

# Obsah

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Obsah                                                                                               | 4  |
| 5. Organické deriváty síry                                                                          | 8  |
| 5.1. Typy sirných sloučenin a jejich rozdělení podle anorganických sloučenin od nichž jsou odvozeny | 8  |
| 5.1.1. Sloučeniny neobsahující vazbu S-S                                                            | 8  |
| 5.1.2. Sloučeniny obsahující vazbu -S-S-                                                            | 9  |
| 5.2. Přehled nejčastěji používaných syntetických metod vedoucích k sirným sloučeninám               | 10 |
| 5.2.1. Nukleofilní substituce                                                                       | 10 |
| 5.2.1.1. Alkylační reakce                                                                           | 10 |
| 5.2.1.1.1. Za použití alkylhalogenidů nebo dialkylsulfátů                                           | 10 |
| 5.2.1.1.2. Thioly $S_N$ alkoholického hydroxylu                                                     | 12 |
| 5.2.1.2. Sirné sloučeniny aromatickou nukleofilní substitucí                                        | 12 |
| 5.2.1.2.1. $S_N2$ u neaktivovaných systémů                                                          | 12 |
| 5.2.1.2.2. $S_N2$ u aktivovaných aromatických sloučenin                                             | 12 |
| 5.2.1.2.3. $S_N1$ vedoucí k aromatickým sirným sloučeninám                                          | 13 |
| 5.2.1.2.4. $S_N1$ za katalýzy Cu                                                                    | 13 |
| 5.2.2. Elektrofílní substituce                                                                      | 13 |
| 5.2.2.1. Sulfonace                                                                                  | 13 |
| 5.2.2.1.1. Sulfonace v řadě aromatické                                                              | 13 |
| 5.2.2.1.2. Sulfonace v řadě alifatické a alicyklické                                                | 16 |
| 5.2.2.2. $S_E$ vedoucí k arensulfonovým kyselinám                                                   | 16 |
| 5.2.2.3. $S_E$ vedoucí k diarylsulfidům                                                             | 16 |
| 5.2.2.4. $S_E$ vedoucí k disulfidům                                                                 | 17 |
| 5.2.2.5. $S_E$ vedoucí k aromatickým sulfoxidům                                                     | 17 |
| 5.2.2.6. $S_E$ vedoucí k sulfonům                                                                   | 17 |
| 5.2.3. Sirné sloučeniny radikálovou substitucí                                                      | 17 |
| 5.2.3.1. Sulfochlorace                                                                              | 17 |
| 5.2.3.2. Sulfooxidace                                                                               | 18 |
| 5.2.4. Sirné sloučeniny adičními reakcemi                                                           | 18 |
| 5.2.4.1. Adice na nenasycené uhlovodíky                                                             | 18 |
| 5.2.4.1.1. Adice na alkeny                                                                          | 18 |
| 5.2.4.1.2. Adice na alkyne                                                                          | 20 |
| 5.2.4.1.3. Adice na dieny                                                                           | 20 |
| 5.2.4.2. Adice sirných nukleofilů na násobnou vazbu konjugovanou se skupinou s -M efektem           | 20 |
| 5.2.4.3. Adice sirných nukleofilů na karbonylovou skupinu                                           | 21 |
| 5.2.4.4. Sirné sloučeniny adicí na vazbu S=O                                                        | 22 |
| 5.2.5. Sirné sloučeniny oxidačními reakcemi                                                         | 22 |
| 5.2.5.1. Oxidace thiolů                                                                             | 22 |
| 5.2.5.1.1. Mírná oxidace vedoucí k disulfidům                                                       | 22 |
| 5.2.5.1.2. Silnější oxidace thiolů                                                                  | 23 |
| 5.2.5.2. Oxidace alkylisothiuroniových solí                                                         | 23 |
| 5.2.5.3. Oxidace thiosulfonátů (Bunteových solí)                                                    | 23 |
| 5.2.5.4. Oxidace sulfenových kyselin                                                                | 24 |
| 5.2.5.5. Oxidace sulfinových kyselin                                                                | 24 |
| 5.2.5.6. Oxidace sulfidů                                                                            | 24 |
| 5.2.5.7. Oxidace sulfoxidů                                                                          | 24 |
| 5.2.5.8. Oxidace disulfidů                                                                          | 24 |

|              |                                                                          |    |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.2.6.       | Sírné sloučeniny halogenačními reakcemi                                  | 24 |
| 5.2.6.1.     | Halogenace thiolů                                                        | 24 |
| 5.2.6.2.     | Halogenace disulfidů                                                     | 25 |
| 5.2.6.3.     | Bromace sulfidů                                                          | 25 |
| 5.2.6.4.     | Halogenace sulfinových kyselin                                           | 25 |
| 5.2.7.       | Sírné sloučeniny redukčními metodami                                     | 25 |
| 5.2.7.1.     | Redukce sloučenin s vazbou –S–S–                                         | 25 |
| 5.2.7.2.     | Redukce sírných kyslíkatých sloučenin                                    | 26 |
| 5.2.8.       | Disproporcionační reakce                                                 | 27 |
| 5.2.8.1.     | Sulfenových kyselin                                                      | 27 |
| 5.2.8.2.     | Sulfinových kyselin                                                      | 27 |
| 5.3.         | Příprava a vlastnosti některých důležitých sírných sloučenin             | 28 |
| 5.3.1.       | Thioly                                                                   | 28 |
| 5.3.1.1.     | Syntézy                                                                  | 28 |
| 5.3.1.2.     | Vlastnosti thiolů                                                        | 29 |
| 5.3.1.2.1.   | Fyzikální vlastnosti                                                     | 29 |
| 5.3.1.2.2.   | Chemické vlastnosti                                                      | 29 |
| 5.3.1.3.     | Příklady některých thiolů                                                | 31 |
| 5.3.2.       | Sulfenové kyseliny a jejich deriváty                                     | 34 |
| 5.3.2.1.     | Sulfenové kyseliny                                                       | 34 |
| 5.3.2.2.     | Sulfenylhalogenidy                                                       | 35 |
| 5.3.3.       | Sulfinové kyseliny                                                       | 37 |
| 5.3.3.1.     | Příprava                                                                 | 37 |
| 5.3.3.2.     | Vlastnosti sulfinových kyselin                                           | 40 |
| 5.3.4.       | Sulfonové kyseliny                                                       | 42 |
| 5.3.4.1.     | Příprava                                                                 | 42 |
| 5.3.4.1.1.   | Obecné metody přípravy                                                   | 42 |
| 5.3.4.1.2.   | Metody použitelné pro přípravu alifatických a alicyklických sulfokyselin | 43 |
| 5.3.4.1.3.   | Metody vhodné pro přípravu aromatických sulfokyselin                     | 45 |
| 5.3.4.2.     | Vlastnosti sulfokyselin                                                  | 46 |
| 5.3.4.2.1.   | Fyzikální vlastnosti                                                     | 46 |
| 5.3.4.2.2.   | Chemické vlastnosti                                                      | 46 |
| 5.3.4.3.     | Příklady některých sulfokyselin                                          | 50 |
| 5.3.4.3.1.   | Alifatické sulfokyseliny                                                 | 50 |
| 5.3.4.3.2.   | Aromatické sulfokyseliny                                                 | 52 |
| 5.3.5.       | Funkční deriváty sulfokyselin                                            | 59 |
| 5.3.5.1.     | Sulfonylhalogenidy                                                       | 59 |
| 5.3.5.1.1.   | Příprava                                                                 | 60 |
| 5.3.5.1.2.   | Vlastnosti arensulfonfylhalogenidů                                       | 61 |
| 5.3.5.1.3.   | Příklady některých arensulfonfylhalogenidů                               | 63 |
| 5.3.5.2.     | Anhydridy sulfokyselin                                                   | 63 |
| 5.3.5.2.1.   | Anhydridy za spoluúčasti dvou sulfoskupin                                | 63 |
| 5.3.5.2.2.   | Směsné anhydridy sulfonových a karboxylových kyselin                     | 64 |
| 5.3.5.3.     | Estery arensulfonových kyselin                                           | 65 |
| 5.3.5.4.     | Amidy sulfokyselin (sulfonamidy)                                         | 68 |
| 5.3.5.4.1.   | Příprava                                                                 | 68 |
| 5.3.5.4.2.   | Vlastnosti sulfonamidů                                                   | 69 |
| 5.3.5.4.3.   | Příklady některých sulfonamidů                                           | 71 |
| 5.3.5.4.3.1. | Necyklické sulfonamidy                                                   | 71 |

|              |                                              |     |
|--------------|----------------------------------------------|-----|
| 5.3.5.4.3.2. | Cyklické sulfonamidy                         | 78  |
| 5.3.5.4.3.3. | Cyklické imidy sulfokyselin                  | 79  |
| 5.3.6.       | Sulfidy                                      | 81  |
| 5.3.6.1.     | Příprava                                     | 81  |
| 5.3.6.1.1.   | Alkylační metody                             | 81  |
| 5.3.6.1.2.   | Sulfidy aromatickými $S_N$ reakcemi          | 81  |
| 5.3.6.1.3.   | Sulfidy aromatickými $S_E$ reakcemi          | 82  |
| 5.3.6.1.4.   | Thioethery reakcí thiolů s diazosloučeninami | 83  |
| 5.3.6.1.5.   | Sulfidy adičními reakcemi                    | 83  |
| 5.3.6.1.6.   | Sulfidy redukčními metodami                  | 84  |
| 5.3.6.1.7.   | Tvorba sulfidické vazby                      | 84  |
| 5.3.6.1.8.   | Sulfidy štěpením disulfidů                   | 85  |
| 5.3.6.2.     | Vlastnosti thioetherů                        | 85  |
| 5.3.6.2.1.   | Fyzikální vlastnosti                         | 85  |
| 5.3.6.2.2.   | Chemické vlastnosti                          | 85  |
| 5.3.6.3.     | Příklady některých sulfidů                   | 88  |
| 5.3.6.3.1.   | Necyklické sulfidy                           | 88  |
| 5.3.6.3.2.   | Cyklické sulfidy                             | 91  |
| 5.3.7.       | Sulfoniové soli a hydroxidy                  | 98  |
| 5.3.7.1.     | Příprava                                     | 98  |
| 5.3.7.2.     | Vlastnosti                                   | 99  |
| 5.3.7.3.     | Příklady některých sulfoniových solí         | 101 |
| 5.3.8.       | Sulfoxidy                                    | 103 |
| 5.3.8.1.     | Příprava                                     | 103 |
| 5.3.8.2.     | Vlastnosti                                   | 103 |
| 5.3.8.2.1.   | Fyzikální vlastnosti                         | 103 |
| 5.3.8.2.2.   | Chemické vlastnosti                          | 104 |
| 5.3.8.3.     | Příklady některých sulfoxidů                 | 107 |
| 5.3.8.3.1.   | Necyklické sulfoxidy                         | 107 |
| 5.3.8.3.2.   | Cyklické sulfoxidy                           | 110 |
| 5.3.9.       | Sulfiniminy                                  | 111 |
| 5.3.9.1.     | Příprava                                     | 111 |
| 5.3.9.2.     | Vlastnosti sulfiniminů                       | 111 |
| 5.3.10.      | Sulfony                                      | 112 |
| 5.3.10.1.    | Příprava                                     | 112 |
| 5.3.10.2.    | Vlastnosti sulfony                           | 114 |
| 5.3.10.2.1.  | Fyzikální vlastnosti                         | 114 |
| 5.3.10.2.2.  | Chemické vlastnosti                          | 114 |
| 5.3.10.3.    | Příklady některých sulfony                   | 119 |
| 5.3.10.3.1.  | Necyklické sulfony                           | 119 |
| 5.3.10.3.2.  | Cyklické sulfony                             | 124 |
| 5.3.11.      | Sulfoximinymy                                | 125 |
| 5.3.11.1.    | Příprava                                     | 125 |
| 5.3.11.2.    | Vlastnosti sulfoximinů                       | 126 |
| 5.3.11.3.    | Příklady některých sulfoximinů               | 127 |
| 5.3.12.      | Disulfidy                                    | 128 |
| 5.3.12.1.    | Příprava disulfidů                           | 128 |
| 5.3.12.1.1.  | Příprava symetrických disulfidů              | 128 |
| 5.3.12.1.2.  | Příprava nesymetrických disulfidů            | 131 |
| 5.3.12.2.    | Vlastnosti disulfidů                         | 131 |

|               |                                                                 |     |
|---------------|-----------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3.12.2.1.   | Fyzikální vlastnosti                                            | 131 |
| 5.3.12.2.2.   | Chemické vlastnosti                                             | 131 |
| 5.3.12.3.     | Příklady některých disulfidů                                    | 134 |
| 5.3.12.3.1.   | Necyklické disulfidy                                            | 134 |
| 5.3.12.3.2.   | Cyklické disulfidy                                              | 137 |
| 5.3.13.       | Oxidy disulfidů                                                 | 140 |
| 5.3.13.1.     | Estery thiosulfonových kyselin                                  | 140 |
| 5.3.13.1.1.   | Příprava                                                        | 140 |
| 5.3.13.1.2.   | Vlastnosti                                                      | 141 |
| 5.3.13.2.     | Disulfoxidy                                                     | 142 |
| 5.3.13.3.     | Thiosulfonové kyseliny a jejich estery                          | 142 |
| 5.3.13.3.1.   | Thiosulfonové kyseliny                                          | 143 |
| 5.3.13.3.1.1. | Příprava solí                                                   | 143 |
| 5.3.13.3.1.2. | Vlastnosti                                                      | 144 |
| 5.3.13.3.2.   | Estery thiosulfonových kyselin                                  | 144 |
| 5.3.13.3.2.1. | Příprava                                                        | 144 |
| 5.3.13.3.2.2. | Vlastnosti                                                      | 145 |
| 5.3.13.4.     | S-Substituované kyseliny thiosírové a jejich soli               | 146 |
| 5.3.13.4.1.   | S-Alkylthiosírové kyseliny                                      | 146 |
| 5.3.13.4.2.   | S-Alkylthiosulfáty (Bunteovy soli)                              | 146 |
| 5.3.13.5.     | Disulfony                                                       | 147 |
| 5.3.13.5.1.   | Příprava                                                        | 147 |
| 5.3.13.5.2.   | Vlastnosti                                                      | 148 |
| 5.3.14.       | Sloučeniny obsahující 3 a více vzájemně vázaných atomů síry     | 149 |
| 5.3.14.1.     | Některé deriváty trisulfanu                                     | 149 |
| 5.3.14.1.1.   | Příprava                                                        | 149 |
| 5.3.14.1.2.   | Příklady některých sloučenin                                    | 149 |
| 5.3.14.2.     | Deriváty tetrasulfanu                                           | 149 |
| 5.3.14.2.1.   | Příprava                                                        | 149 |
| 5.3.14.2.2.   | Příklady některých sloučenin                                    | 149 |
| 5.3.14.3.     | Některé další sloučeniny obsahující vazby S-S                   | 150 |
| 5.3.14.3.1.   | Deriváty pentasulfanu                                           | 150 |
| 5.3.14.3.2.   | Cyklické sloučeniny obsahující více vazeb S-S                   | 150 |
| 5.4.          | Literatura                                                      | 151 |
| 5.4.1.        | Předchozí texty této řady, které jsou v tomto přehledu citovány | 151 |
| 5.4.2.        | Literatura doporučená k podrobnějšímu studiu                    | 151 |
| 5.5.          | Rejstřík                                                        | 152 |