

УДК 547.269:547.71

СТРОЕНИЕ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТИИРАНОВ

A. B. Фокин и A. F. Коломиец

Представленный в обзоре материал подтверждает данные ранних исследований о некотором структурном подобии двууглеродного скелета тиiranового цикла с двойной связью алканов.

Систематизированы сведения о синтезах и строении тиiranов, эписульфоокисей и эписульфонов алканов. Проведена классификация методов образования тиiranового цикла. Рассмотрены способы синтеза, основанные на гомолитическом, анионотропном и катионотропном замыкании тиiranовых циклов, а также на превращениях тиiranов, протекающих без раскрытия цикла.

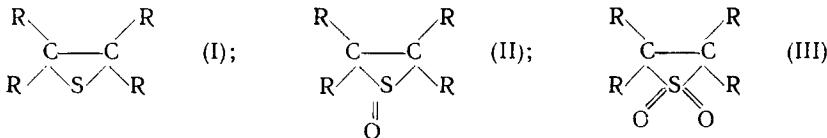
Библиография — 236 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| I. Введение | 306 |
| II. Строение тиiranов | 307 |
| III. Методы синтеза тиiranовых соединений | 309 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Тиiranами (алкиленсульфидами или эпитиоалканами) называют предельные серусодержащие трехчленные гетероциклические соединения строения (I). К этой группе соединений можно отнести также 1-окиси тиiranов (II) и 1,1-диокиси тиiranов (III).



До недавнего времени тиiranы считались лишь теоретически интересным типом соединений, химия которых исследовалась для выяснения природы трехчленных гетероциклических соединений. В последние годы отношение к этим веществам коренным образом изменилось. Накопленные сведения о свойствах и реакционной способности тиiranов внесли существенный вклад в теоретическую органическую химию и показали широкую перспективу их использования в синтезах полимерных веществ, физиологически активных соединений, детергентов, присадок к маслам и т. д.

В настоящее время изучению свойств и методов синтеза тиiranов посвящено более 400 работ. Почти половина из них рассмотрены в обзорах¹⁻⁹. Значительные успехи, достигнутые в химии тиiranов за последнее десятилетие, послужили стимулом к новому обобщению сведений в этой интересной области органической химии.

В отличие от предыдущих работ обзорного характера по тиiranам в данной статье основное внимание уделено систематизации материала. В ней критически рассмотрены сведения о строении тиiranов, проведена классификация известных методов образования и обсуждены меха-

низмы замыкания тиирановых циклов. Для более глубокого освещения некоторых вопросов в работе проведены аналогии между тииранами и их гетероаналогами — оксиранами и азиридинами.

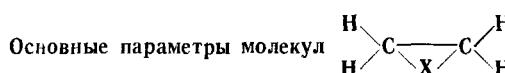
Ограниченный объем статьи не позволил детально осветить все вопросы рассматриваемой проблемы. Современное состояние химии тииранов излагается по данным публикаций за последние два десятилетия. Более ранние сообщения привлекаются лишь по мере необходимости для освещения тех или иных положений.

II. СТРОЕНИЕ ТИИРАНОВ

Вопросы строения трехчленных циклических соединений послужили предметом оживленной дискуссии, начатой Уолшем в 1947 г.¹⁰ в порядке обсуждения представлений Зимакова¹¹ об особенностях строения окиси этилена. В ходе дискуссии и последующих исследований были приведены веские аргументы, показывающие структурное подобие циклопропана¹² и особенно его гетероаналогов с этиленовыми углеводородами.

Одно из первых подтверждений наличия некоторых структурных аналогий между циклопропаном, окисью этилена, этиленсульфидом и алкенами было получено Линнетом¹³. Константы связи C—H в метиленовых группах, рассчитанные им по данным раман- и ИК-спектров, оказались для циклических соединений равными 5, для этилена 5,1. Близость этих значений и значительное отличие от значений констант связи C—H метиленовых групп парафинов (4,6), по мнению автора, свидетельствует о большем подобии валентных состояний атомов углерода циклопропана и его гетероаналогов с этиленовыми соединениями, чем с парафиновыми. Этот вывод подтвержден последующими исследованиями строения гетероаналогов циклопропана.

ТАБЛИЦА 1



| Параметр | X | | |
|-----------------------|--------------|-------------------|-------------------|
| | NH | O | S |
| Длина связи в Å | | | |
| C—C | 1,480 | 1,467 | 1,492 |
| C—H | 1,083 | 1,082 | 1,078 |
| C—X | 1,488 | 1,436 | 1,819 |
| Угол связи HCH CXC | 116°41' — | 116°41' 61°24' | 116°00' 65°48' |

Результаты электронографического изучения (см. табл. 1) этилениммина^{14, 15}, окиси этилена и этиленсульфида¹⁶ позволяют считать, что превращение ациклического соединения в трехчленный гетероцикл сопровождается перестройкой гибридных состояний атомов, образующих цикл. Длины связей C—C всех этих соединений близки между собой и имеют промежуточное значение между длиной связи C—C в алмазе (1,544 Å) и длиной связи C=C в этилене (1,344 Å). Интересно отметить, что расстояние между углеродными атомами гетероаналогов циклопропана близко к значению длины центральной связи в бутадиене (1,483 Å), которую в соответствии с представлениями Дьюара¹⁷ можно считать простой σ-связью sp^2 — sp^2 . Длины связей C—H в гетероаналогах циклопропана имеют значения, близкие к длине соответствующей связи в этилене (1,086 Å), а угол HCH на 6,5—6,9° превышает зна-

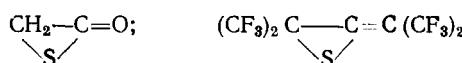
чение тетраэдрического угла и приближается к значению угла НСН в этилене. Длины связей между С-атомами цикла и гетероатомом равны или несколько больше величин соответствующих связей в ациклических аминах, простых эфирах и сульфидах.

Приведенные выше сведения о строении гетероаналогов циклопропана позволяют говорить о наличии в их молекулах двух типов *эндо*-связей. Двууглеродный скелет цикла имеет повышенный, по сравнению с насыщенной связью С—С, *s*-характер. По основным параметрам эта связь приближается к *σ*-связи этилена. Остальные две *эндо*-связи образуются за счет *p*-электронов гетероатома и частично гибридизированных *p*-электронов С-атомов. При этом осуществляется промежуточный между боковым *π*-связывающим и концевым *σ*-связывающим способом перекрывания атомных орбиталей.

Об электронном состоянии гетероатомов в этиленимине, окиси этилена и этиленсульфиде можно судить лишь по некоторым косвенным данным. Изучение способности трех-, четырех- и пятичленных гетероциклов к образованию водородной связи с фенолом¹⁸, их комплексообразующей способности с иодом¹⁹ и теплот растворения в хлороформе²⁰ свидетельствует о повышенном *s*-характере свободных электронов гетероатома трехчленных гетероциклов по сравнению с четырех- и пятичленными гетероциклическими соединениями и ациклическими аминами, простыми эфирами и сульфидами. Об этом свидетельствуют также величины химсдвигов α - и β -CH₂-групп в ЯМР-спектрах гетероаналогов циклопропана^{21, 22}. Таким образом, формирование трехчленного гетероцикла сопровождается изменением электронного состояния не только С-атомов, но и гетероатома, входящего в цикл.

Повышенный *s*-характер неподеленных электронных пар гетероатомов свидетельствует о наличии своеобразной сопряженной системы в молекулах гетероаналогов циклопропана. Вполне вероятно, что резкие различия в энергии напряжения цикла²³ циклопропана (25 ккал/моль), с одной стороны, и этиленимина, окиси этилена, этиленсульфида (14, 13 и 9 ккал/моль соответственно), — с другой, обусловлены эффектом стабилизации циклического состояния гетероциклов *π*-электронами гетероатома.

Отмеченные особенности строения гетероаналогов циклопропана наиболее отчетливо проявляются в ряду тирановых соединений, чему способствует больший, чем у атома азота и кислорода, ковалентный радиус атома серы и высокая лабильность его 3*p*-электронов. Повышенный *sp*²-*sp*²-характер связи С—С в тиирах, кроме приведенных данных, подтвержден исследованием строения пропиленсульфида²⁴. Длина связи CH₂—C=S (1,513 Å) короче связи C—C в алмазе на величину, равную разности эффективных ковалентных радиусов атома углерода в *sp*³ и *sp*²-гибридных состояниях, что позволяет считать ее *sp*³-*sp*²-связью С-атомов. Одним из подтверждений *sp*²-гибридного состояния углеродных атомов тиранового цикла можно считать существование молекул тиранона-2²⁵ и 2,2-бис-трифторметил-3-гексафторизопропилидентириана²⁶.



Повышенный *s*-характер связи С—С в тиирах обусловлен высоким *p*-характером связи С—S. В ряду этиленсульфид — этиленсульфоксид — этиленсульфон с включением *p*-электронов атома серы в дополнительные валентные связи снижается стабильность тиранового цикла и изменяется характер С—С-связи. Рассчитанное по данным микроволновых спект-

ров этиленсульфона²⁷ значение длины связи С—С оказалось равным $1,586\text{\AA} \pm 0,01$. Это позволяет считать, что в этиленсульфоне атомы углерода тиiranового цикла находятся в sp^3 -гибридном состоянии.

Высокий p -характер связи С—S определяет псевдоненасыщенный характер и электрофильные свойства тиiranов, что подтверждено спектральными исследованиями замещенных в пара-положении стиролсульфидов²⁸. Вполне вероятно, что в формировании π -электронной плотности тиiranового цикла принимают участие вакантные $3d$ -орбитали атома серы, поскольку хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных спектральных характеристик получено с учетом не только $3s$ и $3p$, но и $3d$ -уровней этого элемента²⁹.

Повышенный псевдоненасыщенный характер тиiranового цикла определяет его большую стабильность по сравнению с оксирановым, что подтверждено сравнительным изучением поведения окиси пара-метоксистирола и пара-метоксистиролсульфида в условиях сольволиза³⁰. Показателем большей стабильности тиiranового цикла по сравнению с оксирановым могут служить также данные о более низких значениях энергии напряжения этиленсульфидного цикла по сравнению с циклом окиси этилена, определенных из разности между теплотой образования и суммы энергий индивидуальных связей³², более низких значений энтропии и энталпии напряжения этиленсульфида по сравнению с окисью этилена³⁰ (59,19 и 38,44; 21,47 и 17,62 ккал/моль для окиси этилена и этиленсульфида соответственно).

Молекулу этиленсульфида, аналогично этиленимину и окиси этилена, можно представить в виде асимметричного ротора с плоскостью симметрии, перпендикулярной плоскости кольца CCS. Поэтому, его 2,3-дизамещенные производные существуют в виде двух геометрических изомеров (*цис*- и *транс*-). Внутренне-компенсированная *цис*-форма симметричных 2,3-дизамещенных тиiranов оптически неактивна. Монозамещенные тиiranы, *транс*-изомеры и асимметричные *цис*-изомеры 2,3-дизамещенных тиiranов могут быть получены в оптически чистом состоянии^{31–35}.

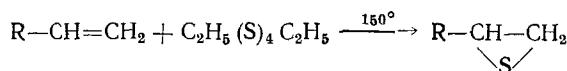
III. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТИИРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для получения тиiranов наиболее часто используют реакции ациклических или некоторых циклических соединений, приводящие к образованию трехчленных серусодержащих циклов. Однако в ряде случаев с успехом применяются и методы, основанные на превращениях тиiranовых соединений без раскрытия цикла.

1. Методы, основанные на гомолитическом замыкании тиiranовых циклов

а. Сульфирование алканов

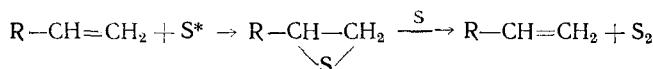
Ранние попытки сульфирования этилена, пропилена и циклогексена атомарной серой, образующейся при пиролизе диэтилтетрасульфида, оказались малоэффективными³⁶. Выход эпитетосоединений не превышал нескольких процентов ввиду низкого выхода атомарной серы в реакции.



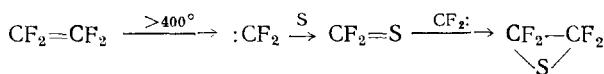
Лучшие результаты получены при использовании в качестве источника атомарной серы сероокиси углерода³⁷⁻³⁹. Облучение смеси сероокиси углерода и этилена или пропилена УФ-светом (255—229 нм) при 25° приводит к образованию соответствующих алкиленсульфидов с выходом 60—100% на вступивший в реакцию олефин. Однако конверсия алкенов в этих реакциях очень мала. В тех же условиях с невысоким выходом получены эпитетиобутен-1,2, цис- и транс-бутенсульфиды и изобутиленсульфид. Лишь бутадиен в условиях фотолитического сульфирования реагирует аномально с образованием винилдитиоклобутана и тиофена⁴⁰.

В условиях фотолиза воздействию атомарной серой легко подвергается гексафторциклогексан⁴¹. Образующийся в процессе реакции перфторциклогексенсульфид нестабилен и при 20° имеет время полураспада около одной минуты. Тетрафторэтилен при 445° взаимодействует с элементарной серой с образованием смеси тетра-, три- и моносульфидов^{42, 43}. Тетрафтортииран в этих условиях получен с выходом 2%.

Образование тиiranов при сульфировании в условиях фотолиза является типичным свободнорадикальным процессом. В реакции вступает атом серы как в синглетном, так и в триплетном состоянии³⁸, сульфирование протекает с небольшой энергией активации³⁹. В условиях реакции наряду с образованием тиiranов протекает его фотолитический распад, что определяет низкую степень конверсии алкенов в этой реакции.



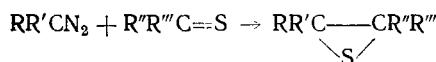
Высокотемпературное сульфирование тетрафторэтилена, как показано в обстоятельном исследовании⁴³, протекает через стадию образования дифторкарбена:



б. Конденсация серы и ее соединений с диазоалканами

Рассматриваемая реакция оказалась исторически первой, позволившей получать тиiranы в виде индивидуальных соединений. До ее открытия об образовании тиiranов в реакциях судили лишь по выделявшемуся полиалкиленсульфиду^{44, 45} и считали, что в мономерном состоянии эти вещества не существуют⁴⁵.

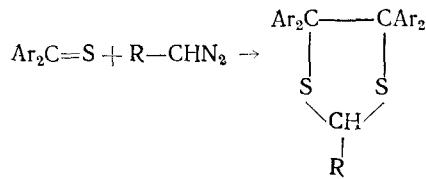
В 1916—1920 гг. Штаудингер и сотр.⁴⁶⁻⁴⁸ доложили об образовании эпитетиосоединений при взаимодействии диазоалканов с ароматическими тиокетонами, тиофосгеном и тиобензоилхлоридом:



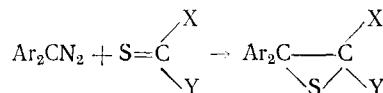
Реакции гладко протекают при комнатной температуре и после прекращения выделения азота конечные вещества выделяются с высоким выходом.

Возможности использования метода Штаудингера для получения тиiranов, а также некоторые ограничения в их применении установлены в работах Шонберга и сотр.⁴⁹⁻⁵⁶. По их данным, тиобензофеноны, тиоксантен и другие циклоароматические тиокетоны однозначно вступают в реакции только с диарилдиазометанами. При взаимодействии с диазометаном, диазоэтаном и карбэтоксидаизометаном образуются 1,3-дитио-

ланы.

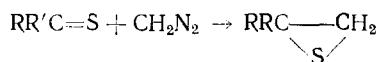


Эпитетиосоединения были получены также реакцией диарилдиазоалканов с другими тионовыми соединениями и, в том числе, дифенилтритиокарбонатом, хлорангидридами фенилдитио- и тиоугольной кислоты и ксантолегенсульфидом.



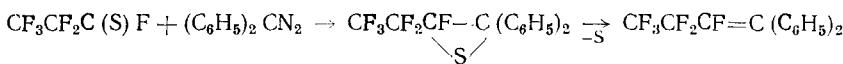
Аналогично диарилдиазометанам с производными тиоугольной кислоты реагирует диазоэтан⁵². Однако диазометан и в этом случае вступает в реакции аномально с образованием производных 1,3-дитиолана.

В последнее время в реакцию с диазоалканами были успешно введены алифатические тиокетоны⁵⁷. В этом случае с диазометаном получены нормальные продукты конденсации — 2,2-дизамещенные тиiranы.

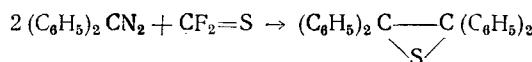


Циклоалкентионы с диазоалканами превращаются в сложную смесь веществ, из которой выделены тиiranы, дитиоланы и алкены⁵⁸. В реакциях диазометана⁵⁹, диазоэтана и диметилдиазометана⁶⁰ с тиокетонами, тио- и дитиоацилатами наряду с тиiranами выделены олефины, 1,2,3- и 1,3,4-тиадиазолины. В некоторых случаях, например при взаимодействии флуорентиона с дифенилдиазометаном⁶⁴, единственным продуктом превращений являются алкены.

В отличие от ароматических тиокетонов⁶⁵, гексафтортиоацетон легко образует 2,2-бис-(трифторметил) тиiranы не только с дифенилдиазометаном, но и с карбэтоксидиазометаном⁶¹. Фторангидрид тиоперфторпропионовой кислоты также вступает в реакции с диазоалканами, однако образующиеся алкиленсульфиды легко подвергаются спонтанному десульфированию и конечным итогом этих превращений является образование алкенов⁶²:

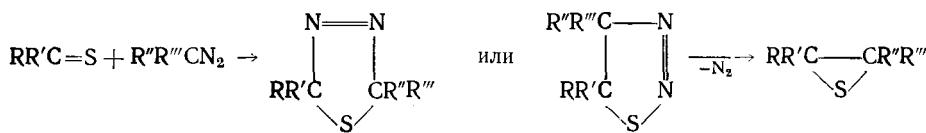


Тиокарбонилфторид с дифенилдиазометаном вступает в обменные реакции^{43, 63}, следствием чего является образование тетрафенилтиiranана.

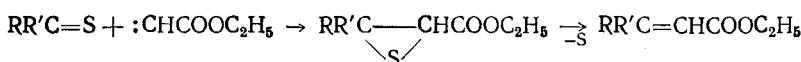


Механизм сложных превращений в системах тионовое соединение — диазоалкан тщательно не исследовался. Вполне вероятно предположение о первоначальной конденсации диазоалканы и тионового соединения по Пехману с образованием 1,2,3- или 1,3,4-тиадиазолина, разрушение которых с выделением азота сопровождается свободнорадикальным за-

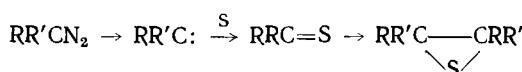
мыканием тиiranового цикла по связи C—C или C—S.



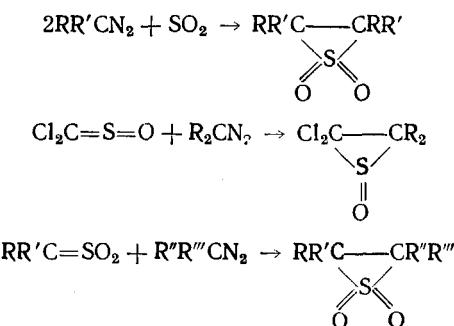
Вся совокупность превращений в этих системах может быть объяснена также, исходя из предположения о первоначальном образовании в реакционной массе карбенов. Присоединение последних по связи C=S может привести к образованию как тиiranов, так и 1,3-дитиолана. Подтверждением последнего механизма образования тиiranов из тионовых соединений и диазоалканов могут служить данные о превращениях тиокетонов с карбэтоксикарбеном⁶⁵,



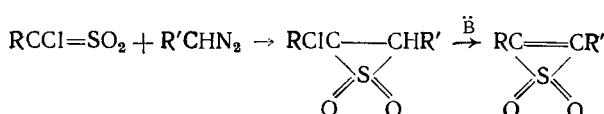
а также легко протекающие в обычных условиях проведения рассматриваемых синтезов превращения диазоалканов с серой^{64, 66}, где предварительное образование карбена является наиболее вероятным процессом.



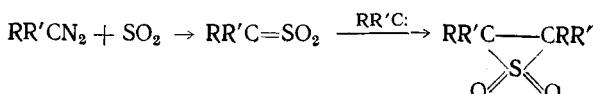
Способность к конденсации с координационно ненасыщенными соединениями серы является общим свойством диазоалканов. Кроме тионовых соединений и серы в реакции с диазоалканами гладко вступают сернистый ангидрид^{67–76} и сульфены^{71–80}.



Эти реакции также не всегда протекают однозначно. В некоторых случаях побочными продуктами превращений являются алкены⁷¹ или производные 1,3,4-тиадиазинов^{70, 79}. 2-Галоген-3-алкилэписульфонов в условиях реакции превращаются в тиирен-1,1-диокси.

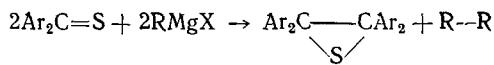


Наиболее вероятным путем образования цикла эписульфонов считают механизм, включающий предварительное образование карбенов⁷⁶.

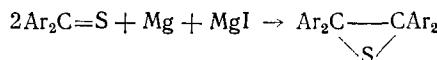


в. Конденсации тионовых соединений с карбенами

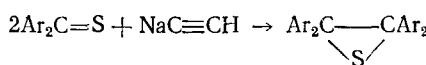
В 1927 г. Шонберг и сотр. доложили об образовании тетраарилтииранов в реакциях тиобензофенона с реактивами Гриньяра⁸¹.



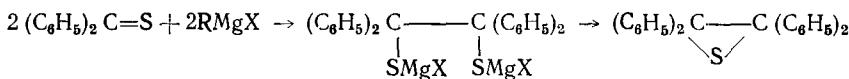
Результат этой реакции не зависит от природы магнийорганического соединения: с алкил- или арилмагнийбромидами (иодидами) тиокетоны легко взаимодействуют, превращаясь в тиiranы с высоким выходом. Аналогичные результаты получены при обработке тиокетонов металлическим магнием в присутствии иодида магния⁸².



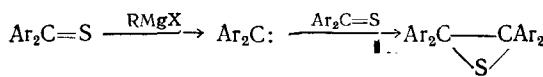
Позже было отмечено образование тиiranов при обработке тиокетонов ацетиленидом натрия⁸³.



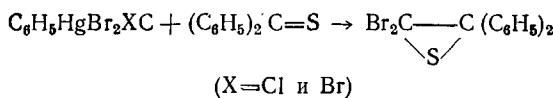
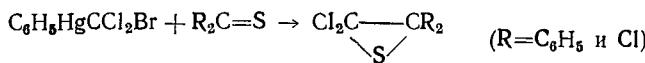
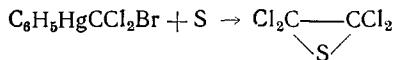
Автор работы⁸⁴ считает, что промежуточным продуктом реакции тиобензофенона с реактивами Гриньара является дитиобензопинакон.



Однако проведенное в последнее время изучение этих реакций⁸⁵ привело к заключению, что их первичным актом является процесс десульфирования тиокетона с образованием карбена.



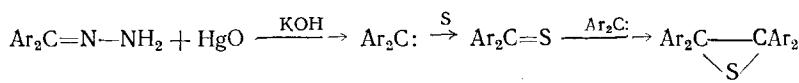
Конденсации карбенов с серой и тионовыми соединениями широко изучены в работе Сейферса и др.⁸⁶, применивших в качестве источника карбенов различные фенил(тригалометил) ртутные соединения. Бромди-хлор-, дибромхлор- и трибромметильные производные гладко взаимодействуют с серой, тиофосгеном и тиобензофеноном с образованием галогензамещенных тиiranов.



Только фенилтрифторметилртуть не образует эпитетиосоединение в реакции с тиобензофеноном⁸⁷.

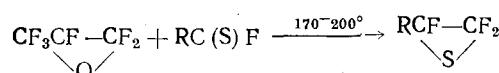
Высокая способность карбенов вступать в реакции с элементарной серой и тионовыми соединениями была использована для разработки preparativo простого способа получения тетраарилтииранов^{88, 89}. Способ состоит в обработке кетогидразонов окисью ртути в присутствии гидро-

окиси калия и элементарной серы:



Превращения бензилхлорсульфоната до стильбенсульфида при нагревании с триэтиламином в метиленхлориде или эфире, по-видимому, также связаны с образованием карбена⁹⁰.

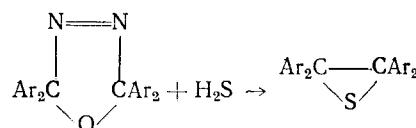
В ряде работ показана возможность получения полифторсодержащих тиiranов путем пиролитических превращений фторсодержащих соединений с образованием дифторкарбена в присутствии серы и ее соединений. К этим синтезам относится высокотемпературное сульфирование тетрафторэтилена⁴³, а также реакции окиси гексафторметилена с тиокарбонилфторидом, тиокарбонилфторхлоридом и тиоперфторацилфторидами^{49, 91-94}:



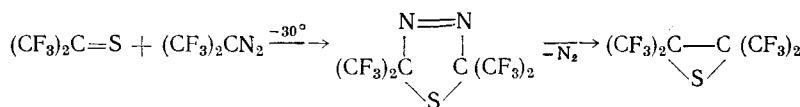
Выход полифтортиiranов в этих условиях обычно невысокий, что обусловлено течением побочных превращений конечных веществ, связанных с их десульфированием и изомеризацией.

г. Синтезы тиiranов пиролизом гетероциклических соединений

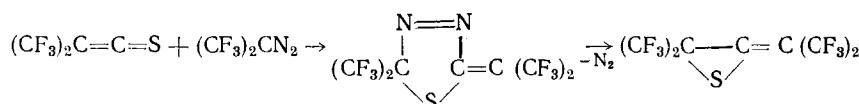
Примеры этих реакций в настоящее время немногочисленны. В 1939 г. Шонберг и сотр.⁹⁵ показали, что при нагревании оксадиазинов в атмосфере сероводорода с высоким выходом образуются тиiranы.



Мидлтон²⁶ из перфтortиоацетона и *bis*-(трифторметил)диазометана в мягких условиях получил 2,2,5,5-тетра-(трифторметил)-1,3,4-тиадиазин, который пиролизом превратил в тетра-(трифторметил)тииран.

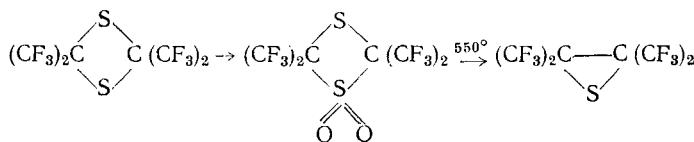


Аналогично гексафтортioацетону в реакцию вступает *bis*-(трифторметил)-тиокетен. Этим путем был получен первый представитель алкиленсульфидов, тиированый цикл которого связан с заместителем связью $\text{C}=\text{C}$.

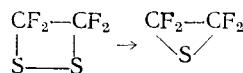


Мидлтон разработал также способ получения перфтortированных тетраалкилтиiranов из димеров тиокетонов⁹⁶. Окисляя последние хромовым ангидридом в азотной кислоте, он получил сульфоны, которые пиролизом над платиной в атмосфере сернистого ангидрида превращены

в эпилиосоединения.



Тетрафтортииран, наряду с другими продуктами, получен также при пиролизе тетрафтордитиациклогубутана⁹⁴.

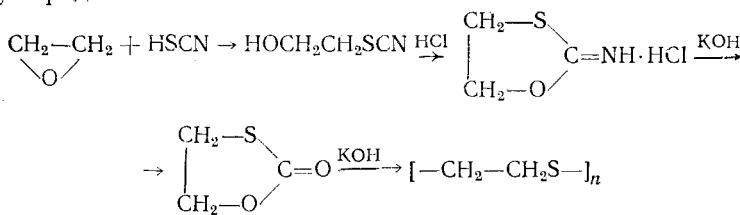


Свободнорадикальная природа рассмотренных синтезов тиiranов несомнена. Во всех из них, за исключением последнего, протекает гомолитическое замыкание тиiranового цикла с образованием связи C—C.

2. Реакции анионэтропного замещения атома кислорода оксиранов на атом серы

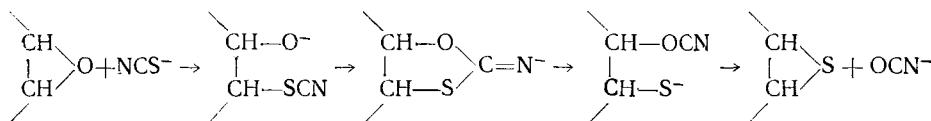
Синтезы алкиленсульфидов реакцией их кислородных аналогов с тиоцианатами щелочных металлов и тиомочевиной в настоящее время стали классическими и рекомендуются для препаративного использования как наиболее удобный метод получения этих веществ⁹⁷.

История разработки этого метода весьма подробно описана в обзоре⁷, следует лишь заметить, что впервые все стадии превращения окиси этилена в этиленсульфид при взаимодействии окиси этилена с тиоцианатами были осуществлены в 1937 г. Сергеевым и Кольчевым⁹⁸. Получив 2-роданэтанол реакцией окиси этилена с родановодородной кислотой, авторы почти количественно превратили его в хлоргидрат имина монотиоэтиленкарбоната. Последний эквивалентным количеством щелочи был превращен в монотиоэтиленкарбонат, а избытком — в полиэтиленсульфид.



Исходя из данных работы⁹⁸, Этлингер⁹⁹ предложил механизм реакции эпоксиоединений с тиоцианатами щелочных металлов, который достаточно строго доказан Ван Тамеленом¹⁰⁰ и независимо Прайсом и Кирком³¹.

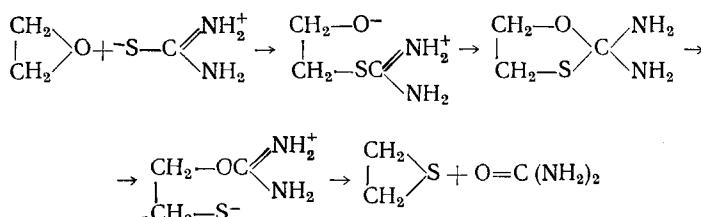
Образование алкиленсульфидов в этих реакциях по Этлингеру включает нуклеофильное раскрытие оксиранового кольца тиоцианат-анионом, изомеризацию образовавшегося алcoxи-аниона через промежуточное циклическое состояние в тиолат-анион и превращение последнего в эпилиосоединение с отщеплением цианат-аниона:



В соответствии с этим механизмом превращение оксиранового цикла в тиирановый должно дважды сопровождаться Вальденовским обращением при *транс*-расщеплении и *транс*-замыкании кольца. Образование тииронов можно ожидать только из окисей ациклических и ненапряженных циклических алkenов. Окиси напряженных циклоалкенов не должны вступать в реакции, в связи с невозможностью образования промежуточного бициклического иона с двумя напряженными циклами путем *транс*-замыкания.

Бан Тамелен показал, что окись циклогексена с тиоцианатом калия, 2-роданициклогексанол и хлоргидрат имина монотиоциклогексенолкарбоната в присутствии оснований гладко превращаются в циклогексенсульфид. Циклопентенсульфид из соответствующего оксирана и тиоцианата калия действительно не образуется. Прайс и Кирк в реакции окиси пропилена с тиоцианатом калия установили образование промежуточного иминоэфира, выделив его в виде 4-нитробензоата. Кроме того, реакцией *D*(+)-2,3-эпоксибутана с тиоцианатом калия ими получен *L*(--)-2,3-эптиобутан. Все эти факты согласуются с представлениями Этлингера о механизме превращения оксиранов в тиироны.

Сходный механизм образования тииронов в реакции окисей олефинов с тиомочевиной предложен Калвенор и сотр.¹⁰¹.



Бордвел и Андерсен¹⁰² считают, что образование переходного состояния в последнем случае протекает не из биполярного иона 2-алкоксидизотиурония, а из нейтральной молекулы *S*-(2-оксиалкил)изотиомочевины. Основанием для этого послужили экспериментальные данные о высоком выходе тииронов лишь в средах со значением рН, близким к 7.

В последнее время дополнительное подтверждение предложенных Этлингером и Калвенором механизмов превращения эпоксисоединений в эптиоалканы получены при изучении реакций тиоцианата калия и тиомочевины с оптически активными окисями стирола, ω -метилстирола и стильбена³⁵. Показано, что превращения указанных соединений в тиироны сопровождается инверсией конфигурации исходных молекул при обоих С-атомах цикла, что может быть понято только с учетом образования переходных циклических состояний в процессе реакции.

Возможности получения эптиосоединений из окисей олефинов и тиоцианатов щелочных металлов или тиомочевины весьма широки. Этим методом получены этилен- и пропиленсульфиды¹⁰³⁻¹⁰⁵, *цис*- и *транс*-изомеры эптиобутана 2,3^{31, 34}, изобутиленсульфид¹⁰³, октенсульфид-1,2¹⁰⁶, этилаль формилтиирана¹⁰⁷, моносульфид бутадиена¹⁰⁸, циклогексенсульфид и его производные^{103, 108}, эптиохлоргидрин¹⁰³, алкокси- и арилоксиметилтриираны¹⁰⁹⁻¹¹³, алкилиометил- и диалкиламинометилтиираны^{100, 113}, стиролсульфид и его замещенные в ядро производные^{28, 35, 114, 115}, эфиры эптиодиенкарбоновых кислот¹¹⁶, 4-пиперидилтиираны³³ и другие соединения.

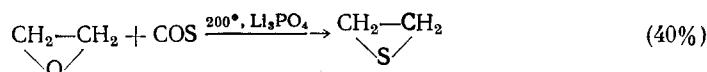
Широкие исследования рассматриваемых реакций Калвенор и сотр.¹⁰⁸, показали, что этим методом не могут быть получены лишь эптиосоединения с электроотрицательными группами при тиироновом цикле.

ле в связи с легко протекающим их десульфированием в процессе образования. Однако более поздними исследованиями установлено, что в определенных условиях синтеза из оксиранов можно получать даже легко десульфирующиеся тиiranы. Например, *цис*- и *транс*-стильбенсульфиды с выходом до 90% были получены¹¹⁷ в условиях синтеза по Бордвелу путем первоначальной конденсации соответствующих окисей с сульфатом тиомочевины и последующей осторожной щелочной обработкой образовавшихся солей изотиурония.

Выход эпитетосоединений в реакциях оксиранов с тиоцианатами щелочных металлов или тиомочевиной составляет 30—80% и существенно зависит от условий ведения процессов. Реакции обычно проводят при 0—20° в гомогенных условиях, используя в качестве растворителей воду, низшие спирты^{101—103, 108}, смеси спирта с уксусной кислотой¹¹⁸. Согласно патентным данным¹¹⁹ более высокий выход тиiranов получают при использовании безводных полярных растворителей.

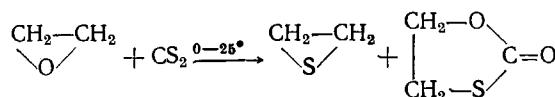
Вместо тиоцианатов щелочных металлов и тиомочевины можно использовать роданистый аммоний, арил- и диарилтиомочевины, амиды тиокарбоновых кислот и некоторые тиокарбоновые кислоты^{24, 103}. Реакции с этими агентами протекают в условиях синтезов тиiranов из эпоксисоединений с тиомочевиной или тиоцианатами щелочных металлов.

В последнее время разрабатываются промышленные методы получения алкиленсульфидов из их кислородных аналогов и доступных серу содержащих соединений, таких как сероокись углерода и сероуглерод. Дарден и др.¹²⁰ показали, что при 150° окись этилена образует сополимер с сероокисью углерода в присутствии оснований. Однако при контакте смеси этих веществ над основным катализатором в более жестких условиях (~200°) образуется этиленсульфид. Лучшим катализатором в этих реакциях оказался трилитийfosфат.



По патентным данным образование алкиленсульфидов из эпоксисоединений и сероокиси углерода или сероуглерода в паровой фазе протекает при катализе фторидом натрия, его смесями с другими галогенидами натрия, галогенидами других щелочных и щелочноземельных металлов, окислами щелочноземельных и сульфидами щелочных металлов^{121—123}. Выход низкокипящих тиiranов достигает 90% на вступивший в реакцию оксиран.

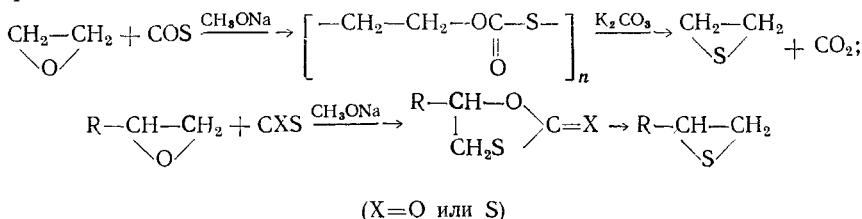
Из окиси этилена и сероуглерода при смешанном катализе частично гидратированным хлоридом лития и триэтилсульфонийиодидом получают этиленсульфид с выходом до 80%^{124, 125}. Побочным продуктом реакции является монотиоэтиленкарбонат.



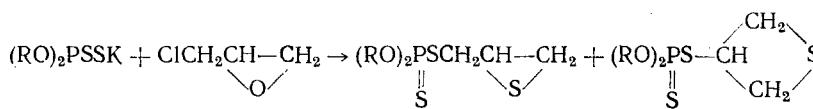
Несколько хуже результаты получены при катализе этой реакции хлоридом лития в присутствии сероводорода¹²⁶. Основными продуктами реакции при такой паре катализаторов являются этиленмоно- и дитиокарбонаты, а этиленсульфид образуется с выходом до 20%.

При катализе метилатом натрия в рассматриваемых реакциях получают полимерные вещества¹²⁷ или алкиленмоно- и дитиокарбонаты^{128, 129},

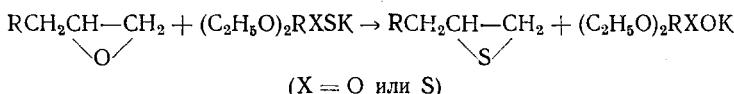
которые нагреванием со щелочными агентами превращают в алкиленсульфиды.



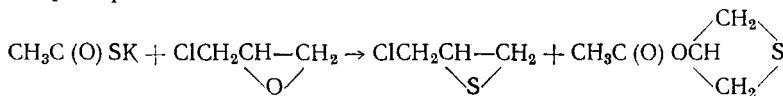
Интересные превращения эпихлоргидрина в производные эпитионпропана-1,2 описаны Шрадером¹³⁰. По его данным, реакции эпихлоргидрина с избытком солей диалкилдитиофосфорных кислот в воде приводят к диалкоксидитиофосфорилметилтииранам. Эти данные подтверждены Нуретдиновой¹³¹. Ею показано также, что наряду с тииранами в реакциях образуются небольшие количества производных тиетана:



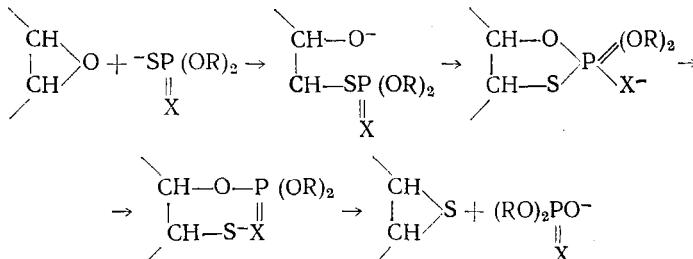
Арбузов и Нуретдинова^{132, 133} изучили реакции эпихлоргидрина, окси пропилена, фенилглицидилового эфира и диэтоксифосфонометилоксирана с солями тиоловых кислот. Калиевые соли тио- и дитиофосфорных кислот гладко взаимодействуют с эпоксисоединениями и соответствующие тиираны выделены с выходом 40—55%.



Эпихлоргидрин при взаимодействии с триэтиламинной солью диэтилдитиофосфорной кислоты также превращается в эпитиохлоргидрин. Однако в реакции с солями тиоуксусной кислоты образуется смесь эпитиохлоргидрина с 3-ацетокситиетаном.



Механизм превращений эпоксисоединений в тиираны реакцией с солями тиоловых кислот хорошо описывается схемой Этлингера и Каллендора:

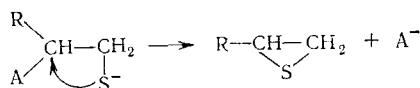


Подтверждением такой схемы могут служить данные о способности 2-оксигидиоловых эфиров карбоновых кислот и кислот фосфора¹³⁴ к расщеплению основаниями с образованием тииранов или их полимеров. Образование эпитиосоединений при взаимодействии α -окисей с фосфин-

сульфидами в условиях кислотного катализа¹³⁵ также протекает по механизму Калвенора.

Особенностью рассмотренных выше методов синтеза тиiranов из эпоксисоединений следует считать сильное влияние полярности растворителя. В водной гомогенной среде процесс обычно протекает экзотермично. Для проведения реакции в менее полярных растворителях требуется нагревание. Это, в первую очередь, обусловлено спецификой анионотропных превращений в процессах ионной алcoxси-тиолатной перегруппировки и замыкания тиiranового цикла. Движущей силой первого процесса является макроэргический характер тиоацильной связи. Положительный эффект полярного растворителя в этом случае очевиден, как и в других случаях нуклеофильного замещения у координационно ненасыщенных атомов углерода и фосфора.

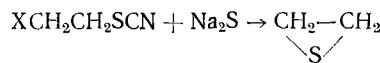
Завершающие стадии образования тиiranовых циклов из оксирановых во всех рассмотренных случаях весьма схожи. Превращение тиолат-аниона в тиiran можно представить как процесс анионотропного замыкания цикла с отщеплением более слабого нуклеофида — алcoxид-аниона.



Анионотропному замыканию тиiranового цикла способствуют сравнительно низкая энталпия напряжения тиiranового цикла, малая способность к сольватации, следовательно, повышенная реакционная способность тиолат-аниона, а также высокий эффект сольволиза уходящих алcoxид-анионов.

3. Реакции анионотропного образования тиiranов из 2-замещенных алкантиолов и их производных

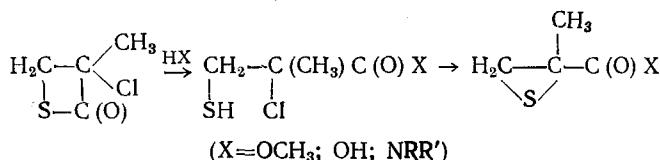
Исторически первым примером этих реакций являются синтезы тиiranов по Делепину^{136—140}, описание которых появилось вскоре после сообщений Штаудингера о синтезах тетраарилтиiranов. Метод Делепина позволил впервые получить низшие представители эпитиосоединений. Основу синтезов составляют реакции вицинальных диродан- и галогенроданалканов с сульфидом натрия.



Этим методом получены этилен- и пропилен-сульфиды^{138—141}, тетраметилтиiran¹⁴², эпитиоалканкарбоновые кислоты¹⁴³, циклогексенсульфид и его производные¹⁴⁴. Реакции обычно проводят в низших спиртах, водном спирте или воде. Вместо сульфида натрия можно использовать обычные щелочные агенты^{143, 145}. Эпитиоалканкарбоновые кислоты получены обработкой соответствующих вицинальных диродан-производных едким натром¹⁴³. Выход низших представителей в синтезах по Делепину обычно невысокий, что обусловлено их полимеризацией в процессе образования. Однако относительно стабильные в условиях синтезов вещества получены практически с количественным выходом¹⁴². Метод Делепина может представить практический интерес для превращения высших олефинов в тиiranы в связи с наличием эффективных методов вицинального хлорордирования алканов.

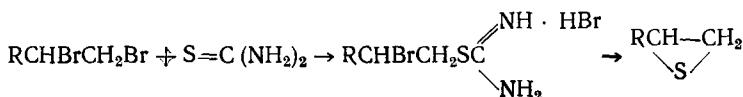
Аналогичные галогенгидринным синтезам эпоксисоединений синтезы тиранов из 2-галогеналкантиолов были опубликованы впервые в 1939 г.^{146—148}. Высокий выход этиленсульфида (до 98%) получен в относительно мягких условиях путем добавления щелочного агента к хлорэтилмеркаптану, при поддержании pH среды около 7,5—9,5. В сходных условиях этим методом получены циклогексен- и цикlopентен- (выход до 80%)¹⁰⁰, меркаптопропилен- и меркаптоизобутилен-сульфиды¹⁴⁹.

Рассматриваемая реакция широко использована в работах Кунянчана и сотр.¹⁵⁰⁻¹⁵⁶ при синтезах тиоглицидных кислот, их эфиров и амидов. Многочисленные попытки получения этих соединений реакцией производных глицидных кислот с тиоцианатом калия или тиомочевиной^{104, 157}, обработкой *виц*-дитиолацетатов основаниями^{158, 159}, а также реакцией тиокетонов с хлорацетатами¹⁶⁰ оказались безуспешными. Простейшие представители этого ряда соединений были впервые получены с хорошим выходом путем обработки тиолактона α -хлоризомасляной кислоты аммиаком и аминами¹⁵⁰, смесью спирта с триэтиламином¹⁵¹ или разбавленным раствором щелочи¹⁵². Реакции протекают путем предварительного раскрытия тиолактонного цикла.

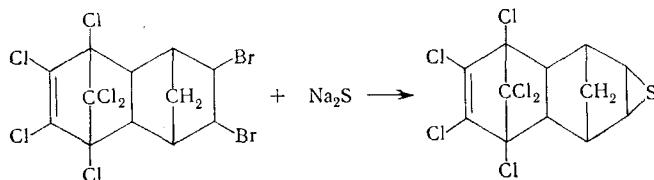


Подобные соединения с выходом до 90% синтезированы также путем мягкой щелочной обработки производных α -хлор- β -меркаптокарбоновых кислот¹⁵³⁻¹⁵⁶, полученных гидролизом соответствующих ацильных производных.

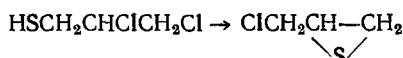
Аналогично 2-галогеналкантиолам в реакции вступают соли 2-галогеналкилизотиурония, образующиеся при взаимодействии вицинальных дигалогеналканов с тиомочевиной¹⁶¹.



С образованием 2-галогеналкантиолов, по-видимому, связаны превращения в тиiranы вицинальных дигалогеналканов при взаимодействии с сульфидом натрия¹⁶².

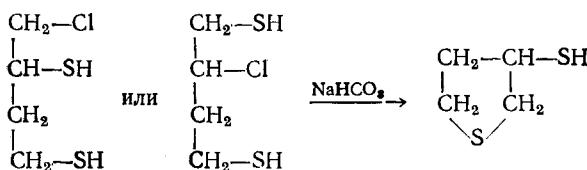


Мягкие условия образования тиированного цикла при щелочной обработке 2-галогеналканиолов позволяют получать эпитетиосоединения, содержащие высокореакционноспособные группы, например, эпитетиохлоридрин¹⁶³.



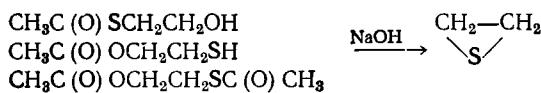
Превращения 2-галогеналкантиолов обычно протекают однозначно, и выход продуктов реакции превышает 70%. Аномальное течение реак-

ции наблюдали только при циклизации 1,4- и 1,3-димеркартохлорбутанов¹⁴⁹, где вместо ожидаемого ω -меркаптоэптиобутана-1,2 был выделен 3-меркаптотиофан.

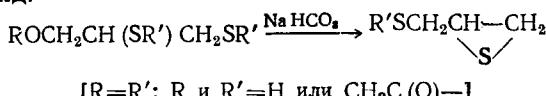


Таким образом, возможности синтеза эптиосоединений из 2-галогеналкантиолов оказались весьма широкими. Метод позволяет получать сульфиды напряженных циклоалканов и тиоглицидные кислоты, которые в других синтезах не образуются.

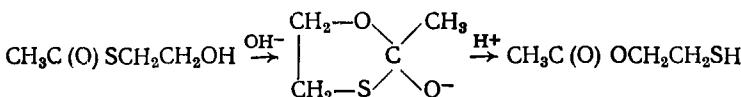
В 1949 г. появились первые сообщения о синтезах тиiranов из O-, S-, а также O- и S-ацетильных производных 2-меркаптоалканолов¹⁶⁴⁻¹⁶⁶.



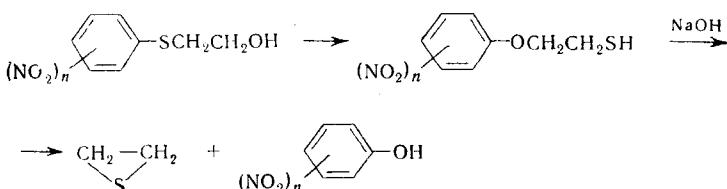
Частично или полностью ацилированный 2,3-димеркартопропанол этим методом был превращен в меркаптопропиленсульфид или в ацетилтиопропиленсульфид.



Анализируя работы¹⁶⁴⁻¹⁶⁶, Калвенор пришел к заключению¹⁰¹, что образование тиiranов в этих, как и в других подобных известных к тому времени случаях, является следствием высокой способности 2-замещенных тиоловых соединений к изомеризации. Превращение в тираны S-ацилмеркаптоалканолов, по его мнению, обусловлено их высокой способностью к анионотропным превращениям.



Отсюда следовало, что в тиiranы могут превращаться разнообразные производные меркаптоалканолов типа $\tilde{R}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, в которых \tilde{R} является электроотрицательной группой с координационнонасыщенным центральным атомом. Последнее и было подтверждено автором¹⁰¹ на примере реакции 2-оксиэтилнитрофенилсульфидов с основаниями.



Представления Калвенора послужили стимулом к широкому изучению рассматриваемых реакций и нашли подтверждение в последующих исследованиях. Щелочному разложению были подвергнуты карбонаты

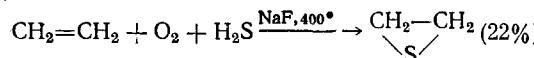
монотиоэтиленгликоля¹⁶⁷. Их обработкой метилатом натрия этиленсульфид синтезирован с выходом 70—80%. С высоким выходом получены циклопентен- и циклогексенсульфины из *транс*-2-ацетилтиоциклических кетонов и *транс*-2-ацетилтиоциклогексанола¹⁶⁸. В работе¹⁶⁹ эти же соединения получены щелочным разложением *транс*-2-ацетилтиоциклоалканолтозилатов. Авторами¹⁴⁹ изучены синтезы тиiranов из триацетатов димеркарто-изобутанола, -пентанола, -тексанола и -деканола. Полностью ацилированная 6-меркаптоглюкоза превращена в тиiran путем обработки метилатом натрия¹⁷⁰. Подобные соединения были получены также щелочным разложением S-ацил-O-тозилпроизводных углеводов^{172—174}. Запатентовано получение алкиленсульфидов¹⁷¹ из 2-оксиалкилтиоловых и 2-меркаптоалкиловых эфиров аллокси-, арилокси-угольных и арилкарбаминовых кислот. Лучший выход этиленсульфида (67—80%) получен из 2-меркаптоалкиловых эфиров путем их обработки метилатом натрия. При использовании водных растворов щелочных агентов выходы зависят от природы образующихся тиiranов и колеблются от 25 до 85%.

В последнее время разработан каталитический способ превращения 2-меркаптоалкилацетатов в тиiranы¹⁷⁵.

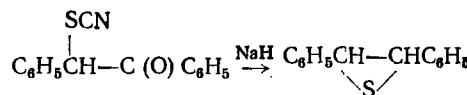


Эфиры в зону реакции подают в смеси с ксилолом в атмосфере азота. Катализатор готовят на основе алюминия с добавками окисей натрия, железа и кремния. Конверсия 2-меркаптоэтилацетата составляет 85%, выход этиленсульфида достигает 70,5%.

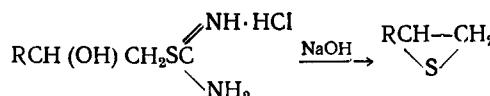
По данным работы¹⁶⁵, пропиленсульфид с небольшим выходом образуется при щелочной обработке 1,2-димеркартопропана. Однако 2-меркаптоалканолы в обычных условиях не превращаются в тиiranы. Высокотемпературная щелочная циклизация монотиоэтиленгликоля, по-видимому, имеет место при получении этиленсульфида из этилена, сероводорода и кислорода¹⁷⁶.



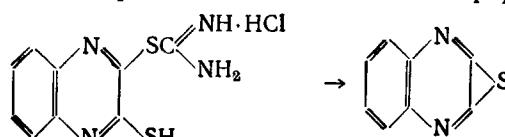
Подобно S-ацильным производным меркаптоалканолов, превращения с образованием тиiranов претерпевают 2-роданэтанол⁹⁸, 2-роданциклогексанол¹⁰⁰. Аналогичные превращения претерпевает дезилтиоцианат в присутствии гидрида натрия¹⁷⁷ и соли 2-оксиалкилизотиурония



при щелочной обработке^{178, 179}:

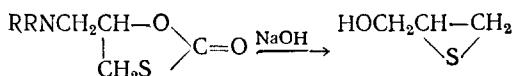


Хлоргидрат 2-меркапто-3-изотиуронийхиноксалина превращается в тиiran уже в процессе кристаллизации из диметилформамида¹⁸⁰.

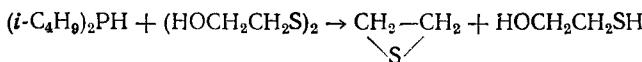


В присутствии оснований тиiranы легко образуются не только из роданалканолов, но и из их ацильных производных¹⁸¹.

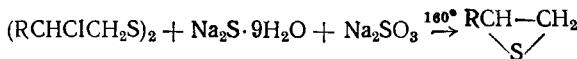
Производные роданалканолов, образующиеся при расщеплении циклических алкиленкарбонатов тиоцианатами щелочных металлов спонтанно превращаются в эпитетиосоединения^{182–184}. Механизм этих превращений аналогичен механизму образования тиiranов из эпоксисоединений. Выход алкиленсульфидов достигает 65 %. Циклические монотиоалкиленкарбонаты превращаются в тиiranы в присутствии оснований при 200°^{185, 186}. Щелочная обработка N,N-диалкиламинометильных производных циклических монотиоэтиленкарбонатов приводит к образованию оксиметилтиiranана¹⁸⁷:



Последнюю группу рассматриваемых реакций составляют превращения 2-замещенных политиосоединений. При восстановлении 2-2'-дигидроксидаэтилдисульфида дизобутилфосфином наряду с монотиоэтиленгликолем образуется этиленсульфид¹⁸⁸.



Восстановлением 2,2'-дихлордиалкилдисульфидов смесью сульфида и сульфита натрия получены замещенные алкиленсульфиды¹⁸⁹.



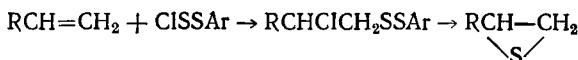
Выход пропиленсульфида в этой реакции достигает 77 %.

Запатентован способ получения пропиленсульфида из пропилена иmonoхлористой серы¹⁹⁰. Первоначально в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса получают 2,2'-дихлордипропилдисульфид, который при 80—90° циклизуют над смесью сульфида и карбоната натрия.



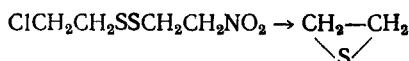
Подобный способ был использован для получения бис-эпитетиоалканов из диеновых углеводородов¹⁹¹. Восстановление полимерных дисульфидов до тиiranов в этом случае проведено с помощью алюминия в воде.

Стереоспецифические синтезы тиiranов из алканов проведены путем первоначальной конденсации последних с аренсульфенилхлоридами и последующим разложением образовавшихся арил-2-хлоралкилдисульфидов амидом или сульфидом натрия^{192, 193}.



Этим путем с выходом до 70 % получены циклогексенсульфид, цис- и транс-бутенсульфиды-2,3¹⁹² и эписульфиды норборненов¹⁹³.

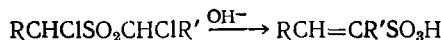
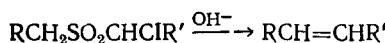
Этиленсульфид получен также при разложении 2-хлор-2'-нитродиэтилдисульфида в присутствии бензоата калия¹⁹⁴.



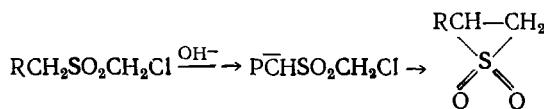
Рассмотренные выше превращения в тиiranы вициальных диродан-и галогенроданалканов, 2-галогеналканиолов, ацильных производных 2-меркаптоалканолов, 2-замещенных диалкилдисульфидов и 1,2-димер-кераптоалканов протекают в условиях, способствующих образованию 2-замещенных тиолат-анионов. Анионотропная циклизация последних имеет место, в зависимости от природы заместителя в анионе, в мягких или жестких условиях. Наиболее легко анионотропное образование тиiranового цикла осуществляется при превращениях 2-галогеналканиолов.

4. Анионотропные превращения производных α -галогенсульфидов

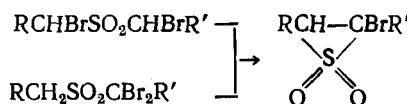
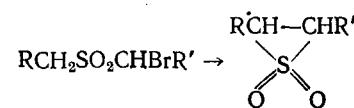
В 1940 г. Рамберг и Бэкланд¹⁹⁵ описали перегруппировку α -галогенсодержащих сульфонов, сопровождающуюся элиминированием сернистого ангидрида и образованием алканов. α,α -Дигалогенсульфоны в этих реакциях превращаются в алкенилсульфонаты:



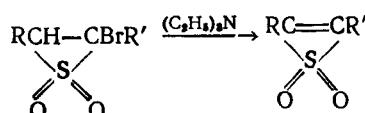
Несколько позже на основе кинетических исследований этих реакций было высказано предположение¹⁹⁶, что их первичным актом является элиминирование протона и циклизация образовавшегося аниона с образованием эписульфона.



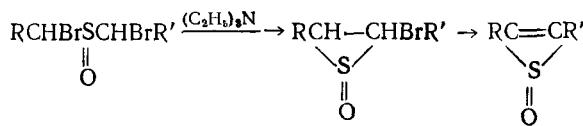
Экспериментальное подтверждение механизма перегруппировки Рамберга — Бэкланда было получено в работах Нейрейтера и Бордуела^{193, 195}, Пагуэтте и сотр.^{197—203}, Карпино с сотр.^{204—206}. Ими показано, что при нагревании смеси α -галоген-, α,α - и α,α' -дигалогенсульфонов с триэтиламином в мягких условиях отщепляется галогенводород и образуются эписульфоны.



Галогенсодержащие эписульфоны в условиях реакции претерпевают дальнейшие превращения с образованием тиирен-1,1-диокисей.



Аналогично α -галогенсодержащим сульфонам в реакции циклизации вступают α -галогенсульфоокиси²⁰⁶.

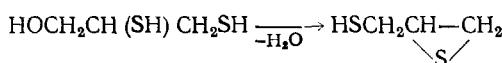


Синтезы тииранов из неокисленных α -галогенсульфидов в условиях анионотропных превращений не описаны.

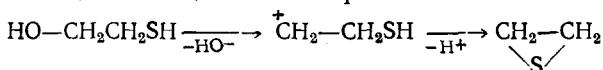
5. Образование тииранов в результате катионотропных превращений ациклических соединений

Реакции с катионотропным замыканием тиирановых циклов изучены мало. Однако уже имеющийся материал по этим вопросам свидетельствует о перспективах практического использования рассматриваемых синтезов.

В 1948 г. запатентован способ пиролитического разложения 2,3-димеркаптопропанола до меркаптопропиленсульфида²⁰⁷, который представляет лишь исторический интерес как первая попытка получения тииранов путем катионотропных превращений.

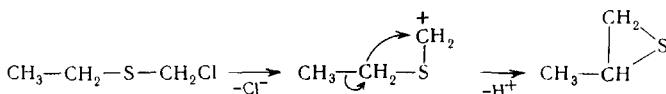


Лучшие результаты получены при пиролизе меркаптоалканолов в присутствии веществ кислого характера. Монотиоэтиленгликоль над бисульфатом калия превращается в этиленсульфид уже при 120°²⁰⁸. Пиролитическое разложение монотиоэтиленгликоля в монобутиловом эфире триэтиленгликоля в присутствии *трет*-додецилмеркаптана и серной кислоты приводит к образованию этиленсульфида с выходом 92,3%²⁰⁹. Для этих реакций наиболее вероятно предположить первоначальное расщепление связи C—OH с образованием карб-катиона, который претерпевает циклизацию с отщеплением протона.



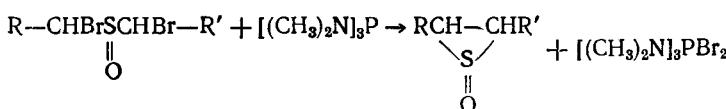
Такой механизм замыкания трехчленного цикла, сопровождающийся отщеплением катиона, можно назвать катионотропным.

Известно еще несколько реакций образования тиирановых циклов, которые можно отнести к катионотропным превращениям. Петров и Сокольский²¹⁰ описали образование пропиленсульфида из этилхлорметилсульфида в безводной фтористоводородной кислоте. Учитывая легкость гетеролитического разрыва связи C—Cl в хлорметилсульфидах, можно предположить первоначальную диссоциацию исходного соединения с образованием карб-катиона. Последний претерпевает катионотропную циклизацию, облегчающуюся +I-эффектом метильной группы.

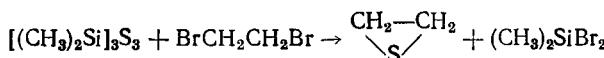


Катионотропные превращения в этом случае не затрагивают атом серы и формирование тииранового цикла протекает по углеродному скел-

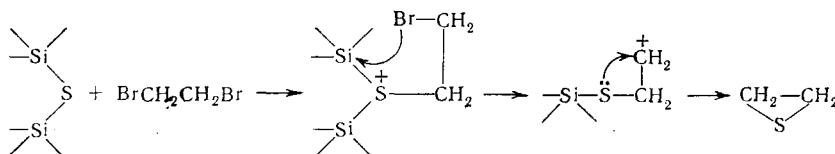
лету. Подобные превращения имеют место в реакциях α,α' -дибромсульфоокисей с гексаметилтриамидофосфитом²¹¹, течение которых наиболее вероятно связано с предварительным образованием аддукта квазифосфониевого типа.



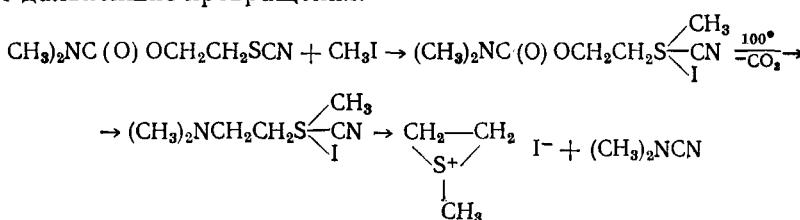
Следующим примером этих реакций можно считать необычные превращения серу-кремний-содержащих соединений при взаимодействии с алкилгалогенидами²¹². Гексаметилциклотрисилтиан при нагревании с дибромэтаном претерпевает распад в соответствии с уравнением:



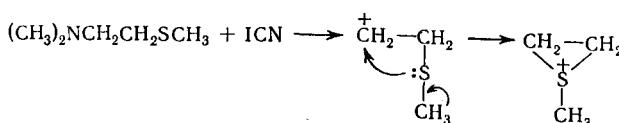
Превращения в этой системе, протекающие путем предварительного алкилирования атома серы, можно представить исходя из малой прочности связи Si—S и высокого сродства между атомами кремния и галогенов. В этой реакции катионотропные превращения связаны с участием атома серы.



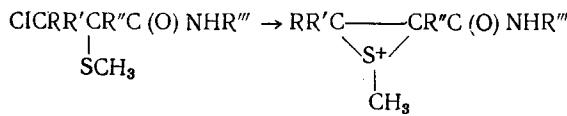
По этому типу протекают реакции катионотропного образования солей эписульфония. В работе Гладштейна и Соборовского²¹³ иодметилат этиленсульфида получен при обработке 2-роданэтилового эфира диметилкарбаминовой кислоты иодистым метилом. Первоначально образующаяся в этой реакции соль сульфония при нагревании до 100° разрушается с декарбоксилированием, а в присутствии иодистого метила претерпевает дальнейшие превращения.



Продукту декарбоксилирования, исходя из свойств, приведенных в работе²¹³, можно приписать структуру $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3 \cdot \text{ICN}$. Его превращение в соль эписульфония обусловлено расщеплением связи C—N иодцианом.



В работе Кнунянца и сотр.²¹⁴ описан изящный метод получения солей эписульфония реакцией амидов α -метилтио- β -хлоралканкарбоновых кислот с серебряной солью *p*-толуолсульфокислоты. Превращения легко протекают в растворе ацетонитрила.

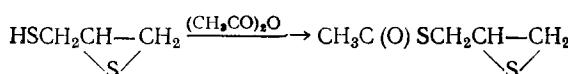


Реакции в этом случае проходят через стадию образования карбкатиона, перегруппировывающегося в катион сульфония.

Рассмотренные выше примеры свидетельствуют о легком образовании тиiranовых циклов путем катионотропных превращений 2-замещенных тиоловых производных. Катионотропное замыкание тиiranового цикла может осуществляться путем формирования двууглеродного скелета или C—S-связи цикла.

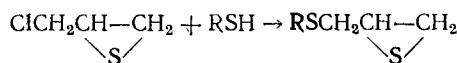
6. Превращения тиiranов, протекающие с сохранением тиiranового цикла

Синтезы эпитетиосоединений этим путем немногочисленны. В патенте²¹⁵ и в работе¹¹³ показано, что ацилтиопропиленсульфида могут быть получены селективным ацилированием меркаптопропиленсульфида:

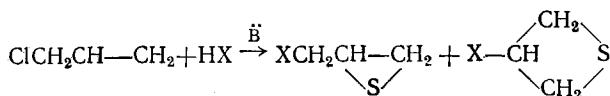


Электрофильное раскрытие тиiranового цикла ангидридами кислот и ацилхлоридами протекает в более жестких условиях, что позволяет получить продукты ацилирования по меркаптогруппе с хорошим выходом.

Разнообразные производные пропиленсульфида получены также путем нуклеофильного замещения атома галоида в эпитетиогалогенгидринах. Однозначные превращения имеют место только при вовлечении в реакции с эпитетиохлоргидрином тиофенолов^{216–219} и алифатических тиоловых соединений^{220–223}. Синтез 3-алкил(арил)тиопропиленсульфидов-1,2 обычно проводят в водных средах, используя в качестве конденсирующих агентов гидрокси натрия и калия:

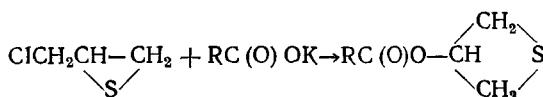


Реакции эпитетиогалогенгидринов с фенолами, спиртами, карбоновыми, тиолкарбоновыми и диалкилдитиофосфорными кислотами сопровождаются побочными превращениями в результате течения тирантиетановой перегруппировки:

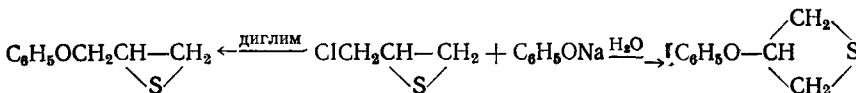


В определенных условиях побочный процесс может быть превалирующим и даже единственным. Например, при взаимодействии эпитетиохлоргидрина с ацетатом калия в уксусной кислоте образуется 3-ацетокситиетан, а не производное тиiranана¹⁰⁹. 3-Ацилокситиетаны получены также в аналогичной реакции эпитетиохлоргидрина с метакрилатами, карбонатами,

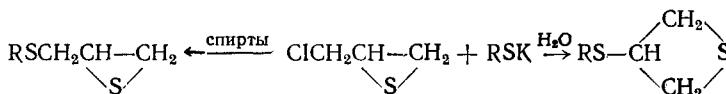
хлорацетатами и бензоатами калия или натрия в водных растворах^{224, 225}:



Направление рассматриваемых реакций в ряде случаев зависит от природы используемого растворителя. По данным Зандера²²⁶ феноляты натрия с эпитиохлоргидрином в диглиме образуют арилтиоглицидиловые эфиры, а в водной среде 3-арилокситиетаны:



Подобная закономерность установлена Арбузовым и сотр.^{225, 227-231} в реакциях солей диалкилтиофосфорной и тиоуксусной кислот с эпитиохлоргидрином. В водных растворах ими отмечена изомеризация тиированного цикла в тиетановый, а в безводных спиртах основными продуктами реакций получены ацилтиопропиленсульфиды:



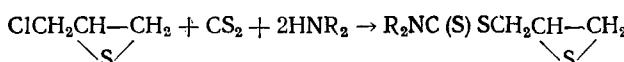
где R=CH₃CO-, (C₆H₅O)₂P(S)

Аналогичные результаты приведены в патенте²³².

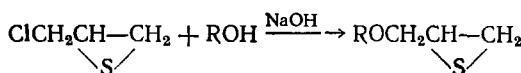
Течение тиран-тиетановой перегруппировки зависит в некоторой степени и от природы используемых реагентов. При взаимодействии эпитиохлоргидрина с тиоацетатами производное тиетана образуется в большем количестве, чем с диэтилтиофосфатом²²⁵. С повышением электрофильных свойств исходного эпитиосоединения возрастает его склонность к изомеризации в процессе реакции²²⁸. Эпитиобромгидрин даже в безводных условиях превращается в производное тиетана, а 3-ацетоксиэпитиопропан-1,2 даже в водной среде с солями тиоловых кислот образует производное тиетана.

Имеющиеся сведения позволяют считать, что тиран-тиетановая перегруппировка протекает на стадии образования ионной пары. Однозначные превращения с сохранением тиранового цикла предполагают создание условий образования ионной пары, рекомбинация которой в нейтральную молекулу протекает до изомеризации катиона. Разрыхление ионной пары сольватной оболочкой способствует изомеризации тиированного цикла в тиетановый.

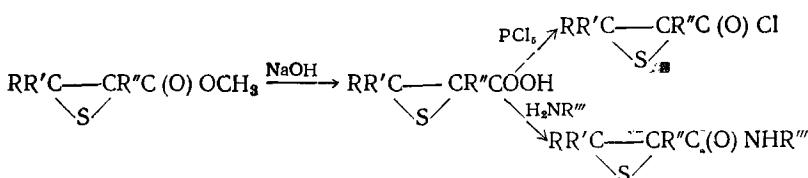
Тирановый цикл эпитиохлоргидрина является более слабым электрофильным центром, чем углеродный атом в положении 3. Вследствие этого представляется возможным из эпитиохлоргидрина получать разнообразные производные пропиленсульфida в сложных системах и при избытке нуклеофильных агентов, например^{233, 234}:



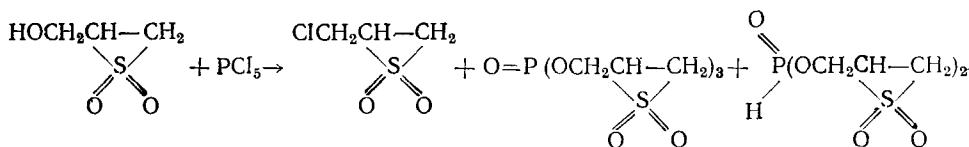
В присутствии водной щелочи эпитиохлоргидрин со спиртами образует алкилтиоглицидиловые эфиры с выходом до 40%²³⁵:



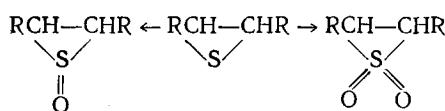
Несмотря на относительно высокую способность тиiranового цикла к расщеплению, алкиленсульфиры оказалось возможным вводить в разнообразные превращения. В работах Кнунианца и сотр.^{152, 153} описаны реакции тиоглицидных кислот и их производных, не сопровождающиеся расщеплением цикла. Как показано авторами, метиловые эфиры эпитетиоглицидных кислот в мягких условиях омыляются разбавленными щелочами. Полученные этим путем тиоглицидные кислоты в мягких условиях удалось превратить в хлорангидриды и амиды.



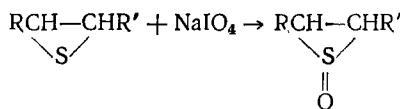
Без раскрытия цикла протекают также реакции 3-оксипропиленэписульфона-1,2 с пятихлористым фосфором¹⁵⁷.



Особую группу реакций составляют превращения тиiranов, протекающие с изменением валентного состояния атома серы. Мягкое окисление этиленсульфида перекисью водорода или надбензойной кислотой приводит к образованию полиитиленсульфона⁷¹. Однако стильбенсульфид гладко превращается в присутствии перекиси водорода или 3-хлорнадбензойной кислоты в эписульфокись или эписульфон^{177, 211}.



Лишь при мягким окислении периодатом натрия в метаноле с хорошим выходом получаютmonoокиси этиленсульфида и его гомологов²³⁶.



Таким образом, в настоящее время установлена принципиальная возможность синтеза тиiranовых соединений путем превращения заместителей при С-атомах тиiranового цикла и окисления атома серы.

* * *

Объем исследований по химии тиiranов значительно уступает объему известных сведений об их азот- и кислородсодержащих гетероаналогах. Однако число изученных к настоящему времени реакций, приводящих к замыканию тиiranовых циклов не уступает количеству апробированных методов синтеза окиси этилена, этиленимина и их гомологов.

Известные сведения по синтезам алкиленсульфидов охватывают практически все возможные типы методов гомолитического и гетероли-

тического образования эндо-связей цикла. Описаны синтезы эпитето-соединений путем формирования их двууглеродного скелета по гомолитическому механизму, а также путем анионотропной и катионотропной циклизации. Широко изучены методы, основанные на гомолитическом, анионотропном и катионотропном формировании тиiranовых циклов по связи C—S.

Многие методы получения алкиленсульфидов формально подобны синтезам азиридинов и оксиранов. Например, реакции анионотропного замыкания тиiranовых циклов по связи C—S напоминают синтезы этилениминов по Габриэлю — Венкеру и хлоргидринные синтезы окиси этилена и ее гомологов. Сходными являются также методы синтеза N-, O- и S-гетероаналогов циклопропана, основанные на реакциях конденсации иминов, карбонильных и тиокарбонильных соединений с карбенами, реакциях пиролиза азотсодержащих гетероциклических соединений, в процессах катионотропных превращений ациклических соединений. Тиiranы в подобных реакциях образуются легче, чем оксираны и азиридины, а сами реакции имеют более общий характер. Причиной этого, безусловно, является меньшая напряженность тиiranовых циклов, а также особенности электронного строения и поведения атома серы.

Энергетическая выгодность образования тиiranовых циклов по сравнению с α -окисными наглядно проявляется в превращениях производных 2-меркаптоалканолов. Образование трехчленных гетероциклов из этилен- и монотиоэтиленкарбонатов протекает в практически одинаковых условиях (200°), при этом в последнем случае в качестве единственного продукта образуется этиленсульфид. Он же, а не окись этилена, образуется из 2-меркаптоэтанола и его ацильных производных в условиях анионотропного и катионотропного замыкания цикла.

Проведенное в обзоре рассмотрение методов синтеза тиiranов позволяет говорить о широких возможностях получения этих соединений из простых доступных веществ. С этой точки зрения не приходится сомневаться, что дальнейшее развитие химии тиiranов может быть одним из рациональных путей решения важной проблемы настоящего времени — утилизации серы и ее простых соединений. С другой стороны, широкие синтетические возможности в ряду тиiranовых соединений открывают перспективу теоретических поисков. Достаточно отметить, что установленные факты образования тиiranовых соединений, содержащих цикл у двойной связи алkenов или в цепи конъюгированных двойных связей^{26, 180} представляют общетеоретический интерес. Химия галогенсодержащих в цикле тиiranов открывает пути к исследованию простейших гетероарomaticеских соединений с трехчленными циклами²⁰⁶. Синтезы и превращения тиiranовых соединений являются интересными объектами современной стереохимии.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. S. Tarber, D. P. Harnish, Chem. Rev., 49, 1 (1951).
2. M. Ohta, J. Japan. Chem., 7, 756 (1953); C. A., 48, 13615 (1954).
3. A. Schonberg, Methoden der org. chem., v. 9, Stuttgart, 1955.
4. Д. В. Иоффе, Ф. Ю. Рачинский, Усп. химии, 26, 678 (1957).
5. E. E. Reid, Org. Chem. of Bivalent Sulfur, v. 3, N. Y., 1960.
6. H. P. Kaufman, R. Schickel, Fette, Seifen, Austrichmittel, 65, 625 (1963); C. A., 60, 5757 (1964).
7. A. Weissberger, The Chem. of Heterocycl. comp., v. 19, Interscience Publishers, N. Y., 1964.
8. M. Sander, Chem. Rev., 66, 297 (1966); Усп. химии, 37, 433 (1968).
9. Fukujama Masaru, Yuki Gosei, Kagaku, Kyokai Shi, 26, 639 (1968); C. A., 70, 11417 (1969).
10. A. D. Walsh, Nature, 159, 165 (1947).

11. П. В. Зимаков, ЖФХ, 20, 133 (1946).
12. М. Ю. Лукина, Усп. химии, 31, 901 (1962).
13. J. W. Linnett, Nature, 160, 162 (1947).
14. G. L. Cunningham, A. W. Boyd, R. L. Mayer, W. D. Gwin, W. I. Lewan, J. Chem. Phys., 19, 676 (1951).
15. B. L. Hicks, T. E. Turner, W. W. Widule, J. Chem. Phys., 21, 564 (1953).
16. G. L. Cunningham, A. W. Boyd, R. J. Myers, W. D. Gwin, Там же, 19, 676 (1951).
17. M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, Tetrahedron, 11, 196 (1960).
18. E. Lippert, H. Prigge, Ann., 659, 81 (1962).
19. M. Tamres, S. Searles, J. Phys. Chem., 66, 1099 (1962).
20. S. Searles, M. Tamres, E. R. Lippincott, J. Am. Chem. Soc., 75, 2775 (1953).
21. H. S. Gutowsky, R. L. Ritedge, M. Tamres, S. Searles, Там же, 76, 4242 (1954).
22. E. Lippert, H. Prigge, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 67, 415 (1963).
23. R. A. Nelson, R. S. Jessup, J. Res. Natl. Bur. Std., 48, 206 (1952).
24. S. S. Butcher, J. Chem. Phys., 38, 2310 (1963).
25. R. Heilingotter, Kosmetik-Parfum.-Drogen Rundschau, 1955, 25.
26. W. I. Middleton, J. Org. Chem., 34, 3201 (1969).
27. H. Kim, J. Chem. Phys., 57, 1075 (1972).
28. L. A. Strait, R. Ketcham, D. Jambotkav, V. P. Shah, J. Am. Chem. Soc., 86, 4628 (1964).
29. D. R. Williams, L. T. Kontnik, J. Chem. Soc. (B), 1971, 312.
30. R. Ketcham, V. P. Shah, J. Chem. Eng. Data, 11, 106 (1966).
31. C. C. Price, P. F. Kirk, J. Am. Chem. Soc., 75, 2396 (1953).
32. T. Fujisawa, T. Kobori, Chem. Letters, 1972, 1065.
33. R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, P. G. Lehmann, A. C. Richards, R. Scattergood, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 1972, 41.
34. H. P. Neureiter, F. G. Bordwell, J. Am. Chem. Soc., 81, 578 (1959).
35. I. Moretti, G. Torre, G. Gotarelli, Tetrahedron Letters, 1971, 4301.
36. S. O. Jones, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., 60, 2452 (1938).
37. O. P. Strausz, H. E. Gunning, Там же, 84, 4080 (1962).
38. P. Fowlas, M. de Sorgo, A. J. Yarwood, O. P. Strausz, H. E. Gunning, Там же, 89, 1352 (1967).
39. O. P. Strausz, Adv. Chem. Ser., 110, 137 (1972).
40. K. S. Sidhu, E. M. Lown, O. P. Strausz, H. E. Gunning, J. Am. Chem. Soc., 88, 254 (1966).
41. E. M. Lown, E. D. Dedio, O. P. Strausz, H. E. Gunning, Там же, 89, 1056 (1967).
42. Hans-Georg Horn, Chem. Ztg., 95, 893 (1971).
43. W. R. Brasen, H. N. Cripps, C. G. Bottonley, H. W. Farlow, C. G. Krespan, J. Org. Chem., 30, 4188 (1965).
44. J. Frogen, V. Hornung, J. Pract. Chem., 56, 445 (1897).
45. Е. Ф. Гришикевич-Трофимовский, ЖРФХО, 48, 880 (1906).
46. H. Staudinger, F. Pfenniger, Ber., 49, 1941 (1916).
47. H. Staudinger, J. Siegwart, Helv. chim. acta, 3, 833 (1920).
48. H. Staudinger, J. Siegwart, Там же, 3, 840 (1920).
49. A. Schonberg, L. V. Vargha, Ann., 483, 176 (1930).
50. A. Schonberg, L. V. Vargha, Ber., 64, 1390 (1931).
51. A. Schonberg, S. Nickel, Там же, 64, 2323 (1931).
52. A. Schonberg, D. Cernik, Там же, 64, 2577 (1931).
53. A. Schonberg, S. Nickel, D. Cernik, Там же, 65, 289 (1932).
54. A. Schonberg, A. Fatten, A. Sammour, J. Am. Chem. Soc., 79, 6020 (1957).
55. A. Schonberg, W. Knoefel, E. Freese, K. Praefcke, Tetrahedron, 1968, 2487.
56. A. Schonberg, W. Knoefel, E. Freese, K. Praefcke, Chem. Ber., 103, 949 (1970).
57. D. Pagger, J. Vialle, Bull. Soc. Chim. France, 1969, 3327.
58. P. Metzner, Там же, 1973, 2297.
59. J. M. Beiner, D. Lecadet, D. Pagger, A. Thuillier, Там же, 1973, 1979.
60. J. M. Beiner, D. Lecadet, D. Pagger, A. Thuillier, Там же, 1973, 1983.
61. W. I. Middleton, W. H. Shockey, J. Org. Chem., 30, 1384 (1965).
62. W. I. Middleton, J. Med. Chem., 14, 1193 (1971).
63. W. I. Middleton, E. G. Howard, W. Sharkey, J. Org. Chem., 30, 1375 (1965).
64. N. Latif, J. Org. Chem., 27, 1633 (1962).
65. A. Schonberg, E. Freese, Chem. Ber., 96, 2420 (1963).
66. A. Schonberg, E. Freese, Chem. Ber., 95, 2810 (1962).
67. L. N. Vargha, E. Kovacs, Ber., 75, 794 (1942).
68. G. P. Hager, R. M. Burgison, J. Am. Pharm. Assos., 39, 7 (1950).
69. H. Klosterziel, H. J. Backer, Rec. trav. chim., 71, 1235 (1952).
70. G. Hesse, E. Reichold, Ber., 90, 2101 (1957).
71. G. Hesse, E. Reichold, S. Majumdar, Там же, 90, 2106 (1957).
72. G. Hesse, S. Majumdar, Chem. Ber., 93, 1129 (1960).
73. N. P. Neureiter, F. G. Bordwell, J. Am. Chem. Soc., 85, 1209 (1963).

74. R. Huisgen, Angew. Chem., 75, 604, 615, 742 (1963).
 75. N. P. Neureiter, J. Am. Chem. Soc., 88, 558 (1966).
 76. N. Tokura, T. Hagai. Sh. Matsumura, J. Org. Chem., 31, 349 (1966).
 77. L. This, J. Stratting. B. Zwanenburg, Red. trav. chim. Pays-Bas., 391, 1345 (1972).
 78. G. Opitz, K. Fischer, Angew. Chem., 77, 41 (1965).
 79. S. Rossi, S. Maiorana, Tetrahedron Letters, 1966, 263.
 80. L. A. Carpino, R. N. Rynbrandt, J. Am. Chem. Soc., 88, 5682 (1966).
 81. A. Schonberg, A. Rosenbach, O. Schutz, Ann., 454, 37 (1927).
 82. A. Schonberg, O. Schutz, W. Marschner, Ber., 60B, 2351 (1927).
 83. W. Reid, H. King, Ber., 94, 368 (1961).
 84. R. S. Moreau, Bull. Soc. chim. France, 1955, 1044.
 85. P. Beak, J. W. Worley, J. Am. Chem. Soc., 94, 597 (1972).
 86. D. Seyferth, W. Tronich, K. S. Marmor, W. E. Smith, J. Org. Chem., 37, 1537 (1972).
 87. D. Seyferth, S. P. Hopper, J. Org. Chem., 37, 4070 (1972).
 88. N. Latif, G. Fatty, B. Haggag, Tetrahedron Letters, 1965, 1155.
 89. N. Latif, G. Fatty, B. Haggag, Canad. J. Chem., 44, 629 (1966).
 90. J. F. King, T. Durst, Там же, 44, 819 (1966).
 91. Англ. пат. 943379 (1963); С. А., 60, 5460 (1964).
 92. Пат. США 3136744 (1964); С. А., 61, 4312 (1964).
 93. Пат. ФРГ 1236522 (1967).
 94. C. G. Krespan, W. R. Brasen, H. N. Cripps, Adv. Chem. Ser., 110, 179 (1972).
 95. A. Schonberg, M. Z. Barakat, J. Chem. Soc., 1939, 1074.
 96. Пат. США 3136781 (1964); С. А., 61, 5612 (1964).
 97. S. Scarles, E. F. Lutz, H. R. Hays, H. E. Mortensen, Org. Synt., 42, 59 (1962).
 98. П. Т. Сергеев, Б. Колычев, ЖОХ, 7, 1390 (1937).
 99. M. G. Ettlinger, J. Am. Chem. Soc., 72, 4792 (1950).
 100. E. E. van Tamelen, Там же, 73, 3444 (1951).
 101. C. C. J. Culvenor, W. Davies, W. E. Savidge, J. Chem. Soc., 1952, 4480.
 102. F. G. Bordwel, H. M. Andersen, J. Am. Chem. Soc., 75, 4959 (1953).
 103. C. C. J. Culvenor, W. Davies, K. H. Pausacker, J. Chem. Soc., 1946, 1050.
 104. Франц. пат. 797621 (1936); С. А., 30, 7122 (1936).
 105. R. E. Davis, J. Org. Chem., 23, 216 (1958).
 106. C. G. Moore, M. Porter, J. Chem. Soc., 1958, 2062.
 107. J. B. Wright, J. Am. Chem. Soc., 79, 1694 (1957).
 108. C. C. J. Culvenor, W. Davies, N. S. Heath, J. Chem. Soc., 1946, 272.
 109. H. Ohta, M. Ohta, Nippon Kagaku Zasshi, 77, 198 (1956); С. А., 52, 253 (1958).
 110. R. D. Shuets, R. L. Jacobs, J. Org. Chem., 26, 3467 (1961).
 111. Пат. США 3378592 (1968); С. А., 68, 115411 (1968).
 112. Г. Т. Изотов, М. Ф. Сорокин, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1972, № 70, 66.
 113. E. P. Adams, J. Chem. Soc., 1960, 2665.
 114. C. O. Guss, D. L. Chamberlain, J. Am. Chem. Soc., 74, 1342 (1952).
 115. R. G. Rewis, Там же, 89, 5605 (1967).
 116. Пат. США 3723462 (1973); С. А., 78, 159402 (1973).
 117. R. Ketcham, V. P. Shah, J. Org. Chem., 28, 229 (1963).
 118. K. Furukawa, M. Nomura, R. Oda, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 28, 74 (1952).
 119. Франц. пат. 1469471 (1967); С. А., 68, 21824 (1968).
 120. J. A. Durden, H. A. Stansbury, W. H. Catlette, J. Org. Chem., 26, 836 (1961).
 121. Neth. Appl. 6506490 (1965); С. А., 64, 15843 (1966).
 122. Англ. пат. 1092610 (1967); С. А., 68, 21823 (1968).
 123. Пат. США 3687976 (1972); С. А., 77, 152831 (1972).
 124. Франц. пат. 1505715 (1967); С. А., 70, 19908 (1969).
 125. Англ. пат., 1135800 (1968); С. А., 70, 47278 (1969).
 126. Франц. пат. 1515077 (1968); С. А., 70, 96782 (1969).
 127. Пат. США 3213108 (1965); С. А., 64, 3483 (1966).
 128. Франц. пат., 1390207 (1965); С. А., 63, 1768 (1965).
 129. Пат. США 3409635 (1968); С. А., 70, 10047 (1969).
 130. Пат. ФРГ 1082915 (1960); РЖХим, 1962, 12Л1336.
 131. О. Н. Нуретдинова, ЖОХ, 39, 2141 (1969).
 132. Б. А. Арбузов, О. Н. Нуретдинова, Л. З. Никонова, Изв. АН СССР, сер. хим. 1969, 167.
 133. О. Н. Нуретдинова, Б. А. Арбузов, Материалы научн. конф. ин-та орг. физ. хим. АН СССР, изд. АН СССР, Казань, 1970, стр. 17.
 134. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, В. Н. Одноралова, ЖОХ, 25, 2274 (1955).
 135. T. H. Chan, J. R. Finkenbine, J. Am. Chem. Soc., 94, 2880 (1972).
 136. M. Delepine, Bull. Soc. chim. France, 27, 740 (1920).
 137. M. Delepine, C. r., 171, 36 (1920).
 138. M. Delepine, P. Jaffreux, Bull. Soc. chim. France, 29, 136 (1921).
 139. M. Delepine, P. Jaffreux, C. r., 172, 158 (1921).

140. M. Delepine, S. Eschenbrenner, Bull. soc. chim. France, 33, 703 (1923).
141. C. Calingaert, Bull. soc. chim. Belg., 31, 109 (1922).
142. A. Y. Merril, P. P. Perkins, J. Am. Chem. Soc., 51, 3508 (1929).
143. R. Salchow, Kautschuk, 13, 119 (1937); 14, 12 (1938).
144. M. Mousseron, C. r., 215, 201 (1942).
145. J. F. McGhie, W. A. Ross, F. J. Juffetti, B. E. Grimwood, J. Chem. Soc., 1962, 4638.
146. Пат. США 2183240 (1939); C. A., 34, 2395 (1940).
147. Англ. пат. 508932 (1939); C. A., 34, 2863 (1940).
148. Датск. пат. 47835 (1940); C. A., 34, 6302 (1940).
149. F. P. Doyle, D. O. Holland, K. P. L. Mansford, J. H. C. Nayler, A. Queen, J. Chem. Soc., 1960, 2660.
150. А. М. Орлов, Н. Д. Кулешова, И. Л. Кнуянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1400.
151. М. Г. Линькова, А. М. Орлов, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнуянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1148.
152. Л. П. Паршина, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнуянц, Там же, 1970, 931.
153. М. Г. Линькова, Л. П. Паршина, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнуянц, Там же, 1968, 2413.
154. Л. П. Паршина, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнуянц, Там же, 1970, 930.
155. Н. М. Каримова, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнуянц, Там же, 1973, 212.
156. Н. М. Каримова, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнуянц, Авт. свид. 376378 (1973); Бюл. изобр. 1973, № 17.
157. J. A. Durden, H. A. Stausbury, W. A. Catlette, J. Am. Chem. Soc., 81, 1943 (1959).
158. C. C. Tung, A. J. Spezzale, J. Org. Chem., 29, 1577 (1964).
159. C. C. Tung, A. J. Spezzale, Там же, 28, 1353 (1963).
160. T. G. Owen, C. L. Gladis, L. Field, J. Chem. Soc., 1962, 501, 654.
161. W. J. Wenisch, Diss. Abstr., 18, 808 (1958); C. A., 52, 11806 (1958).
162. Пат. США 2694073 (1954); C. A., 49, 3465 (1955).
163. Neth. Appl. 6514232 (1966); C. A., 65, 15323 (1966).
164. R. M. Evans, J. B. Fraser, L. N. Owen, J. Chem. Soc., 1949, 248.
165. J. S. Harding, L. W. C. Miles, L. N. Owen, Chem. Ind., 1951, 887.
166. L. W. Miles, L. N. Owen, J. Chem. Soc., 1952, 817.
167. D. O. Reynolds, D. L. Fields, D. L. Johnson, J. Org. Chem., 26, 5130 (1961).
168. L. Goodman, A. Benites, B. R. Baker, J. Am. Chem. Soc., 80, 1680 (1958).
169. J. S. Harding, L. N. Owen, J. Chem. Soc., 1954, 1528.
170. A. M. Creighton, L. N. Owen, Там же, 1960, 2024.
171. Бельг. пат. 616671 (1962); C. A., 60, 2890 (1964).
172. J. S. Christensen, L. Goodman, J. Am. Chem. Soc., 82, 4738 (1960).
173. D. A. Lightner, C. Djerassi, Tetrahedron, 21, 583 (1965).
174. K. Takeda, T. Komono, J. Kawanami, Там же, 21, 329 (1965).
175. Пат. ФРГ 2222239 (1972); C. A., 78, 43244 (1973).
176. Пат. США 3746723 (1973); C. A., 79, 78593 (1973).
177. D. S. Dittmer, G. C. Levy, J. Org. Chem., 30, 636 (1965).
178. Пат. США 2766256 (1956); C. A., 51, 8802 (1957).
179. L. Goodman, B. R. Backer, J. Am. Chem. Soc., 81, 4924 (1959).
180. E. Taeger, Z. E. Hewehi, J. Pract. Chem., 18, 255 (1962).
181. J. E. Christensen, L. Goodman, J. Am. Chem. Soc., 83, 3827 (1961).
182. S. Seearles, E. F. Lutz, Там же, 80, 3168 (1958).
183. S. Seearles, H. R. Hays, E. F. Lutz, J. Org. Chem., 27, 2828 (1962).
184. Франц. пат. 1307385 (1962); C. A., 58, 9027 (1963).
185. D. D. Reynolds, J. Am. Chem. Soc., 79, 4951 (1957).
186. Пат. США 2828318 (1958); C. A., 52, 14651 (1958).
187. B. C. Этлис, ЖОрХ, 1, 730 (1965).
188. M. Grayson, Ch. Farley, Chem. Commun., 1967, 831.
189. F. Lautenschlaeger, N. V. Schwartz, J. Org. Chem., 34, 3991 (1969); Neth. Appl. 6611241 (1967); C. A., 67, 54029 (1967).
190. Англ. пат. 1150885 (1969); РЖХим, 1970, 2Н121П.
191. Франц. пат. 1428415 (1966); C. A., 65, 15323 (1966).
192. T. Fujisawa, T. Kobori, Chem. Letters, 1972, 935.
193. T. Fujisawa, T. Kobori, Там же, 1972, 1065.
194. Франц. пат. 1503190 (1967); C. A., 69, 86807 (1967).
195. L. Ramberg, B. Backlung, Arkiv Kemi, 13 A (N27) (1940); C. A., 34, 4725 (1940).
196. F. G. Bordwell, G. D. Copper, J. Am. Chem. Soc., 73, 5187 (1951).
197. L. A. Paguette, Там же, 86, 4085 (1964).
198. L. A. Paguette, Там же, 86, 4089 (1964).
199. L. A. Paguette, Там же, 86, 4383 (1964).

200. L. A. Paguette, L. S. Wittenbrook, Chem. Commun., 1966, 471.
201. L. A. Paguette, L. S. Wittenbrook, J. Am. Chem. Soc., 89, 4483 (1967).
202. L. A. Paguette, L. S. Wittenbrook, V. V. Kane, Там же, 89, 4487 (1967).
203. L. A. Paguette, L. S. Wittenbrook, J. Am. Chem. Soc., 90, 6790 (1968).
204. L. A. Carpino, L. V. McAdams, Там же, 87, 5804 (1965).
205. L. A. Carpino, L. V. McAdams, R. H. Rynbrandt, J. W. Spiewak, Там же, 93, 476 (1971).
206. L. A. Carpino, H-Wu Chen, Там же, 93, 785 (1971).
207. Пат. США 2436233 (1948); С. А., 42, 3775 (1948).
208. Neth. Appl., 6512117 (1966); С. А., 65, 3834 (1966).
209. Пат. США 3622597 (1971); С. А., 76, 59428 (1972).
210. К. А. Петров, Г. А. Сокольский, ЖОХ, 27, 2711 (1957).
211. B. B. Jarvis, S. D. Dutkey, H. L. Ammon, J. Am. Chem. Soc., 94, 2134 (1972).
212. E. W. Abel, D. A. Armitage, R. P. Bush, J. Chem. Soc., 1964, 2455.
213. Б. М. Гладыштейн, Л. З. Соборовский, ЖОХ, 30, 1950 (1960).
214. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, Л. Растейкине, В. Заболайте, Н. Посюте, И. Л. Кнуниянц, ДАН, 203, 1072 (1972).
215. Пат. США 2212141 (1940); С. А., 35, 463 (1941).
216. Б. А. Арбузов, О. Н. Нуретдинова, Л. З. Никонова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 167.
217. А. М. Кулиев, В сб. Присадки к маслам. Тр. 2-го Всес. научно-техн. совещ., «Химия», М., 1966, стр. 77.
218. А. М. Кулиев, К. Бяшимов, У. У. Утабаев, З. А. Струмбревиччайт, М. Л. Салимов, ЖОрХ, 6, 1212 (1970).
219. А. М. Кулиев, Изв. АН ТуркмССР, сер. физ.-хим. и геол. наук, 5, 116 (1970).
220. О. Н. Нуретдинова, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 550.
221. А. М. Кулиев, К. Бяшимов, К. З. Гусейнов, Ф. Н. Мамедов, ЖОрХ, 8, 2256 (1972).
222. А. М. Кулиев, К. Бяшимов, Ф. Н. Мамедов, Изв. АН ТуркмССР, сер. физ.-хим. и геол. наук, 1972, 119.
223. А. М. Кулиев, К. Бяшимов, Ф. Н. Мамедов, ДАН Азерб. ССР, 29, 33 (1973).
224. О. Н. Нуретдинова, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2318.
225. О. Н. Нуретдинова, Ф. Ф. Гусева, Б. А. Арбузов, Там же, 1969, 2851.
226. M. Sander, Monatsh. Chem., 96, 896 (1965).
227. О. Н. Нуретдинова, Б. А. Арбузов, Ф. Ф. Гусева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1881.
228. О. Н. Нуретдинова, Ф. Ф. Гусева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1910.
229. Б. А. Арбузов, О. Н. Нуретдинова, И. Д. Неклесова, Там же, 1971, 2213.
230. Б. А. Арбузов, О. Н. Нуретдинова, Ф. Ф. Гусева, Материалы научн. конф. ин-та орг. физ. хим. АН СССР, изд. АН СССР, Казань, 1970, стр. 14.
231. О. Н. Нуретдинова, Б. А. Арбузов, То же, 1971 г., стр. 1.
232. Пат. ФРГ 1086712 (1961); РЖХим, 1962, 19Л292.
233. Пат. США 3634457 (1972); С. А., 77, 34286 (1972).
234. Пат. США 3728371 (1973); С. А., 79, 5246 (1973).
235. С. И. Садых-Заде, К. А. Джагаров, Ш. К. Киазимов, Уч. зап. Азерб. универ., сер. хим., 1971, 42.
236. G. E. Hartzell, J. N. Paige, J. Am. Chem. Soc., 88, 2616 (1966).