4 -spiroszulfánok hidrolízisének mechanizmusa.



30. Ábra. Diaril(acilamino)(aciloxi)- λ^4 -spiroszulfánok hidrolízisének mechanizmusa.



31. Ábra. Diarilbisz(acilamino)- λ^4 -spiroszulfánok hidrolízisének mechanizmusa.



32. Ábra. 1,2-tiazolin gyűrűs (acilamino)(klór)- 4-szulfánok hidrolízisének mechanizmusa.

Az egyidejűen képződött hidroxidion támadja a szulfóniumion (105) pozitív töltésű kénatomját és diaril(acilamino)(hidroxi)-⁴-szulfánon (106) keresztül szulfoxid (107) keletkezik. A mechanizmust az észlelt szubsztituens hatás ($\rho^+ = -0,44$) és az oldószer izotópeffektus [$k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{D}_2\text{O}) = 1,8-2,0$], valamint az unimolekuláris reakcióra utaló magas aktiválási entropia érték ($H^\ddagger = 78,7 \text{ Jmol}^{-1}$, $S^\ddagger = -25,1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) is alátámasztja. Az öt- és hattagú gyűrűt egyaránt tartalmazó diarilbisz(acilamino)spiro-⁴-szulfán gyorsabban hidrolizál mint a csak öttagú gyűrűt tartalmazó vegyület, mert a hattagú spirogyűrű könnyebben nyílik fel és nehezebben zárul vissza az első egyensúlyi lépésben.

Az orto helyzetben karbamoil csoporttal szubsztituált gyűrűs diaril(acilamino)szulfóniumsók (108) híg oldatban egyensúlyban vannak¹¹³ a bisz(acilamino)spiro-⁴-szulfánokkal (103). Savas közegben azonban az egyensúly teljesen a szulfóniumsó felé tolódik el. A szulfóniumsókban a karbamoil-csoport oxigénatomja nemkötő kölcsönhatásban van a szulfónium-kénatommal (31. ábra). A szulfóniumsók (108) mintegy 25-ször lassabban hidrolizálnak, mint a bisz(acilamino)spiro-⁴-szulfánok (106). A hidrolízist a savak nem, de a bázisok, pl. az acetátionok katalizálják. A vízzel és hidroxidionokkal lejátszódó reakció sebessége a pH növekedésével nő. Elektronvonzó csoportok gyorsítják a hidrolízist, a primer deutérium oldószer-izotópeffektus értéke az átmeneti állapotban végbemenő jelentős protonátmenetre utal [$k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{D}_2\text{O}) = 4,4$]. A sebességmeghatározó lépésben vízmolekula támadja a szulfónium kénatomot (109), a bázis protont szakít le a vízről, és (acilamino)(hidroxi)-⁴-szulfán (106) intermedieren keresztül alakul ki a szulfoxid (107) végtermék (31. ábra).

NMR vizsgálatok bizonyították, hogy az (acilamino)(klór)- λ^4 -szulfánok (110) csak aprotikus oldószerben létképesek, protikus oldószerekben azonnal acilamino-szulfónium kloridokká (111) alakulnak át.¹²⁰ Az öttagú 1,2-tiazolin gyűrűt tartalmazó szulfóniumsók vízzel olyan gyorsan hidrolizálnak, hogy szokásos módszerekkel csak az igen kevés vizet tartalmazó dioxán-víz elegyekben (2-4 %) lehet a reakció sebességét mérni. A reakciót elektronvonzó csoportok gyorsítják ($\rho = 1,03$), a primer deutérium kinetikus oldószer izotópeffektus értéke [$k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{D}_2\text{O}) = 3$] sebességmeghatározó protonátmenetre, az aktiválási paraméterek bimolekuláris sebességmeghatározó lépésre utalnak ($H^\ddagger = 30,5 \text{ Jmol}^{-1}$, $S^\ddagger = -202 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Az orto helyzetű karbonilcsoportot tartalmazó szubsztituensek csökkentik a reakció sebességét a karbonil oxigén és a szulfónium kénatom

között kialakuló nemkötő kölcsönhatás révén. A reakció sebességmeghatározó-lépésében a víz támadja a szulfónium centrumot (112), protonátmenettel (acilamino)(hidroxi)-⁴-szulfán (113) keletkezik, amely szulfoxiddá (114) alakul át (32. ábra).

A hattagú 1,2-tiazin gyűrűt tartalmazó acilamino-szulfóniumsók (115) hidrolízise¹²⁰ lényegesen lassúbb folyamat, mint az 1,2-tiazolin gyűrűs (111) származékoké. A reakció sebessége vizes oldatban mérhető és a pH növekedésével nő. Csak a hidroxidion tudja eredményesen támadni a molekulát, mert a hattagú gyűrűben lévő S–N kötés az öttagú gyűrűbe zártnál rövidebb és erősebb. Az oldószer izotópeffektus alapján [$k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{D}_2\text{O}) = 6,5$] a szulfoxid termék (118) az (acilamino)(hidroxi)-⁴-szulfán intermedierből (116) protonátmenettel keletkezik (33. ábra). Az aktiválási paraméterek oldószer molekulákkal támogatott unimolekuláris reakcióra utalnak ($H^\ddagger = 78,7 \text{ Jmol}^{-1}$, $S^\ddagger = -45,9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

A szulfánok és szulfóniumsók hidrolízisének sztereokémiáját optikailag aktív vegyületeken vizsgáltuk. A reaktánsok és a termékek abszolút konfigurációját CD és NMR spektroszkópiai módszerek alkalmazásával határoztuk meg. Az (acilamino)(aciloxi)-spiro-⁴-szulfánok (119), valamint a COOMe szomszédcsoporttal szubsztituált acilamino-szulfóniumsók^{118,119,121} származékai (123) savas és bázikus közegben ugyanolyan konfigurációjú szulfoxiddá (121, 122) hidrolizálnak (34. ábra). A szulfóniumsók (123) hidrolízisének $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció játszódik le, mert az észter karbonilcsoportja és a szulfónium kénatom közötti gyenge nemkötő kölcsönhatás könnyen felszakad, és a hidroxidion vagy a víz csak hátoldalról támadhatja a szulfónium centrumot. Az aciloxi csoportot tartalmazó (acilamino)-(aciloxi)spiro-⁴-szulfánok (119) gyenge hipervalens kén-oxigén kötése szintén nagyon könnyen felszakad. A képződött zwitterion jellegű szulfóniumsó (120) vízzel vagy hidroxidionnal, savas vagy bázikus közegben egyformán, $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcióban alakul át szulfoxiddá.

Az (alkoxi)(aciloxi)-spiro-⁴-szulfánokból (124) és az alkoxiszulfónium sókból (127) bázikus közegben ugyanolyan konfigurációjú szulfoxid keletkezik (125, 126).^{118,119,121} Az eredmény a szulfán aciloxi csoportot tartalmazó gyűrűjének felnyílásával magyarázható, mert az intermedierként keletkező és a modellként használt alkoxiszulfóniumsók konfigurációja azonos. Az (alkoxi)(aciloxi)-spiro-⁴-szulfánok (124) savas közegben lejátszódó reakciója azonban az előbbivel ellentétes konfigurációjú termékhez (129) vezetett (35. ábra).

A Kucsman professzor által vezetett kénorganikus kémiai kutatásokban tanítványként, munkatársként és együttműködő partnerként a következők vettek részt. Ádám Tibor, Ángyán János, Argay Gyula, Balla Mária, Bencze Zsolt, Bihari Mária, Bonelle C., Chambers J.Q., Csámpai Antal, Csizmadia Imre, Csonka Gábor, Csonka István, Czako Klára, Czugler Mátyás, Daudel R., Duffin B., Fischer János, Farkas Ödön, Forgács György, Fülöp Viktor, Gulyás József, Harmat Veronika, Hargittai István, Holósi Miklós, Huszthy Péter, Innes E.A., Jalsovszky István, Kajtár-Peredi Mária, Kálmán Alajos, Kapovits István, Koritsánszky Tibor, Kövesdi István, Kremmer Tibor, Kuti Miklós, Liao Chi-sheng, Mayer Zsuzsa, Mezey Pál, Loos M., Nagy Péter, Náray-Szabó Gábor, Nemes András, Ósapay Klára, Párkányi László, Poirier R.A., Rábai József, Radics Lajos, Rivail J.-L., Robb M.A., Ruff Ferenc, Sasvári Kálmán, Schultz György, Schuster I., Serke I., Sólyom Sándor, Szabó Dénes, Szabó Gábor, Szarvas Szilvia, Szendeffy Szilárd, Szepes László, Szirtes Tamás, Szókán Gyula, Tamás József, Tanács Béla, Theodorakopoulos G., Vajda János, Vajda Miklós, Varga Jenő, Vass Elemér, Vass Gábor.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki Dr. Nemes Anikónak a kézirat végleges formájának kialakításáért.

11. A kénorganikus csoport közleményei

- Kucsman Á.: Über den Bau optisch aktiver Schwefelverbindungen. Acta Chim. Sci. Hung., **3**, 47-55 (1953).
- Kucsman Á., Kapovits I., Balla M.: Über den Mechanismus der Sulfilimine-Bildung - I. Die Reaktion substituierter Methylarylsulfide und Diarylsulfide mit Chloramine-T. Tetrahedron, **18**, 75-78 (1962). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(62\)80026-X](https://doi.org/10.1016/0040-4020(62)80026-X)
- Kucsman Á., Kapovits I., Tanács B.: Über den Mechanismus der Sulfilimine-Bildung - II. Die Reaktion von Thioethercarbonsäuren mit Chloramine-T. Tetrahedron, **18**, 79-86 (1962). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(62\)80027-1](https://doi.org/10.1016/0040-4020(62)80027-1)
- Kucsman Á., Kapovits I.: Über die Herstellung von symmetrischen Thiodibenzoensäuren. Acta Chim. Sci. Hung., **34**, 71-74 (1962).
- Kucsman Á., Kremmer T.: Kettenverlängerung der Thioäthercarbonsäuren mit Hilfe der Arndt-Eister-Reaktion. Acta Chim. Sci. Hung., **34**, 75-78 (1962). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(62\)80026-X](https://doi.org/10.1016/0040-4020(62)80026-X)
- Kapovits I., Kucsman Á.: Über die Synthese des 1,4-Dibrom-butan- und des 1,5-Dibrom-pentan-2-carbonsäure-äthylesters. Acta Chim. Sci. Hung., **34**, 79-86 (1962).
- Kucsman Á., Kapovits I., Tanács B., Nemes A.: Herstellung der Tetrahydrothiopyran-2- und -3-carbonsäure. Beitrag zur Synthese von Thioäthercarbonsäuren. Acta Chim. Sci. Hung., **34**, 87-91 (1962).
- Kucsman Á., Kapovits I.: Über die Raumstruktur der Sulfilimine. Ann. Univ. Sci. Budapest, Rolando Eötvös nom., Sect. Chim. **6**, 161-170 (1964).
- Kucsman Á., Kapovits I., Ruff F.: On the infrared absorption of N-acyl sulphilimines. Acta Chim. Sci. Hung., **40**, 75-77 (1964).
- Kucsman Á., Ruff F., Kapovits I.: Bindungssystem der N-Acyl-sulfilimine - I. IR-spektroskopische Untersuchung der N-Sulfonyl-sulfilimine. Tetrahedron, **22**, 1575-1585 (1966). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(66\)80148-5](https://doi.org/10.1016/0040-4020(66)80148-5)
- Kucsman Á., Ruff F., Kapovits I., Fischer J.G.: Bindungssystem der N-Acyl-sulfilimine - II. IR-spektroskopische Untersuchung der N-Dihalogenacetyl-sulfilimine. Tetrahedron, **22**, 1843-1849 (1966). [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)82258-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)82258-4)
- Kucsman Á., Ruff F., Kapovits I.: Bindungssystem der N-Acyl-sulfilimine - III. UV-spektroskopische Untersuchung der N-Acyl-sulfilimine. Acta Chim. Sci. Hung., **50**, 325-337 (1966).
- Vajda, M., Ruff, F.: The polarography of sulphilimines - I. The reduction of simple S,S-dialkyl-toluene-sulphonyl-sulfilimines. In: Polarography 1964, Vol. 2. pp. 759-760. MacMillan, London. 1966.
- Kálmán, A.: Crystal and molecular structure of S,S-dimethyl-N-methylsulphonylsulfilimine, (CH₃)₂SNSO₂CH₃. Acta Crystallogr., **22**, 501-507 (1967). <https://doi.org/10.1107/S0365110X67001057>
- Kucsman Á., Kálmán, A., Kapovits I.: The bond system of N-acyl sulfilimines - IV. The delocalized S^{IV}NS^{VI}d bond system and conformation of N-sulfonyl sulfilimines. Acta Chim. Sci. Hung., **53**, 97-104 (1967).
- Kucsman Á., Kapovits I., Ruff F.: Bindungssystem der N-Acyl-sulfilimine - V. IR-spektroskopische Untersuchung der N-p-nitrophenylsulfonyl-sulfilimine. Acta Chim. Sci. Hung., **54**, 153-160 (1967).
- Kucsman Á., Ruff F., Sólyom, Szirtes, T.: Bindungssystem der N-Acyl-sulfilimine - VI. Konjugativer Effect der S-Methyl-N-p-tolyl-sulfonyl-sulfilimengruppe. Acta Chim. Sci. Hung., **57**, 205-212 (1968).
- Ruff F., Kucsman Á., Schuster, I., Kapovits I., Bindungssystem der N-Acyl-sulfilimine - VII. NMR-spektroskopische Untersuchung der N-Acyl-sulfilimine. Acta Chim. Sci. Hung., **58**, 85-91 (1968).
- Ruff F., Kucsman Á.: Über den Mechanismus der Sulfilimine-Bildung - III. Kinetische Untersuchung der Reaktion einiger Methyl-aryl-sulfide mit Chloramin-T. Acta Chim. Sci. Hung., **62**, 437-443 (1969).
- Ruff F., Kucsman Á.: Über den Mechanismus der Sulfilimine-Bildung - IV. Kinetische Untersuchung der Reaktion einiger Methyl-aryl-sulfide mit Chloramin-T: pH-Abhängigkeit und Substituenteneffect Acta Chim. Sci. Hung., **65**, 107-113 (1970).
- Tanács, B., Kucsman Á.: Bindungssystem der N-Acyl-sulfilimine - VIII. Herstellung von ¹⁵N-Acyl-sulfiliminen. Acta Chim. Sci. Hung., **65**, 369-373 (1970).
- Mezey P.: The bond system of N-acyl sulfilimines - X. -electron structure of N-dichloroacetyl sulfilimines. Acta Chim. Sci. Hung., **65**, 389-395 (1970).
- Kálmán, A., Duffin, B., Kucsman Á.: Crystal and molecular structure of S,S-diphenyl-N-p-tolylsulfonyl-sulfilimine. (The bond system of N-acylsulfilimines - XI). Acta Crystallogr., Sect. B, **27**, 586-594 (1971).
- Kapovits, I., Kálmán, A.: Formation and structure of a four-coordinate organosulfur(IV) compound. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 649-651 (1971). <https://doi.org/10.1107/S0567740871002607>
- Kapovits, I., Kálmán, A.: Formation and structure of a four-coordinate organosulfur(IV) compound. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 649-651 (1971). <https://doi.org/10.1039/C2971000649B>
- Kálmán, A., Sasvári, K., Kucsman Á.: Crystal and molecular structure of S,S-diethyl-N-dichloroacetyl sulphilimine. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1447-1448 (1971). <https://doi.org/10.1039/C29710001447>
- Mezey, P., Kucsman, Á.: Rotation about a sulphur(IV)-nitrogen double bond. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1448-1449 (1971). <https://doi.org/10.1039/C29710001448>

27. Kapovits, I., Ruff, F., Kucsman Á.: Acid catalysed hydrolysis of the S(IV)N bond in N-sulphonyl sulphilimines - I. Mechanism and substituent effect. *Tetrahedron*, **28**, 4405-4412 (1972). [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)88963-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)88963-8)
28. Kapovits, I., Ruff, F., Kucsman Á.: Basicity of S(IV)N(sp²)S(VI) group in N-sulphonyl sulphilimines. *Tetrahedron*, **28**, 4413-4417 (1972). [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)88964-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)88964-X)
29. Mezey, P. Kucsman, Á.: Rotation-independent conjugation between a sulphur(IV)-nitrogen double bond and a sulphonyl group. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **68**, 2060-2063 (1972). <https://doi.org/10.1039/f29726802060>
30. Kálmán, A., Sasvári, K.: S-Propyl-S-phenyl-N-tolylsulphonyl-sulphilimine, C₁₆H₁₉NO₂S₂. *Cryst. Struct. Commun.*, **1**, 243-246 (1972).
31. Kálmán, A., Sasvári, K., Kapovits, I.: Structure of bis-(2-carboxyphenyl)sulphur-dihydroxy-dilactone. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29**, 355-357 (1973). 32. Kálmán, A., Sasvári, K., Kucsman, Á.: The crystal and molecular structure of S,S-dimethyl-N-trichloroacetyl sulphilimine, C₄H₆ONSCl₃. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29**, 1241-1244 (1973). <https://doi.org/10.1107/S0567740873002475>
32. Kálmán, A., Sasvári, K., Kucsman, Á.: The crystal and molecular structure of S,S-dimethyl-N-trichloroacetyl sulphilimine, C₄H₆ONSCl₃. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29**, 1241-1244 (1973). <https://doi.org/10.1107/S0567740873004310>
33. Liao, Chi-Sheng, Chambers, J.Q., Kapovits, I., Rábai, J.: Electrochemistry of four-co-ordinated quadrivalent organosulphur(IV) compounds. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 149-150 (1974). <https://doi.org/10.1039/c39740000149>
34. Mezey, P., Kucsman, Á., Theodorakopoulos, G., Csizmadia, I.G.: Theoretical conformation analysis of a simple sulphilimine model. *Theor. Chim. Acta*, **38**, 115-119 (1975). <https://doi.org/10.1007/BF00581468>
35. Ruff, F., Kucsman, Á.: Mechanism of the reaction of sulphides with N-chloroarenesulphonamides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 509-519 (1975). <https://doi.org/10.1039/p29750000509>
36. Kucsman, Á., Ruff, F., Tanács, B.: IR spectroscopic studies of ¹⁵N-acyl sulphilimines (The bond system of N-acyl sulphilimines - IX). *Int. J. Sulfur Chem.*, **8**, 505-510 (1974).
37. Kapovits, I., Ruff, F., Gulyás, J., Kucsman Á.: Acid-catalysed hydrolysis of N-sulphonyl sulphilimines - II. *Tetrahedron*, **32**, 1811-1818 (1976). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(76\)85179-4](https://doi.org/10.1016/0040-4020(76)85179-4)
38. Ruff, F., Komoto, K., Furukawa, N., Oae, S.: Steric effect in the reaction of alkyl-phenyl and dialkyl-sulphides with chloramine-T. *Tetrahedron*, **32**, 2763-2767 (1976). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(76\)80120-2](https://doi.org/10.1016/0040-4020(76)80120-2)
39. Theodorakopoulos, G., Csizmadia, I.G., Robb, M.A., Kucsman, Á., Kapovits, I.: Experimental (ESCA) and theoretical (SCF-MO) determination of the oxidation state of sulphur in bis-(2-carboxyphenyl) sulphur dihydroxi dilactone. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **73**, 293-297 (1977). <https://doi.org/10.1039/F29777300293>
40. Ósápay, K., Mezey, P., Kucsman, Á.: Theoretical conformational analysis of sulphilimines of the S-aryl type. In: *Progress in Theoretical Chemistry*, Vol. 2. Application of MO Theory in Organic Chemistry, (I.G. Csizmadia), Amsterdam, Elsevier, 1977, pp. 34-46.
41. Kucsman, Á., Kapovits, I.: Structure, stereochemistry and mechanism of formation of sulfilimines. *Phosphorus Sulfur*, **3**, 9-18 (1977). <https://doi.org/10.1080/03086647708070724>
42. Ruff, F., Kapovits, I., Rábai, J., Kucsman Á.: Neighbouring group participation in the reaction of sulphides with chloramine-T. *Tetrahedron*, **34**, 2767-2773 (1978). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(78\)88417-8](https://doi.org/10.1016/0040-4020(78)88417-8)
43. Huszthy, P., Kapovits, I., Kucsman Á., Radics, L.: Synthesis of optically active spiro-sulfuranes. *Tetrahedron Letters*, 1853-1856 (1978). [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)94689-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)94689-1)
44. Bihari, M., Tamás, J., Kapovits, I., Rábai, J.: Ortho-effect in the electron impact fragmentation of some diarylsulphides, -sulphoxides, and -sulphones. In: *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. 7B. (Proceedings of the International Mass Spectrometry Conference, Firenze, 1976. N.R. Day, London.) 1978, 1362-1370.
45. Náray-Szabó, G., Kucsman, Á.: Localized molecular-orbital representation of the bonding in N-sulphinosulphimides. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 891-894 (1979). <https://doi.org/10.1039/DT9790000891>
46. Kapovits, I., Rábai, J., Ruff, F., Kucsman Á.: Diaryldiacloxyspirosulfuranes - I. Synthesis from sulfides with halogenating agents. *Tetrahedron*, **35**, 1869-1874 (1979). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(79\)80012-5](https://doi.org/10.1016/0040-4020(79)80012-5)
47. Kapovits, I., Rábai, J., Ruff, F., Kucsman Á., Tanács, B.: Diaryldiacloxyspirosulfuranes - II. Synthesis from sulphoxides and hydrolysis. *Tetrahedron*, **35**, 1875-1881 (1979). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(79\)80013-7](https://doi.org/10.1016/0040-4020(79)80013-7)
48. Schultz, G., Serke, I., Kapovits, I.: Molecular structure of o-phenylene sulphite, an electron diffraction study. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **75**, 1612-1619 (1979). <https://doi.org/10.1039/f29797501612>
49. Ruff, F., Szabó, G., Vajda, J., Kövesdi, I., Kucsman Á.: Stereochemistry of sulphilimine and sulphoxide formations in reactions of sulphides with chlorinating agents and nucleophiles. *Tetrahedron*, **36**, 1631-1641 (1980). [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)83133-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)83133-1)
50. Kálmán, A., Párkányi, L., Kucsman, Á.: A reinvestigation of the structure of S,S-dimethyl-N-methylsulphonyl-sulphilimine. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, 1440-1443 (1980). <https://doi.org/10.1107/S0567740880006231>
51. Szókán, G., Ruff, F., Kucsman, Á.: High-performance liquid chromatography of diastereomeric sulphoxides and sulphilimines. *J. Chromatogr.*, **198**, 207-211 (1980). [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)80112-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)80112-0)
52. Theodorakopoulos, G., Kucsman, Á., Kapovits, I., Náray-Szabó, G., Csizmadia, I.G.: Minimal basis study of inner shell ionization potentials for molecules containing sulphur: S,S-diphenyl-N-p-tolylsulphonyl-sulphilimine. *J. Computation. Chem.*, **2**, 212-217 (1981). <https://doi.org/10.1002/jcc.540020212>
53. Kövesdi, I.: A new static NMR method for the determination of magnetic susceptibilities. *J. Magn. Res.*, **43**, 1-7 (1981). [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(81\)90074-3](https://doi.org/10.1016/0022-2364(81)90074-3)
54. Kálmán, A., Koritsánszky, T., Kapovits, I., Kucsman, Á.: A reinvestigation of the structure of N-dichloroacetyl-S,S-ethylsulphilimine. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38**, 1843-1845 (1982). <https://doi.org/10.1107/S0567740882007390>
55. Ruff, F., Kucsman, Á.: Mechanism of the reaction of dialkyl sulphides with bromamine T in alkaline medium. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1075-1079 (1982). <https://doi.org/10.1039/p29820001075>
56. Schultz, G., Hargittai, I., Kapovits, I., Kucsman, Á.: Molecular structure of 2-nitrobenzenesulphenyl chloride. An electron-diffraction study. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **80**, 1273-1279 (1984). <https://doi.org/10.1039/f29848001273>
57. Kucsman, Á., Kapovits, I., Párkányi, L., Argay, Gy., Kálmán, A.: Intramolecular sulphur(II)-oxygen interaction in sulphides and disulphides with 2-methoxycarbonylphenyl and 2-nitrophenyl groups: an X-ray study. *J. Mol. Struct.*, **125**, 331-347 (1984). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(84\)85031-0](https://doi.org/10.1016/0022-2860(84)85031-0)
58. Kucsman, Á., Kapovits, I., Kövesdi, I., Kálmán, A., Párkányi, L.: Intramolecular sulphur(IV)-oxygen interaction in sulphoxides and sulphilimines with 2-methoxycarbonyl-phenyl and 2-nitrophenyl groups: an X-ray study. *J. Mol. Struct.*, **127**, 135-148 (1985). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(85\)80158-7](https://doi.org/10.1016/0022-2860(85)80158-7)

59. Ruff, F., Kucsman, Á.: Mechanism of the oxidation of sulphides with sodium periodate. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 683-687 (1985).
<https://doi.org/10.1039/p29850000683>
60. Ángyán, J., Kucsman, Á., Poirier, R.A., Csizmadia, I.G.: Intramolecular sulphur-oxygen interaction: an ab initio conformational study of (Z)-3-fluorothio-2-propenal. *J. Mol. Struct.*, **123**, 189-201 (1985).
[https://doi.org/10.1016/0166-1280\(85\)80163-9](https://doi.org/10.1016/0166-1280(85)80163-9)
61. Kucsman, Á., Kapovits, I.: Nonbonded sulfur-oxygen interaction in organic sulfur compounds. In: *Organic Sulfur Chemistry: Theoretical and Experimental Advances* (F. Bernardi, I.G. Csizmadia, A. Mangini), Amsterdam, Elsevier, 1985, Ch.4, pp. 191-245.
<https://doi.org/10.1002/chin.198552342>
62. Kucsman, Á., Kapovits, I., Párkányi, L., Kálmán, A.: Conformation of diaryl sulphides with intramolecular sulphur(II)-oxygen interaction: an X-ray study of methyl 2-(4-nitrophenylthio)-benzoate and 2-diazoacetyl-4'-nitrodiphenyl sulphides. *J. Mol. Struct.*, **140**, 141-150 (1986). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(86\)80156-9](https://doi.org/10.1016/0022-2860(86)80156-9)
63. Jalsovszky, I., Ruff, F., Kajtár-Peredy, M., Kövesdi, I., Kucsman, Á.: Stereoselective synthesis of cis and trans N-tosyl sulphilimines and sulfoxides from 2-alkylthianes and 2-alkylthiolanes. Assignments of configurations and preferred conformations. *Tetrahedron*, **42**, 5649-5656 (1986).
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)88170-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)88170-9)
64. Jalsovszky, I., Szókán, Gy., Ruff, F., Kucsman, Á.: High-performance liquid chromatography of cyclic sulphilimine and sulfoxide diastereoisomers. *J. Chromatogr.* **389**, 439-443 (1987).
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)94456-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)94456-5)
65. Jalsovszky, I., Kucsman, Á., Ruff, F., Koritsánszky, T., Argay, Gy., Kálmán, A.: Conformational analysis of thiane-1-imides: an X-ray study of thiane-1-tosylimide and diastereoisomeric 2-alkyl- and 4-phenylthiane-1-tosylimides. *J. Mol. Struct.*, **156**, 165-192 (1987).
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(87\)87023-0](https://doi.org/10.1016/0022-2860(87)87023-0)
66. Jalsovszky, I., Kucsman, Á., Ruff, F., Argay, Gy., Koritsánszky, T., Kálmán, A.: Conformational analysis of thiolane-1-imides: an X-ray study of thiolane-1-tosylimide and diastereoisomeric 2-alkylthiolane-1-(arylsulphonyl)-imides. *J. Mol. Struct.*, **156**, 193-212 (1987).
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(87\)87024-2](https://doi.org/10.1016/0022-2860(87)87024-2)
67. Ángyán, J., Poirier, R.A., Kucsman, Á., Csizmadia, I.G.: Bonding between nonbonded sulfur oxygen atoms in selected organic molecules. (A quantum chemical study). *J. Amer. Chem. Soc.*, **109**, 2237-2245 (1987).
<https://doi.org/10.1021/ja00242a001>
68. Ángyán, J., Daudel, R., Kucsman, Á., Csizmadia, I.G.: Surface modification by substitution, changing topology of conformational potential energy surfaces. *Chem. Phys. Letters*, **136**, 1-8 (1987).
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(87\)87287-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(87)87287-1)
69. Schultz, Gy., Hargittai, I., Kapovits, I., Kucsman, Á.: Molecular structure of methyl-2-nitrophenyl sulphide. An electron-diffraction study. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **83**, 2113-2123 (1987).
<https://doi.org/10.1039/f29878302113>
70. Ruff, F., Kucsman, Á.: Electronic effect, steric hindrance and anchimeric assistance in the oxidation of sulphides. Neighbouring-group participation through sulphur-oxygen non-bonded interaction. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1123-1128 (1988). <https://doi.org/10.1039/P29880001123>
71. Ángyán, J., Bonelle, C., Daudel, R., Kucsman, Á., Csizmadia, I.G.: The use of theoretical indices for the characterization of S-O linkage multiplicity. *J. Mol. Struct., Theochem*, **165**, 273-287 (1988).
[https://doi.org/10.1016/0166-1280\(88\)87025-8](https://doi.org/10.1016/0166-1280(88)87025-8)
72. Schultz, Gy., Kucsman, Á., Hargittai, I.: The molecular structure of thiane from electron diffraction. *Acta Chem. Scand.*, **A 42**, 332-337 (1988).
<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.42a-0332>
73. Ángyán, J., Daudel, R., Kucsman, Á., Csizmadia, I.G.: Intramolecular sulfur-oxygen interaction in sulfonium compounds and sulfoxides. *J. Mol. Struct., Theochem*, **186**, 53-60 (1989).
[https://doi.org/10.1016/0166-1280\(89\)87038-1](https://doi.org/10.1016/0166-1280(89)87038-1)
74. Forgács, Gy., Schultz, Gy., Hargittai, I., Jalsovszky, I., Kucsman, Á.: Molecular structure of tetrahydrothiophene-1-oxide and cis-2-methyltetrahydrothiophene-1-oxide from electron-diffraction. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **85**, 303-315 (1989). <https://doi.org/10.1039/F29898500303>
75. Kucsman, Á., Kapovits, I., Czugler, M., Párkányi, L., Kálmán, A.: Intramolecular sulphur-oxygen interaction in organosulphur compounds with different sulphur valence state: an X-ray study of methyl 2-nitrobenzenesulphenate, -sulphinate, -sulphonate and 2-nitrobenzenesulphenyl chloride. *J. Mol. Struct.*, **198**, 339-353 (1989).
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(89\)80048-1](https://doi.org/10.1016/0022-2860(89)80048-1)
76. Párkányi, L., Kálmán, A., Kucsman, Á., Kapovits, I.: Intramolecular sulphur(II)-oxygen interaction in acyl chlorides: an X-ray study of 2,2'-thiodibenzoyl chloride and 2,2'-dithiodibenzoyl chloride. *J. Mol. Struct.*, **198**, 355-364 (1989). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(89\)80049-3](https://doi.org/10.1016/0022-2860(89)80049-3)
77. Rábai, J.: 3-Mercaptopropionic Acid: A new tool in the synthesis of symmetrical diaryl sulfides from unactivated aryl iodides as substitute for anhydrous sodium sulfide. *Synthesis*, 523-525 (1989).
<https://doi.org/10.1055/s-1989-27305>
78. Bencze, Zs., Kucsman, Á., Schultz, Gy., Hargittai, I.: The molecular structure of 1,3,5-trithiane from electron diffraction. *Acta Chem. Scand.*, **43**, 953-956 (1989).
<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.43-0953>
79. Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Fülöp, V., Czugler, M., Kálmán, A.: Cyclic Sulfonium salts with S-O interactions – 1. Molecular structures with five-membered rings. *Struct. Chem.*, **1**, 305-308 (1990).
<https://doi.org/10.1007/BF00674275>
80. Ruff, F., Kucsman, Á.: Neighbouring-group participation in the oxidation of sulphides with hydrogen peroxide. *Gazz. Chim. Ital.*, **120**, 241-246 (1990).
<https://doi.org/10.1002/chin.199042098>
81. Rábai, J., Kapovits, I., Tanács, B., Tamás, J.: Phenyltrimethylammonium tribromide for selective oxidation of sulfides to sulfoxides. A convenient synthesis of sulfanyl-¹⁸O-labelled sulfoxide carboxylic acids. *Synthesis*, 847-849 (1990).
<https://doi.org/10.1055/s-1990-27033>
82. Jalsovszky, I., Ruff, F., Kajtár-Peredy, M., Kucsman, Á.: Stereoselective synthesis of trans-2-alkylthiane-1-oxide. *Synthesis*, 1037-1039 (1990).
<https://doi.org/10.1055/s-1990-27088>
83. Forgács, Gy., Hargittai, I., Jalsovszky, I., Kucsman, Á.: The molecular structure of thiane-1-oxide from electron diffraction. *J. Mol. Struct.*, **243**, 123-130 (1991).
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(91\)87030-L](https://doi.org/10.1016/0022-2860(91)87030-L)
84. Loos, M., Rivail, J.-L., Kucsman, Á., Csizmadia, I.G.: Conformationally induced double degenerate uneven sulfuranes. *J. Mol. Struct., Theochem*, **230**, 143-153 (1991).
[https://doi.org/10.1016/0166-1280\(91\)85176-8](https://doi.org/10.1016/0166-1280(91)85176-8)
85. Szabó, D., Kapovits, I.: Syntheses of some spiro-sulfurane precursor sulfides. *Sulfur Letters*, **13**, 37-44 (1991).
86. Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Czugler, M., Fülöp, V., Kálmán, A.: Cyclic Sulfonium salts with S-O interactions – 2. Molecular structures with six-membered rings. *Struct. Chem.*, **2**, 529-535 (1991).
<https://doi.org/10.1007/BF00672886>

87. Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Czugler, M., Argay, Gy., Kálmán, A.: Hydrogen-bonded molecular complexes of cyclic carboxyaryl sulfonium salts with chlorides: Synthesis and molecular structures. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 571-573 (1992). <https://doi.org/10.1039/C39920000571>
88. Rábai, J.: Salting out selective extraction. A novel method for the optical resolution of chiral sulfanylcarboxylic acids and its application for convenient determination of opurity. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1631-1633 (1992). <https://doi.org/10.1002/anie.199216311>
89. Kapovits, I., Rábai, J., Szabó, D., Czákó, K., Kucsman, Á., Argay Gy., Fülöp, V., Kálmán, A., Koritsánszky, T., Párkányi, L.: Diaryldiacyloxyspirosulfuranes. Part 3. Sulfuranes with five-, six- and seven-membered spirorings: Syntheses and molecular structures. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 847-853 (1993). <https://doi.org/10.1039/P29930000847>
90. Vass, E., Ruff, F., Kapovits, I., Rábai, J., Szabó, D.: Diaryldiacyloxyspirosulfuranes. Part 4. A kinetic study on the mechanism of hydrolysis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 855-859 (1993). <https://doi.org/10.1039/P29930000855>
91. Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Huszthy, P., Argay, Gy., Czugler, M., Fülöp, V., Kálmán, A., Koritsánszky, T., Párkányi, L.: Spirosulfuranes with different heteroatoms in axial positions. A comparison of N-S(IV)-O and N-S⁺(IV)•••O= bond systems. *J. Mol. Struct.*, **300**, 23-46 (1993). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(93\)87004-S](https://doi.org/10.1016/0022-2860(93)87004-S)
92. Jalsovszky, I., Ruff, F., Kucsman, Á.: Stereoelectronic effect in equilibration and methoxy exchange of cyclic methoxysulfonium sats. *Tetrahedron*, **49**, 8407-8417 (1993). [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)81923-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)81923-2)
93. Kuti, M., Rábai, J., Kapovits, I.: Novel reactions of spirosulfurane precursor sulfides and sulfoxides. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **85**, 119-127 (1993). <https://doi.org/10.1080/10426509308038190>
94. Loos, M., Rivail, J.-L., Kucsman, Á., Csizmadia, I.G.: Constitutionally symmetric, structurally uneven sulfuranes. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **85**, 441-442 (1993). <https://doi.org/10.1080/10426509308038154>
95. Kálmán, A., Párkányi, L., Szabó, D.: The structure of a spirosulfurane rearrangement product: X-ray study of a ten-membered cyclic acid anhydride. *J. Mol. Struct.*, **317**, 279-285 (1994). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(93\)07888-4](https://doi.org/10.1016/0022-2860(93)07888-4)
96. Kuti, M., Rábai, J., Kapovits, I., Kucsman, Á., Párkányi, L., Argay Gy., Kálmán, A.: Transannular sulfur-nitrogen interaction in 1,5-thiazonine derivatives: an X-ray study. *J. Mol. Struct.*, **318**, 161-169 (1994). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(93\)07890-9](https://doi.org/10.1016/0022-2860(93)07890-9)
97. Kuti, M., Rábai, J., Kapovits, I., Kucsman, Á., Párkányi, L., Argay Gy., Kálmán, A.: Conversion of diaryl sulfoxides to cyclic sulfonium ylide: Dehydration with sigma-bond shift and decarboxylation. *ACH-Models in Chemistry*, **131**, 313-325 (1994).
98. Innes, E.A., Csizmadia, I.G., Rivail, J.-L., Loos, M., Kucsman, Á.: Conformationally induced and conjugatively amplified doubly degenerate uneven sulfuranes. *Can. J. Chem.*, **72**, 2153-2158 (1994). <https://doi.org/10.1139/v94-273>
99. Csonka, G.I., Loos, M., Kucsman, Á., Csizmadia, I.G.: Ab initio geometry optimization of the Cl-S(H)OH-Cl uneven sulfurane with the inclusion of electron correlation. *J. Mol. Struct., Theochem*, **315**, 29-33 (1994). [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(94\)03759-E](https://doi.org/10.1016/0166-1280(94)03759-E)
100. Csonka, G.I., Loos, M., Kucsman, Á., Csizmadia, I.G.: Ab initio study of the energy hypersurface of uneven sulfuranes. Dissociation of HCl from Cl-SH(OH)-Cl. *Chem. Phys. Letters*, **230**, 203-208 (1994). [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)01155-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)01155-9)
101. Rábai, J., Kapovits, I., Argay Gy., Koritsánszky, T., Kálmán, A.: Diaryl(acyloxy)sulfonylaminospiro-⁴-sulfanes. Synthesis, molecular structure and rearrangement. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1069-1070 (1995). <https://doi.org/10.1039/C39950001069>
102. Jalsovszky, I., Farkas, Ö., Rábai, J., Kucsman, Á.: The extent of transannular sulfur-nitrogen interaction in stereoisomeric 1,5-thiazocine derivatives: A semiempirical MO study. *J. Mol. Struct., Theochem*, **365**, 93-102 (1996). [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(96\)04482-X](https://doi.org/10.1016/0166-1280(96)04482-X)
103. Kuti, M., Rábai, J., Kapovits, I., Jalsovszky, I., Argay, Gy., Párkányi, L.: Transannular sulfur-nitrogen interaction in thiazocine derivatives: an X-ray study. *J. Mol. Struct.* **382**, 1-11 (1996). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(96\)09237-X](https://doi.org/10.1016/0022-2860(96)09237-X)
104. Rábai, J., Kapovits, I., Jalsovszky, I., Argay, Gy., Fülöp, V., Kálmán, A., Koritsánszky, T.: Molecular structure of cyclic sulfilimines without and with intramolecular sulfur-oxygen interaction: an X-ray study. *J. Mol. Struct.* **382**, 13-21 (1996). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(96\)09248-4](https://doi.org/10.1016/0022-2860(96)09248-4)
105. Szabó, D., Kapovits, I., Argay, Gy., Czugler, M., Kálmán, A., Koritsánszky, T.: Spiro-⁴-sulfanes with O-ligands of different electronegativity in axial positions. A comparison of CH₂O-S(IV)-OCO and CH₂O-S⁺(IV)•••O=C bond systems. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1045-1053 (1997). <https://doi.org/10.1039/a604157d>
106. Jalsovszky, I., Farkas, Ö., Kucsman, Á.: Transannular sulfur-nitrogen interactions in stereoisomeric 1,5-thiazocine derivatives: An ab initio MO study. *J. Mol. Struct., Theochem*, **418**, 155-163 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(97\)00170-X](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(97)00170-X)
107. Szabó, D., Kuti, M., Kapovits, I., Rábai, J., Kucsman, Á., Argay, Gy., Czugler, M., Kálmán, A., Párkányi, L.: Spiro-⁴-sulfanes with intramolecular sulfur-oxygen interactions: synthesis and molecular structures. *J. Mol. Struct.* **415**, 1-16 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(97\)00098-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00098-7)
108. Vass, E., Ruff, F., Kapovits, I., Szabó, D., Kucsman, Á.: Spiro-⁴-sulfanes with N-S(IV)-O axial bond system. A kinetic study on the mechanism of hydrolysis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2061-2068 (1997). <https://doi.org/10.1039/a701002h>
109. Szabó, D., Szendeffy, Sz., Kapovits, I., Kucsman, Á., Argay, Gy., Kálmán, A., Párkányi, L.: Resolution and absolute configuration of enantiomeric spiro-⁴-sulfane-precursor diaryl sulfoxides. *Tetrahedron: Asymmetry*, **8**, 2403-2410 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(97\)00244-9](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(97)00244-9)
110. Szabó, D., Szendeffy, Sz., Kapovits, I., Kucsman, Á., Czugler, M., Kálmán, A., Nagy, P.: Stereospecific synthesis and absolute configuration of optically active diaryl(acyloxy)(alkoxy)spiro-⁴-sulfanes. *Tetrahedron: Asymmetry*, **8**, 2411-24 20 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(97\)00245-0](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(97)00245-0)
111. Kapovits, I., Rábai, J., Szabó, D., Kuti, M.: Rearrangements in spiro-⁴-sulfane chemistry. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **120-121**, 435-436 (1997). <https://doi.org/10.1080/10426509708545585>
112. Szabó, D., Ádám, T., Kapovits, I.: Syntheses of cyclic diaryl(acylamino)sulfonium salts and diarylbis(acylamino)spiro-⁴-sulfanes. *Sulfur Letters*, **21**, 21-34 (1997).
113. Ádám, T., Ruff, F., Kapovits, I., Szabó, D., Kucsman, Á.: Diarylbis(acylamino)spiro-⁴-sulfanes and cyclic acylaminosulfonium salts: A kinetic study of equilibrium and hydrolysis reactions. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1269-1275 (1998). <https://doi.org/10.1039/a705660e>
114. Szendeffy, Sz., Szarvas, Sz., Szabó, D., Kapovits, I., Hollósi, M.: Chiroptical properties of diaryl-spiro-⁴-sulfanes: An exciton chirality model. *Enantiomer*, **3**, 323-329 (1998).
115. Csonka, I.P., Vass, G., Szepes, L., Szabó, D., Kapovits, I.: He(I)/He(II) ultraviolet photoelectron spectroscopic studies on organosulfur compounds with emphasis on the sulfur-oxygen interaction. *J. Mol. Struct.* **455**, 141-159 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(98\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(98)00119-5)

116. Szókán, Gy., Szarvas, Sz., Mayer, Zs., Hollósi, M., Szabó, D., Kapovits, I.: On-line CD detection in chiral separation of spiro-⁴-sulfanes. *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.* **22**, 993-1007 (1999). <https://doi.org/10.1081/JLC-100101713>
117. Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Nagy, P., Argay, Gy., Kálmán, A.: Hypervalent S–Cl bonding cyclic acylaminochloro-⁴-sulfanes: a comparison of N–S–Cl, N–S⁺ClO₄[−] and N–S⁺•••O=C bond system. *J. Mol. Struct.* **476**, 157-171 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(98\)00543-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)00543-2)
118. Szabó, D., Varga, J., Csámpai, A., Kapovits, I.: Optically active cyclic diaryl(alkoxy)sulfonium salts with intramolecular S•••O interaction: synthesis, absolute configuration and stereoselective hydrolysis. *Tetrahedron: Asymmetry*, **11**, 1303-1312 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(00\)00064-1](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(00)00064-1)
119. Varga, J., Szabó, D., Hollósi, M.: Exciton coupling in the CD spectra of chiral spiro-⁴-sulfanes and related sulfonium salts. *Enantiomer*, **5**, 513-520 (2000).
120. Nagy, P., Csámpai, A., Szabó, D., Varga, J., Harmat, V., Ruff, F., Kucsman, Á.: Structure and mechanism of hydrolysis of diaryl(acylamino)(chloro)-⁴-sulfanes and diaryl(acylamino)sulfonium salts. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 339-349 (2001). <https://doi.org/10.1039/b008156f>
121. Varga, J., Szabó, D., Sár, P.C., Kapovits, I.: Stereospecific synthesis and hydrolysis of optically active diaryl(acylamino)-(acyloxy)spiro-⁴-sulfanes and related cyclic diaryl(acylamino)sulfonium salts. *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**, 745-753 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(01\)00113-6](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(01)00113-6)
122. Szabó, D., Ruff, F., Kucsman, Á.: 1,2-Oxathiole, 1,2-oxathiin, 1,2-thiazole and 1,2-thiazine derivatives with hypervalent bonds and close contacts. *Targets in Heterocyclic Systems*, Vol. V. 199-233 (2001).
123. Nagy, P., Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Argay, Gy., Kálmán, A.: Intramolecular S•••S and S•••O close contacts in 1,8-bis(phenylsulfanyl)naphthalene derivatives of different sulfur valence state: an X-ray study. *J. Mol. Struct.* **606**, 61-76 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00821-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00821-3)
124. Varga, J., Rábai, J., Ruff, F., Kucsman, Á., Vass, E., Hollósi, M., Szabó, D.: Synthesis and hydrolysis of optically active naphthyl-phenyl bis(acyloxy)spiro-⁴-sulfanes: absolute configurations of spiro-⁴-sulfanes, related sulfonium salts and naphthyl phenyl sulfoxides determined by CD spectroscopy using exciton chirality and empirical rules. *Tetrahedron: Asymmetry*, **14**, 3745-3753 (2003). <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2003.09.011>
125. Ruff, F., Fábán, A., Farkas, Ö., Kucsman, Á.: Mechanism for the Oxidation Sulfides and Sulfoxides with Periodates: Reactivity of the Oxidizing Species. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2102-2111. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200801180>
126. Ruff, F., Jalsovszky, I., Szabó, D., Rábai, J., Kucsman, Á.: Mechanism for the reactions of sulfides and sulfoxides with hypochlorites: racemization and oxygen exchange of oxysulfonium salts and sulfoxides. *J. Phys. Org. Chem.* **25**, 1086-1096 (2012). <https://doi.org/10.1002/poc.2941>

A közleményben idézett további cikkek.

127. Martin, J.C., Arhart, J.J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 2339. <https://doi.org/10.1021/ja00738a053>
128. Hayes, R.A., Martin, J.C.: In *Organic Sulfur Chemistry: Theoretical and Experimental Advances*; Elsevier: Amsterdam 1985, Ch. 4. 408-483.
129. Martin, J.C., Balthazor, T.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 152. <https://doi.org/10.1021/ja00443a029>
130. Allenmark, S., Claeson, S.: *Tetrahedron: Asymmetry*, **1996**, *4*, 2329; [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(00\)80095-6](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(00)80095-6) Allenmark, S., Claeson, *Enantiomers*, **1996**, *1*, 423. [https://doi.org/10.1016/S0165-7836\(96\)00503-6](https://doi.org/10.1016/S0165-7836(96)00503-6)
131. Mayer, I.: *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *110*, 440.; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)85461-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)85461-5) *Int. J. Quantum Chem.*, **1984**, *26*, 151. <https://doi.org/10.1002/qua.560260111>

Studies on Sulfur Chemistry in the Institute of Organic Chemistry, Eötvös Loránd University, with the leadership of Professor Árpád Kucsman: 1953-2012

Árpád Kucsman (born in 1927) got his master (1949) and PhD degree (1959) on the Eötvös Loránd University, became full professor of chemistry (1972), and was leader of the Institute of Organic Chemistry from 1972 till 1993. After his retire (1997) he continued his work with undiminished energy on organic sulfur chemistry problems till his death (2012).

Investigations of the research group on sulfur chemistry comprise the syntheses, the determination of the structure and bond system, and the study of the mechanism of formation and transformation of a large scale of sulfur compounds. To achieve the results the suitable methods of spectroscopy, X-ray and electron diffraction, chromatography, MO calculations were applied and the principles of stereochemistry, theoretical organic chemistry, reaction kinetics and quantum chemistry were used. The topics of the chapters are listed as follows.

1. Structure of sulfilimines, character of the sulfur-nitrogen bond (UV, IR, NMR, X-ray studies, MO calculations).
2. Mechanism of the formation of sulfilimines and sulfoxides from sulfides and N-halogen agents, neighboring group participation of the carboxyl group (kinetic studies, HPLC analysis, polarography, asymmetric induction).

3. Stereoselective syntheses and structure of cyclic sulfilimines and sulfoxides (HPLC analysis, X-ray studies, asymmetric induction).
4. Nucleophilic substitution on sulfonium center, acid catalyzed hydrolysis of sulfilimines (kinetic studies, polarography, principles of reactions in strong acids).
5. Mechanism of oxidation of sulfides to sulfoxides (kinetic studies, neighboring group participation, MO calculations).
6. Trigonal bipyramidal structure of ⁴-sulfanes.
7. Syntheses of stable and optically active spiro-⁴-sulfanes and sulfonium salts with five and six member rings.
8. Structure of spiro-⁴-sulfanes and analogous sulfonium salts (X-ray and CD studies).
9. Mechanism of hydrolyses of spiro-⁴-sulfanes and analogous sulfonium salts (kinetic studies).
10. Sulfur-oxygen interaction (X-ray studies, electron diffraction, MO calculations).

The team of Professor Árpád Kucsman published 126 scientific papers and had several oral presentations and posters on international meetings.