

УДК 547.269:547.71

СТРОЕНИЕ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТИИРАНОВ

А. В. Фокин и А. Ф. Коломиец

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

Систематизированы сведения о синтезах и строении тиранов, эписульфоксидов и эписульфонов алкенов. Проведена классификация методов образования тиранового цикла. Рассмотрены способы синтеза, основанные на гомолитическом, анионотропном и катионотропном замыкании тирановых циклов, а также на превращениях тиранов, протекающих без раскрытия цикла.

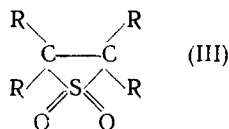
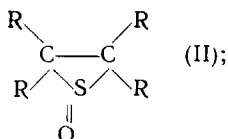
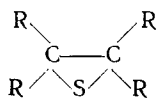
Библиография — 236 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	306
II. Строение тиранов	307
III. Методы синтеза тирановых соединений	309

I. ВВЕДЕНИЕ

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



До недавнего времени тираны 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 тиранов 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 тиранов посвящено более 400 работ. Почти половина из них рассмотрены в обзорах¹⁻⁹. Значительные успехи, достигнутые в химии тиранов за последнее десятилетие, послужили стимулом к новому обобщению сведений в этой интересной области органической химии.

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

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

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

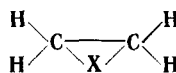
II. СТРОЕНИЕ ТИРАНОВ

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

Основные параметры молекул



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	116°41'	116°41'	116°00'
CXC	—	61°24'	65°48'

Результаты электронографического изучения (см. табл. 1) этиленимины^{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 бутadiене (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-

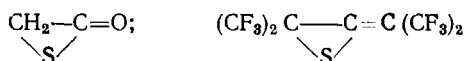
чение тетраэдрического угла и приближается к значению угла HCH в этилене. Длины связей между C-атомами цикла и гетероатомом равны или несколько больше величин соответствующих связей в ациклических аминах, простых эфирах и сульфидах.

Приведенные выше сведения о строении гетероаналогов циклопропана позволяют говорить о наличии в их молекулах двух типов *эндо*-связей. Двухуглеродный скелет цикла имеет повышенный, по сравнению с насыщенной связью C—C, *s*-характер. По основным параметрам эта связь приближается к σ -связи этилена. Остальные две *эндо*-связи образуются за счет *p*-электронов гетероатома и частично гибридных *p*-электронов C-атомов. При этом осуществляется промежуточный между боковым π -связывающим и концевым σ -связывающим способ 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 C-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 *3p*-электронов. Повышенный *sp*²-*sp*²-характер связи C—C в тиранах, кроме приведенных данных, подтвержден исследованием строения пропиленсульфида²⁴. Длина связи CH₂—CH (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 C-атомов. Одним из подтверждений *sp*²-гибридного состояния углеродных атомов тиранового цикла можно считать существование молекул тиранона-2²⁵ и 2,2-бис-трифторметил-3-гексафторизопротопилидентиирана²⁶.



Повышенный *s*-характер связи C—C в тиранах обусловлен высоким *p*-характером связи C—S. В ряду этиленсульфид — этиленсульфоксид — этиленсульфон с включением *p*-электронов атома серы в дополнительные валентные связи снижается стабильность тиранового цикла и изменяется характер C—C-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 тиранового цикла находятся в sp^3 -гибридном состоянии.

Высокий p -характер связи С—S определяет псевдоненасыщенный характер и электрофильные свойства тиранов, что подтверждено спектральными исследованиями замещенных в пара-положении стиролсульфидов²⁸. Вполне вероятно, что в формировании π -электронной плотности тиранового 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 тиранового 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 тиранового 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 энтальпии 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 ассиметричного ротатора с плоскостью симметрии, перпендикулярной плоскости кольца ССS. Поэтому, его 2,3-дизамещенные производные существуют в виде двух геометрических изомеров (*цис*- и *транс*-). Внутренне-компенсированная *цис*-форма симметричных 2,3-дизамещенных тиранов оптически неактивна. Монозамещенные тираны, *транс*-изомеры и ассиметричные *цис*-изомеры 2,3-дизамещенных тиранов могут быть получены в оптически чистом состоянии^{31–35}.

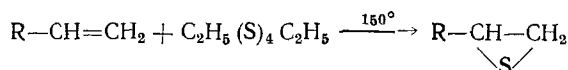
III. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТИРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для получения тиранов 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 тирановых соединений без раскрытия цикла.

1. Методы, основанные на гомолитическом замыкании тирановых циклов

а. Сульфирование алкенов

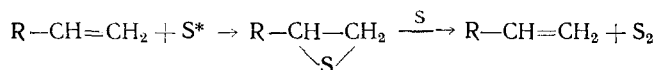
Ранние попытки сульфирования этилена, пропилена и циклогексена атомарной серой, образующейся при пиролизе диэтилтетрасульфида, оказались малоэффективными³⁶. Выход эпитиосоединений не превышал нескольких процентов ввиду низкого выхода атомарной серы в реакции.



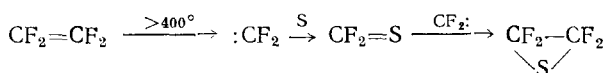
Лучшие результаты получены при использовании в качестве источника атомарной серы сероокиси углерода³⁷⁻³⁹. Облучение смеси сероокиси углерода и этилена или пропилена УФ-светом (255—229 нм) при 25° приводит к образованию соответствующих алкиленсульфидов с выходом 60—100% на вступивший в реакцию олефин.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

В условиях фотолиза воздействию атомарной серой легко подвергается гексафторциклобутен⁴¹. Образующийся в процессе реакции перфторциклобутенсульфид нестабилен и при 20° имеет время полураспада около одной минуты. Тетрафторэтилен при 445° взаимодействует с элементарной серой с образованием смеси тетра-, три- и моносулфидов^{42, 43}. Тетрафтортиран в этих условиях получен с выходом 2%.

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



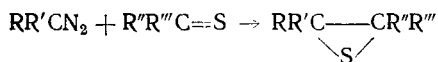
Высокотемпературное сульфирование тетрафторэтилена, как показано в обстоятельном исследовании⁴³, протекает через стадию образования дифторкарбена:



6. Конденсация серы и ее соединений с диазоалканами

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

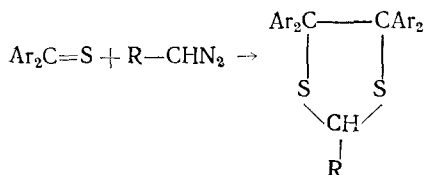
В 1916—1920 гг. Штаудингер и сотр.⁴⁶⁻⁴⁸ доложили об образовании эпителиосоединений при взаимодействии диазоалканов с ароматическими тиокетонами, тиофосгеном и тиобензоилхлоридом:



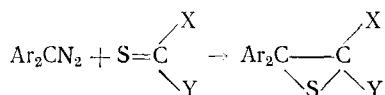
Реакции гладко протекают при комнатной температуре и после прекращения выделения азота конечные вещества выделяются с высоким выходом.

Возможности использования метода Штаудингера для получения тиранов, 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 диарилдiazометанами. При взаимодействии с диазометаном, diaзоэтаном и карбэтоксидiazометаном образуются 1,3-дитио-

ланы.

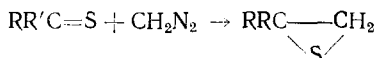


Эпитиосоединения были получены также реакцией диарилдiazоалканов с другими тионовыми соединениями и, в том числе, дифенилтритиокарбонатом, хлорангидридами фенилдитио- и тиюгольной кислоты и ксантогенсульфидом.



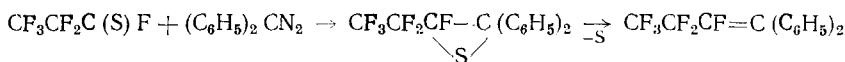
Аналогично диарилдiazометанам с производными тиюгольной кислоты реагирует diaзоэтан⁵². Однако diaзометан и в этом случае вступает в реакции аномально с образованием производных 1,3-дитиолана.

В последнее время в реакцию с diaзоалканами были успешно введены алифатические тиокетоны⁵⁷. В этом случае с diaзометаном получены нормальные продукты конденсации — 2,2-дизамещенные тираны.

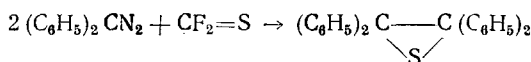


Циклоалкентиионы с diaзоалканами превращаются в сложную смесь веществ, из которой выделены тираны, дитиоланы и алкены⁵⁸. В реакциях diaзометана⁵⁹, diaзоэтана и диметилдiazометана⁶⁰ с тиокетонами, тио- и дитиоацилатами наряду с тиранами выделены олефины, 1,2,3- и 1,3,4-тиадиазолины. В некоторых случаях, например при взаимодействии флуорентиона с дифенилдiazометаном⁶⁴, единственным продуктом превращений являются алкены.

В отличие от ароматических тиокетонов⁶⁵, гексафтортиоацетон легко образует 2,2-бис-(трифторметил) тираны не только с дифенилдiazометаном, но и с карбэтоксидiazометаном⁶¹. Фторангидрид тиоперфторпропионовой кислоты также вступает в реакции с diaзоалканами, однако образующиеся алкиленсульфиды легко подвергаются спонтанному десульфированию и конечным итогом этих превращений является образование алкенов⁶²:

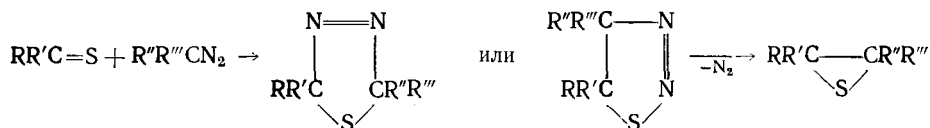


Тиокарбонилфторид с дифенилдiazометаном вступает в обменные реакции^{43, 63}, следствием чего является образование тетрафенилтирана.

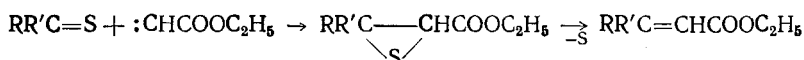


Механизм сложных превращений в системах тионовое соединение — diaзоалкан тщательно не исследовался. Вполне вероятно предположение о первоначальной конденсации diaзоалкана и тионового соединения по Пехману с образованием 1,2,3- или 1,3,4-тиадиазолина, разрушение которых с выделением азота сопровождается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

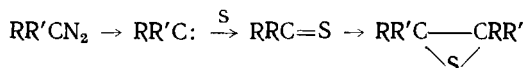
мыканием тиранового цикла по связи C—C или C—S.



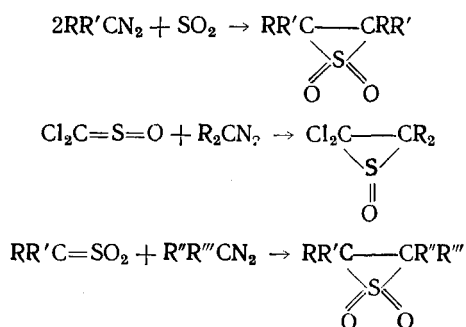
Вся совокупность превращений в этих системах может быть объяснена также, исходя из предположения о первоначальном образовании в реакционной массе карбенов. Присоединение последних по связи C=S может привести к образованию как тирана, так и 1,3-дитиолана. Подтверждением последнего механизма образования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



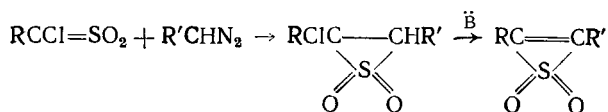
а также легко протекающие в обычных условиях проведения рассматриваемых синтезов превращения диазоалканов с серой^{64, 66}, где предварительное образование карбена является наиболее вероятным процессом.



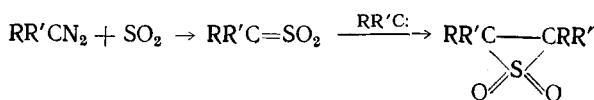
Способность к конденсации с координационно ненасыщенными соединениями серы является общим свойством диазоалканов. Кроме тионовых соединений и серы в реакции с диазоалканами гладко вступают сернистый ангидрид⁶⁷⁻⁷⁶ и сульфены⁷¹⁻⁸⁰.



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-алкилэписульфены в условиях реакции превращаются в тиран-1,1-диокиси.

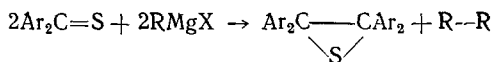


Наиболее вероятным путем образования цикла эписульфонов считают механизм, включающий предварительное образование карбенов⁷⁶.

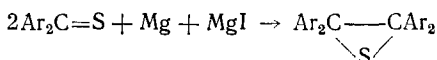


в. Конденсации тионовых соединений с карбенами

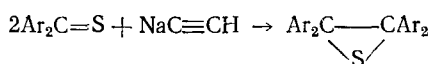
В 1927 г. Шонберг и сотр. доложили об образовании тетраарилтиранов в реакциях тиобензофенонов с реактивами Гриньяра⁸¹.



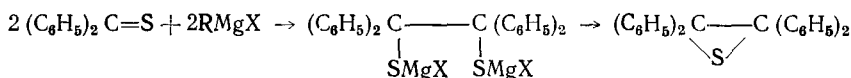
Результат этой реакции не зависит от природы магнийорганического соединения: с алкил- или арилмагнийбромидами (иодидами) тиокетоны легко взаимодействуют, превращаясь в тираны с высоким выходом. Аналогичные результаты получены при обработке тиокетонов металлическим магнием в присутствии иодида магния⁸².



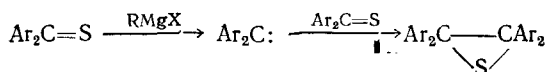
Позже было отмечено образование тиранов при обработке тиокетонов ацетиленидом натрия⁸³.



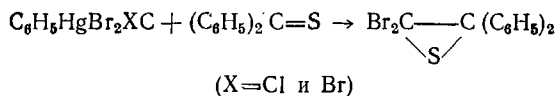
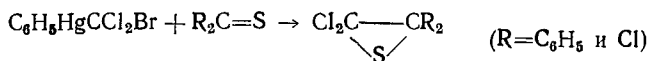
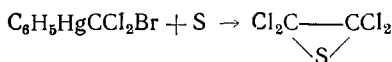
Автор работы⁸⁴ считает, что промежуточным продуктом реакции тиобензофенона с реактивами Гриньяра является дитиобензпинакон.



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



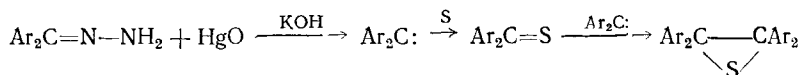
Конденсации карбенов с серой и тионовыми соединениями широко изучены в работе Сейферса и др.⁸⁶, применивших в качестве источника карбенов различные фенил(тригалометил)ртутные соединения. Бромдихлор-, дибромхлор- и трибромметильные производные гладко взаимодействуют с серой, тиофосгеном и тиобензофеноном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



Только фенилтрифторметилртуть не образует эпитиосоединения в реакции с тиобензофеноном⁸⁷.

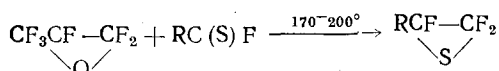
Высокая способность карбенов вступать в реакции с элементарной серой и тионовыми соединениями была использована для разработки препаративного простого способа получения тетраарилтиранов^{88, 89}. Способ состоит в обработке кетогидразонов окисью ртути в присутствии гидро-

окиси калия и элементарной серы:



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

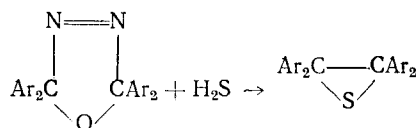
В ряде работ показана возможность получения полифторсодержащих тиранов путем пиролизических превращений фторсодержащих соединений с образованием дифторкарбена в присутствии серы и ее соединений. К этим синтезам относится высокотемпературное сульфирование тетрафторэтилена⁴³, а также реакции окиси гексафторпропилена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



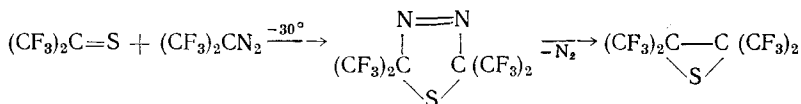
Выход полифтортиранов в этих условиях обычно невысокий, что обусловлено течением побочных превращений конечных веществ, связанных с их десульфированием и изомеризацией.

г. Синтезы тиранов пиролизом гетероциклических соединений

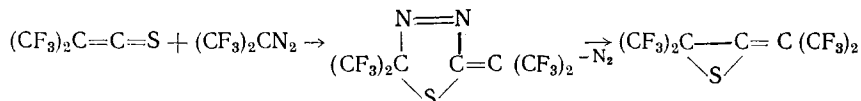
Примеры этих реакций в настоящее время немногочисленны. В 1939 г. Шонберг и сотр.⁹⁵ показали, что при нагревании оксадиазино в атмосфере сероводорода с высоким выходом образуются тираны.



Мидлтон²⁶ из перфтортиоацетона и бис-(трифторметил)дiazометана в мягких условиях получил 2,2,5,5-тетра-(трифторметил)-1,3,4-тиадiazин, который пиролизом превратил в тетра-(трифторметил)тиран.

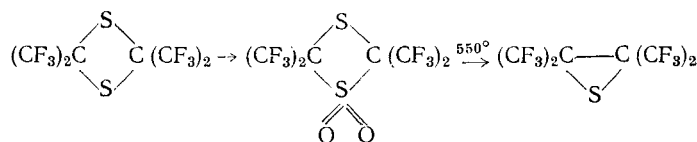


Аналогично гексафтортиоацетону в реакцию вступает бис-(трифторметил)-тиокетен. Этим путем был получен первый представитель алкиленсульфидов, тирановый цикл которого связан с заместителем связью $\text{C}=\text{C}$.

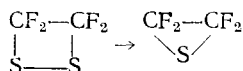


Мидлтон разработал также способ получения перфторированных тетраалкилтиранов из димеров тиокетенов⁹⁶. Окисляя последние хромовым ангидридом в азотной кислоте, он получил сульфоны, которые пиролизом над платиной в атмосфере сернистого ангидрида превращены

в эпитиосоединения.



Тетрафтортиран, наряду с другими продуктами, получен также при пиролизе тетрафтордитиациклобутана⁹⁴.

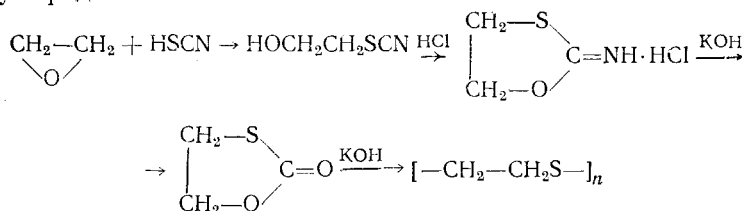


Свободнорадикальная природа рассмотренных синтезов тиранов несомненна. Во всех из них, за исключением последнего, протекает гомолитическое замыкание тиранового цикла с образованием связи С—С.

2. Реакции анионотропного замещения атома кислорода оксиранов на атом серы

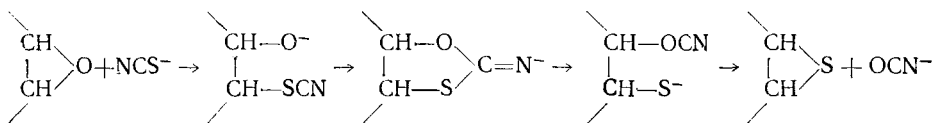
Синтезы алкиленсульфидов реакцией их кислородных аналогов с тиоцианатами щелочных металлов и тиомочевинной в настоящее время стали классическими и рекомендуются для препаративного использования как наиболее удобный метод получения этих веществ⁹⁷.

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 Колычевым⁹⁸. 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 эпоксисоединений с тиоцианатами щелочных металлов, который достаточно строго доказан Ван Тамеленом¹⁰⁰ и независимо Прайсом и Кирком³¹.

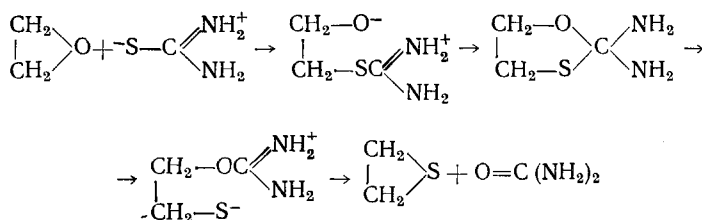
Образование алкиленсульфидов в этих реакциях по Этлингеру включает нуклеофильное раскрытие оксиранового кольца тиоцианат-анионом, изомеризацию образовавшегося алкокси-аниона через промежуточное циклическое состояние в тиолат-анион и превращение последнего в эпитиосоединение с отщеплением цианат-аниона:



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

Ван Тамелен показал, что окись циклогексена с тиоцианатом калия, 2-роданциклогексанол и хлоргидрат имина моно thiоциклогексенолкарбоната 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-эпоксипропана с тиоцианатом калия ими получен *L*(—)-2,3-эпителибутан. Все эти факты согласуются с представлениями Этлингера о механизме превращения оксиранов в тираны.

Сходный механизм образования тиранов в реакции окисей олефинов с тиомочевинной 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)изотиомочевинны. Основанием для этого послужили экспериментальные данные о высоком выходе тиранов лишь в средах со значением pH, близким к 7.

В последнее время дополнительное подтверждение предложенных Этлингером и Калвенором механизмов превращения эпоксисоединений в эпителиалканы получены при изучении реакций тиоцианата калия и тиомочевинны с оптически активными окисями стирола, ω-метилстирола и стилибена³⁵. Показано, что превращения указанных соединений в тираны сопровождается инверсией конфигурации исходных молекул при обоих C-атомах цикла, что может быть понято только с учетом образования переходных циклических состояний в процессе реакции.

Возможности получения эпителиосоединений из окисей олефинов и тиоцианатов щелочных металлов или тиомочевинны весьма широки. Этим методом получены этилен- и пропиленсульфиды¹⁰³⁻¹⁰⁵, *цис*- и *транс*-изомеры эпителибутана 2,3-^{31, 34}, изобутиленсульфид¹⁰³, октенсульфид-1,2¹⁰⁶, этилаль формилтирана¹⁰⁷, моносульфид бутадиена¹⁰⁸, циклогексенсульфид и его производные^{103, 108}, эпителиохлоргидрин¹⁰³, алкокси- и арилоксиметилтираны¹⁰⁹⁻¹¹³, алкилтиометил- и диалкиламинотиметилтираны^{100, 113}, стиролсульфид и его замещенные в ядро производные^{28, 35, 114, 115}, эфиры эпителиодиекарбоновых кислот¹¹⁶, 4-пиперидилтираны³³ и другие соединения.

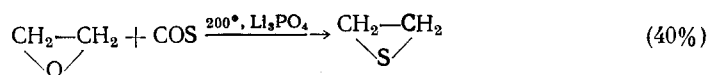
Широкие исследования рассматриваемых реакций Калвенор и сотр.¹⁰⁸ показали, что этим методом не могут быть получены лишь эпителиосоединения с электроотрицательными группами при тирановом цик-

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 десульферирующиеся тираны. 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 эпитиосоединений в реакциях оксиранов с тиоцианатами щелочных металлов или тиомочевинной 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 тиранов получают при использовании безводных полярных растворителей.

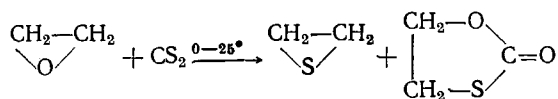
Вместо тиоцианатов щелочных металлов и тиомочевины можно использовать роданистый аммоний, арил- и диарилтиомочевины, амиды тиокарбоновых кислот и некоторые тиокарбоновые кислоты^{24, 103}. Реакции с этими агентами протекают в условиях синтезов тиранов из эпокисоединений с тиомочевинной или тиоцианатами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

В последнее время разрабатываются промышленные методы получения алкиленсульфидов из их кислородных аналогов и доступных серосодержащих 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 трилитийфосфат.



По патентным данным образование алкиленсульфидов из эпокисоединений 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 тиранов достигает 90% на вступивший в реакцию оксиран.

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



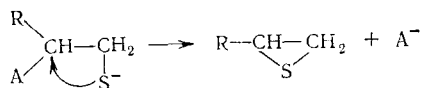
Несколько хуже результаты получены при катализе этой реакции хлоридом лития в присутствии сероводорода¹²⁶. Основными продуктами реакции при такой паре катализаторов являются этиленмоно- и дитиокарбонаты, а этиленсульфид образуется с выходом до 20%.

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

сульфидами в условиях кислотного катализа¹³⁵ также протекает по механизму Калвенора.

Особенностью рассмотренных выше методов синтеза тиранов 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 аниотропных превращений в процессах ионной алкокси-тиолатной перегруппировки и замыкания тиранового цикла. Движущей силой первого процесса является макроэргический характер тиаоцильной связи. Положительный эффект полярного растворителя в этом случае очевиден, как и в других случаях нуклеофильного замещения у координационно ненасыщенных атомов углерода и фосфора.

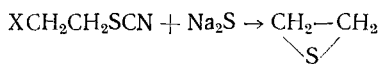
Завершающие стадии образования тирановых циклов из оксирановых во всех рассмотренных случаях весьма схожи. Превращение тиолат-аниона в тиран можно представить как процесс аниотропного замыкания цикла с отщеплением более слабого нуклеофида — алкоксид-аниона.



Аниотропному замыканию тиранового цикла способствуют сравнительно низкая энтальпия напряжения тиранового цикла, малая способность к сольватации, следовательно, повышенная реакционная способность тиолатаниона, а также высокий эффект сольволиза уходящих алкокси-анионов.

3. Реакции аниотропного образования тиранов из 2-замещенных алкантиолов и их производных

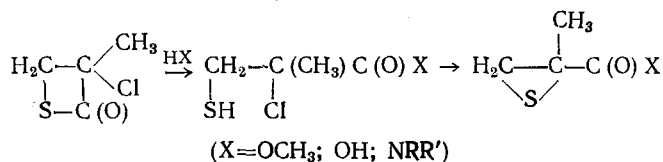
Исторически первым примером этих реакций являются синтезы тиранов по Делепину¹³⁶⁻¹⁴⁰, описание которых появилось вскоре после сообщений Штаудингера о синтезах тетраарилтиранов. Метод Делепина позволил впервые получить низшие представители эпитиосоединений. Основу синтезов составляют реакции вицинальных дородан- и галогенроданалканов с сульфидом натрия.



Этим методом получены этилен- и пропилен-сульфиды¹³⁸⁻¹⁴¹, тетраметилтииран¹⁴², эпителиалканкарбоновые 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}. Эпителиалканкарбоновые кислоты получены обработкой соответствующих вицинальных диородан-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 тираны в связи с наличием эффективных методов вицинально-го хлорроданирования алкенов.

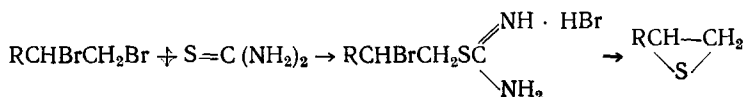
Аналогичные галогенгидринным синтезам эпокисоединений синтеза тиранов из 2-галогеналкантиолов были опубликованы впервые в 1939 г. ¹⁴⁶⁻¹⁴⁸. Высокий выход этиленсульфида (до 98%) получен в относительно мягких условиях путем добавления щелочного агента к хлорэтилмеркаптану, при поддержании рН среды около 7,5—9,5. В сходных условиях этим методом получены циклогексен- и циклопентен- (выход до 80%) ¹⁰⁰, меркаптопропилен- и меркаптоизобутилен-сульфиды ¹⁴⁹.

Рассматриваемая реакция широко использована в работах Кнунянца 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 тиомочевинной ^{104, 157}, обработкой *виц*-дитиолацетатов основаниями ^{158, 159}, а также реакцией тиокетонров с хлорацетатами ¹⁶⁰ оказались безуспешными. Простейшие представители этого ряда соединений были впервые получены с хорошим выходом путем обработки тиолактона α -хлоризомазляной кислоты аммиаком и аминами ¹⁵⁰, смесью спирта с триэтиламином ¹⁵¹ или разбавленным раствором щелочи ¹⁵². Реакции протекают путем предварительного раскрытия тиолактонного цикла.

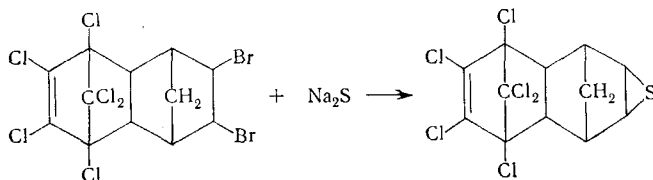


Подобные соединения с выходом до 90% синтезированы также путем мягкой щелочной обработки производных α -хлор- β -меркаптокарбоновых кислот ¹⁵³⁻¹⁵⁶, полученных гидролизом соответствующих ацильных производных.

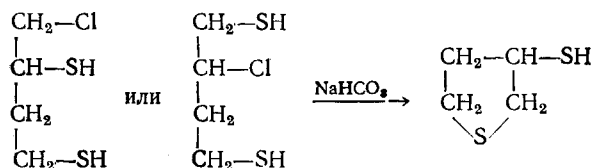
Аналогично 2-галогеналкантиолам в реакции вступают соли 2-галогеналкилизотиурония, образующиеся при взаимодействии вицинальных дигалогеналканов с тиомочевинной ¹⁶¹.



С образованием 2-галогеналкантиолов, по-видимому, связаны превращения в тираны вицинальных дигалогеналканов при взаимодействии с сульфидом натрия ¹⁶².

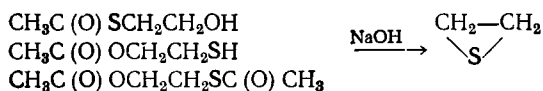


ции наблюдали только при циклизации 1,4- и 1,3-димеркаптохлорбутанов¹⁴⁹, где вместо ожидаемого ω-меркаптоэпителибутана-1,2 был выделен 3-меркаптотиофан.

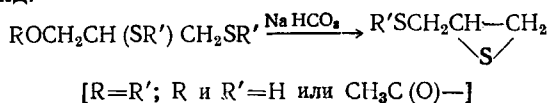


Таким образом, возможности синтеза эпитиосоединений из 2-галогеналкантиолов оказались весьма широкими. Метод позволяет получать сульфиды напряженных циклоалкенов и тиоглицидные кислоты, которые в других синтезах не образуются.

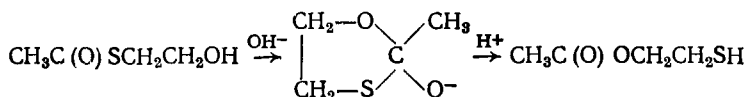
В 1949 г. появились первые сообщения о синтезах тиранов из O-, S-, а также O- и S-ацетильных производных 2-меркаптоалканолов^{164–166}.



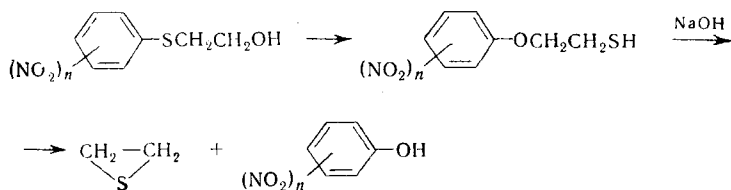
Частично или полностью ацилированный 2,3-димеркаптопропанол этим методом был превращен в меркаптопропиленсульфид или в ацетилтио-пропиленсульфид.



Анализируя работы^{164–166}, Калвенор пришел к заключению¹⁰¹, что образование тиранов 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.



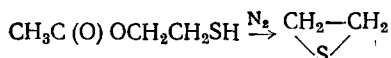
Отсюда следовало, что в тираны могут превращаться разнообразные производные меркаптоалканолов типа RSCH₂CH₂OH, в которых R является электроотрицательной группой с координационноненасыщенным центральным атомом. Последнее и было подтверждено автором¹⁰¹ на примере реакции 2-оксиэтилнитрофенилсульфидов с основаниями.



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

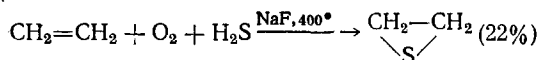
монотиоэтиленгликоля¹⁶⁷. Их обработкой метилатом натрия этиленсульфид синтезирован с выходом 70—80%. С высоким выходом получены циклопентен- и циклогексенсульфиды из *транс*-2-ацетилтиоциклопентилацетата и *транс*-2-ацетилтиоциклогексанола¹⁶⁸. В работе¹⁶⁹ эти же соединения получены щелочным разложением *транс*-2-ацетилтиоциклоалканолтозилатов. Авторами¹⁴⁹ изучены синтезы тиранов из триацетатов димеркапто-изобутанола, -пентанола, -гексанола и -деканоло. Полностью ацилированная 6-меркаптоглюкоза превращена в тиран путем обработки метилатом натрия¹⁷⁰. Подобные соединения были получены также щелочным разложением S-ацил-О-тозилпроизводных углеводов^{172—174}. Запатентовано получение алкиленсульфидов¹⁷¹ из 2-оксиалкилтиоловых и 2-меркаптоалкиловых эфиров алкокси-, 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 тиранов и колеблются от 25 до 85%.

В последнее время разработан каталитический способ превращения 2-меркаптоалкилацетатов в тираны¹⁷⁵.

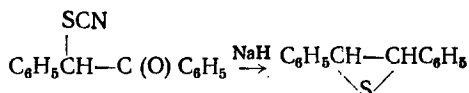


Эфиры в зону реакции подают в смеси с ксилолом в атмосфере азота. Катализатор готовят на основе алюминия с добавками окисей натрия, железа и кремния. Конверсия 2-меркаптоэтилацетата составляет 85%, выход этиленсульфида достигает 70,5%.

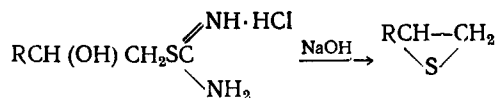
По данным работы¹⁶⁵, пропиленсульфид с небольшим выходом образуется при щелочной обработке 1,2-димеркаптопропана. Однако 2-меркаптоалканола в обычных условиях не превращаются в тираны. Высокотемпературная щелочная циклизация монотиоэтиленгликоля, по-видимому, имеет место при получении этиленсульфида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



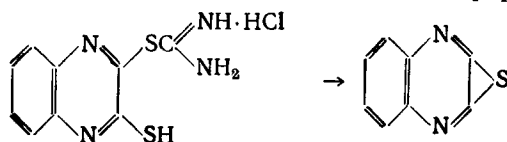
Подобно S-ацильным производным меркаптоалканолов, превращения с образованием тиранов претерпевают 2-роданэтанол⁹⁸, 2-роданциклогексанол¹⁰⁰. Аналогичные превращения претерпевает дезилтиоцианат в присутствии гидроксида натрия¹⁷⁷ и соли 2-оксиалкилизотиурония



при щелочной обработке^{178, 179}.

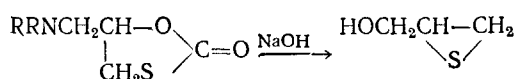


Хлоргидрат 2-меркапто-3-изотиуронийхиноксалина превращается в тиран уже в процессе кристаллизации из диметилформамида¹⁸⁰.

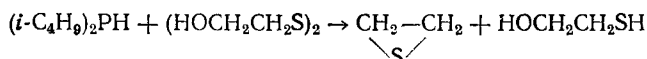


В присутствии оснований тираны легко образуются не только из родан-алканолов, но и из их ацильных производных¹⁸¹.

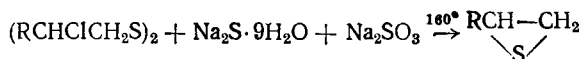
Производные роданалканолов, образующиеся при расщеплении циклических алкиленкарбонатов тиоцианатами щелочных металлов спонтанно превращаются в эпитиосоединения^{182–184}. Механизм этих превращений аналогичен механизму образования тиранов из эпокисоединений. Выход алкиленсульфидов достигает 65%. Циклические моноэтиленкарбонаты превращаются в тираны в присутствии оснований при 200°^{185, 186}. Щелочная обработка N,N-диалкиламинометильных производных циклических моноэтиленкарбонатов приводит к образованию оксиметилтирана¹⁸⁷.



Последнюю группу рассматриваемых реакций составляют превращения 2-замещенных политиосоединений. При восстановлении 2-2'-дигидроксиэтилдисульфида диизобутилфосфином наряду с моноэтиленгликолем образуется этиленсульфид¹⁸⁸.

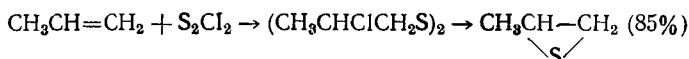


Восстановлением 2,2'-дихлордиалкилдисульфидов смесью сульфида и сульфита натрия получены замещенные алкиленсульфиды¹⁸⁹.



Выход пропиленсульфида в этой реакции достигает 77%.

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



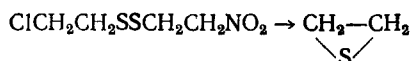
Подобный способ был использован для получения бис-эпитиоалканов из диеновых углеводородов¹⁹¹. Восстановление полимерных дисульфидов до тиранов в этом случае проведено с помощью алюминия в воде.

Стереоспецифические синтезы тиранов из алкенов 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.

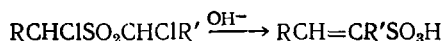
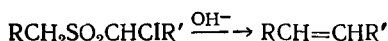
Этиленсульфид получен также при разложении 2-хлор-2'-нитродидиэтилдисульфида в присутствии бензоата калия¹⁹⁴.



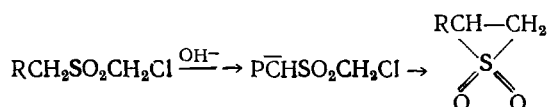
Рассмотренные выше превращения в тираны вициальных дироидан- и галогенроданалканов, 2-галогеналкантиолов, ацильных производных 2-меркаптоалканолов, 2-замещенных диалкилдисульфидов и 1,2-димер-каптоалканов протекают в условиях, способствующих образованию 2-замещенных тиолат-анионов. Анионотропная циклизация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

4. Анионотропные превращения производных α -галогенсульфидов

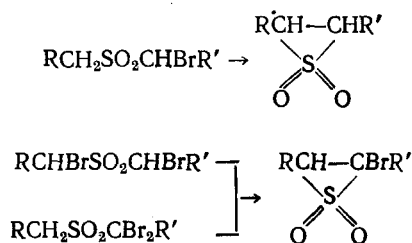
В 1940 г. Рамберг и Бэккланд¹⁹⁵ описали перегруппировку α -галоген-содержащих сульфонов, сопровождающуюся элиминированием сернистого ангидрида и образованием алкенов. α, α -Дигалогенсульфоны в этих реакциях превращаются в алкенилсульфонаты:



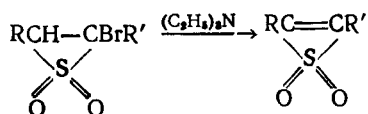
Несколько позже на основе кинетических исследований этих реакций было высказано предположение¹⁹⁶, что их первичным актом является элиминирование протона и циклизация образовавшегося аниона с образованием эписульфона.



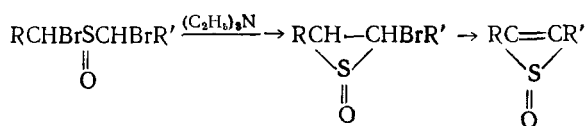
Экспериментальное подтверждение механизма перегруппировки Рамберга — Бэккланда было получено в работах Нейрейтера и Бордуэла^{73, 75}, Пагуэтте и сотр.^{197–203}, Карпино с сотр.^{204–208}. Ими показано, что при нагревании смеси α -галоген-, α, α - и α, α' -дигалогенсульфонов с триэтил-амином в мягких условиях отщепляется галогенводород и образуются эписульфоны.



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



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

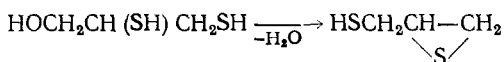


Синтезы тиранов из неокисленных α -галогенсульфидов в условиях анионотропных превращений не описаны.

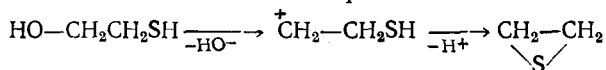
5. Образование тиранов в результате катионотропных превращений ациклических соединений

Реакции с катионотропным замыканием тирановых 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 тиранов путем катионотропных превращений.

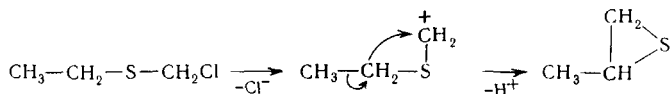


Лучшие результаты получены при пиролизе меркаптоалканолов в присутствии веществ кислого характера. Монотиоэтиленгликоль над бисульфатом калия превращается в этиленсульфид уже при 120°²⁰⁸. Пиролитическое разложение монотиоэтиленгликоля в монобутиловом эфире триэтиленгликоля в присутствии *трет.*-додецилмеркаптана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



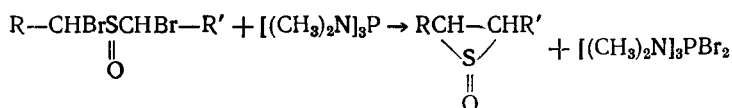
Такой механизм замыкания трехчленного цикла, сопровождающийся отщеплением катиона, можно назвать катионотропным.

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

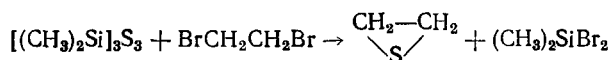


Катионотропные превращения в этом случае не затрагивают атом серы и формирование тиранового цикла протекает по углеродному ске-

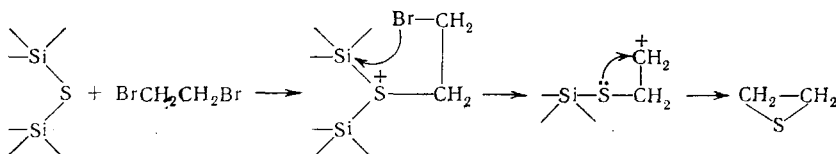
лету. Подобные превращения имеют место в реакциях α, α' -дибромсульфоокисей с гексаметилтриамидофосфитом ²¹¹, течение которых наиболее вероятно связано с предварительным образованием аддукта квазифосфониевого типа.



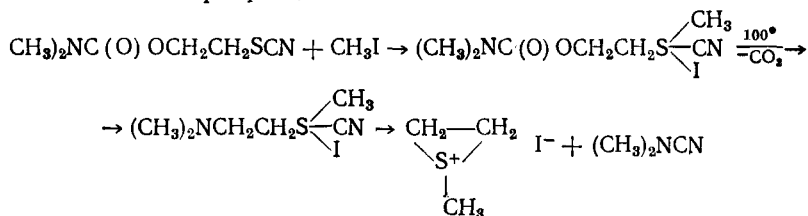
Следующим примером этих реакций можно считать необычные превращения серу-кремний-содержащих соединений при взаимодействии с алкилгалогенидами ²¹². Гексаметилциклотрисилтиан при нагревании с дибромэтаном претерпевает распад в соответствии с уравнением:



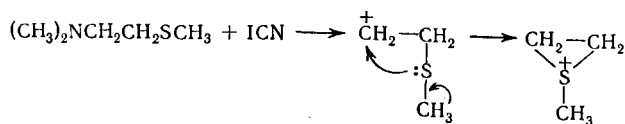
Превращения в этой системе, протекающие путем предварительного алкилирования атома серы, можно представить исходя из малой прочности связи Si—S и высокого сродства между атомами кремния и галогенов. В этой реакции катионотропные превращения связаны с участием атома серы.



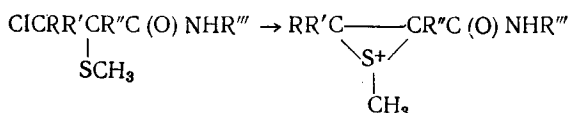
По этому типу протекают реакции катионотропного образования солей эписульфония. В работе Гладштейна и Соборовского ²¹³ иодметилат этиленсульфида получен при обработке 2-роданэтилового эфира диметилкарбаминовой кислоты иодистым метилом. Первоначально образующаяся в этой реакции соль сульфония при нагревании до 100° разрушается с декарбоксилированием, а в присутствии иодистого метила претерпевает дальнейшие превращения.



Продукту декарбоксилирования, исходя из свойств, приведенных в работе ²¹³, 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.

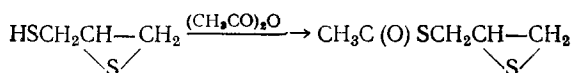


Реакции в этом случае проходят через стадию образования карбкатиона, перегруппировывающегося в катион сульфония.

Рассмотренные выше примеры свидетельствуют о легком образовании тирановых циклов путем катиотропных превращений 2-замещенных тиоловых производных. Катиотропное замыкание тиранового цикла может осуществляться путем формирования двууглеродного скелета или C—S-связи цикла.

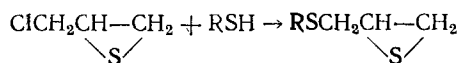
6. Превращения тиранов, протекающие с сохранением тиранового цикла

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

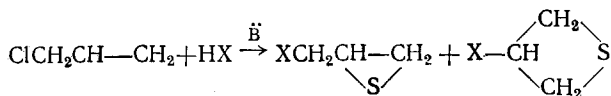


Электрофильное раскрытие тиранового цикла ангидридами кислот и ацилхлоридами протекает в более жестких условиях, что позволяет получить продукты ацилирования по меркаптогруппе с хорошим выходом.

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

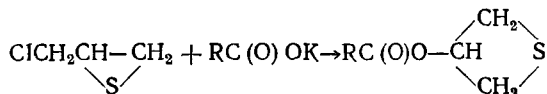


Реакции эпитиогалогенгидринов с фенолами, спиртами, карбоновыми, тиолкарбоновыми и диалкилдитиофосфорными кислотами сопровождаются побочными превращениями в результате течения тиран-тиетановой перегруппировки:

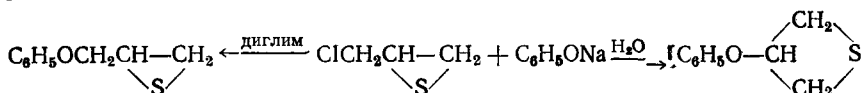


В определенных условиях побочный процесс может быть превалирующим и даже единственным. Например, при взаимодействии эпитиохлоргидрина с ацетатом калия в уксусной кислоте образуется 3-ацетокситиетан, а не производное тирана¹⁰⁹. 3-Ацилокситиетаны получены также в аналогичной реакции эпитиохлоргидрина с метакрилатами, карбонатами,

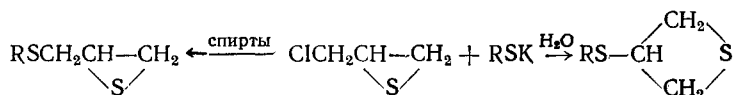
хлорацетатами и бензоатами калия или натрия в водных растворах ^{224, 225}:



Направление рассматриваемых реакций в ряде случаев зависит от природы используемого растворителя. По данным Зандера ²²⁶ феноляты натрия с эпителиохлоргидрином в диглиме образуют арилтиоглицидиловые эфиры, а в водной среде 3-арилоксиитетаны:



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



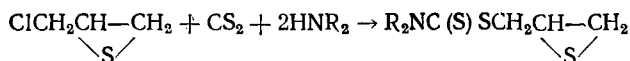
где $\text{R}=\text{CH}_3\text{CO}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})$

Аналогичные результаты приведены в патенте ²³².

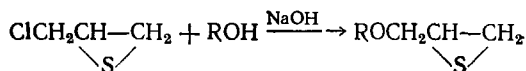
Течение тиран-тиетановой перегруппировки зависит в некоторой степени и от природы используемых реагентов. При взаимодействии эпителиохлоргидрина с тиацетатами производное тиетана образуется в большем количестве, чем с диэтилдитиофосфатом ²²⁵. С повышением электрофильных свойств исходного эпителиосоединения возрастает его склонность к изомеризации в процессе реакции ²²⁸. Эпителиобромгидрин даже в безводных условиях превращается в производное тиетана, а 3-ацетоксиэпителиопропан-1,2 даже в водной среде с солями тиоловых кислот образует производное тирана.

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 тиранового цикла в тиетановый.

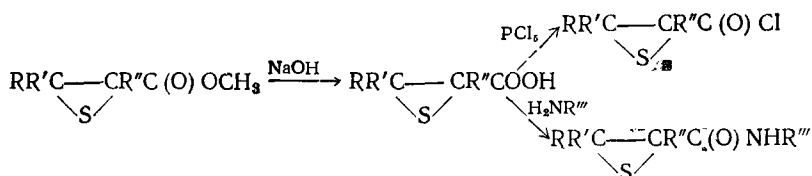
Тирановый цикл эпителиохлоргидрина является более слабым электрофильным центром, чем углеродный атом в положении 3. Вследствие этого представляется возможным из эпителиохлоргидрина получать разнообразные производные пропиленсульфида в сложных системах и при избытке нуклеофильных агентов, например ^{233,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



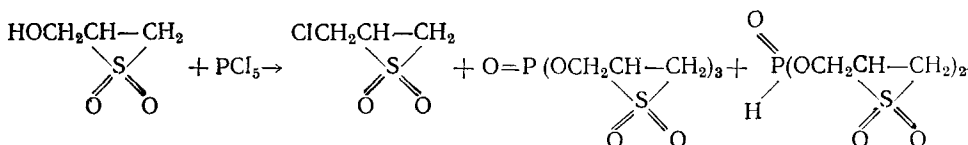
В присутствии водной щелочи эпителиохлоргидрин со спиртами образует алкилтиоглицидиловые эфиры с выходом до 40% ²³⁵:



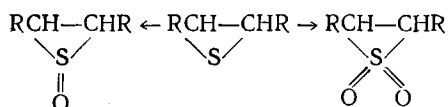
Несмотря на относительно высокую способность тиранового цикла к расщеплению, алкиленсульфиды оказалось возможным вводить в разнообразные превращения. В работах Кнунянца и сотр.^{152, 153} описаны реакции тиоглицидных кислот и их производных, не сопровождающиеся расщеплением цикла. Как показано авторами,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



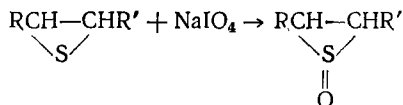
Без раскрытия цикла протекают также реакции 3-оксипропиленэписульфидов-1,2 с пятихлористым фосфором¹⁸⁷.



Особую группу реакций составляют превращения тиранов, протекающие с изменением валентного состояния атома серы. Мягкое окисление этиленсульфида перекисью водорода или надбензойной кислотой приводит к образованию полиэтиленсульфона⁷¹. Однако стильбенсульфид гладко превращается в присутствии перекиси водорода или 3-хлорнадбензойной кислоты в эписульфоксид или эписульфон^{177, 211}.



Лишь при мягком окислении периодатом натрия в метаноле с хорошим выходом получают монооксиды этиленсульфида и его гомологов²³⁶.



Таким образом, в настоящее время установлена принципиальная возможность синтеза тирановых соединений путем превращения заместителей при C-атомах тиранового цикла и окисления атома серы.

* * *

Объем исследований по химии тиранов значительно уступает объему известных сведений об их азот- и кислородсодержащих гетероаналогах. Однако число изученных к настоящему времени реакций, приводящих к замыканию тирановых 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 эпитио-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 тирановых циклов по связи C—S.

Многие методы получения алкиленсульфидов формально подобны синтезам азиридинов и оксиранов. Например, реакции анионотропного замыкания тирановых 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. Тираны в подобных реакциях образуются легче, чем оксираны и азиридины, а сами реакции имеют более общий характер. Причиной этого, безусловно, являются меньшая напряженность тирановых циклов, а также особенности электронного строения и поведения атома серы.

Энергетическая выгодность образования тирановых 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 тиранов позволяет говорить о широких возможностях получения этих соединений из простых доступных веществ. С этой точки зрения не приходится сомневаться, что дальнейшее развитие химии тиранов 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 тирановых соединений открывают перспективу теоретических поисков. Достаточно отметить, что установленные факты образования тирановых соединений, содержащих цикл у двойной связи алкенов или в цепи конъюгированных двойных связей^{26, 180} представляют общетеоретический интерес. Химия галогенсодержащих в цикле тиранов открывает пути к исследованию простейших гетероароматических соединений с трехчленными циклами²⁰⁶. Синтезы и превращения тирановых 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. Riedge, 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, Kosmetisch-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. Fowles, M. de Sorigo, 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. Boltonley, 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. Гришукевич-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. Pagyer, J. Vialle, Bull. Soc. Chim. France, 1969, 3327.
58. P. Metzner, Там же, 1973, 2297.
59. J. M. Beiner, D. Lecadet, D. Paguer, A. Thuillier, Там же, 1973, 1979.
60. J. M. Beimer, D. Lecadet, D. Paguer, 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. Thijs, J. Strating, 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); *C. A.*, **60**, 5460 (1964).
92. Пат. США 3136744 (1964); *C. A.*, **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); *C. A.*, **61**, 5612 (1964).
97. S. Searles, E. F. Lutz, H. R. Hays, H. E. Mortensen, *Org. Synt.*, **42**, 59 (1962).
98. П. Т. Сергеев, Б. С. 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. Savige, *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); *C. A.*, **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); *C. A.*, **52**, 253 (1958).
110. R. D. Shuets, R. L. Jacobs, *J. Org. Chem.*, **26**, 3467 (1961).
111. Пат. США 3378592 (1968); *C. A.*, **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. Rews, *Там же*, **89**, 5605 (1967).
116. Пат. США 3723462 (1973); *C. A.*, **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); *C. A.*, **68**, 21824 (1968).
120. J. A. Durden, H. A. Stansbury, W. H. Catlette, *J. Org. Chem.*, **26**, 836 (1961).
121. *Neth. Appl.* 6506490 (1965); *C. A.*, **64**, 15843 (1966).
122. Англ. пат. 1092610 (1967); *C. A.*, **68**, 21823 (1968).
123. Пат. США 3687976 (1972); *C. A.*, **77**, 152831 (1972).
124. Франц. пат. 1505715 (1967); *C. A.*, **70**, 19908 (1969).
125. Англ. пат. 1135800 (1968); *C. A.*, **70**, 47278 (1969).
126. Франц. пат. 1515077 (1968); *C. A.*, **70**, 96782 (1969).
127. Пат. США 3213108 (1965); *C. A.*, **64**, 3483 (1966).
128. Франц. пат. 1390207 (1965); *C. A.*, **63**, 1768 (1965).
129. Пат. США 3409635 (1968); *C. A.*, **70**, 10047 (1969).
130. Пат. ФРГ 1082915 (1960); *РЖХим*, **1962**, 12Л336.
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. Матрюкова, 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. Jaffaux, *Bull. Soc. chim. France*, **29**, 136 (1921).
139. M. Delepine, P. Jaffaux, *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. Merrill, P. P. Perkins, J. Am. Chem. Soc., 51, 3508 (1929).
143. R. Salchow, Kautschuk, 13, 119 (1937); 14, 12 (1938).
144. M. Mousseron, С. г., 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); С. А., 34, 2395 (1940).
147. Англ. пат. 508932 (1939); С. А., 34, 2863 (1940).
148. Датск. пат. 47835 (1940); С. А., 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. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1400.
151. М. Г. Линькова, А. М. Орлов, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1148.
152. Л. П. Паршина, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнунянц, Там же, 1970, 931.
153. М. Г. Линькова, Л. П. Паршина, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнунянц, Там же, 1968, 2413.
154. Л. П. Паршина, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнунянц, Там же, 1970, 930.
155. Н. М. Каримова, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнунянц, Там же, 1973, 212.
156. Н. М. Каримова, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнунянц, 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. Speziale, J. Org. Chem., 29, 1577 (1964).
159. C. C. Tung, A. J. Speziale, Там же, 28, 1353 (1963).
160. T. G. Owen, C. L. Gladis, L. Field, J. Chem. Soc., 1962, 501, 654.
161. W. J. Wensch, Diss. Abstr., 18, 808 (1958); С. А., 52, 11806 (1958).
162. Пат. США 2694073 (1954); С. А., 49, 3465 (1955).
163. Neth. Appl. 6514232 (1966); С. А., 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. А. М. Креighton, L. N. Owen, Там же, 1960, 2024.
171. Бельг. пат. 616671 (1962); С. А., 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. Komeno, J. Kawanami, Там же, 21, 329 (1965).
175. Пат. ФРГ 2222239 (1972); С. А., 78, 43244 (1973).
176. Пат. США 3746723 (1973); С. А., 79, 78593 (1973).
177. D. S. Dittmer, G. C. Levy, J. Org. Chem., 30, 636 (1965).
178. Пат. США 2766256 (1956); С. А., 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. Searles, E. F. Lutz, Там же, 80, 3168 (1958).
183. S. Searles, H. R. Hays, E. F. Lutz, J. Org. Chem., 27, 2828 (1962).
184. Франц. пат. 1307385 (1962); С. А., 58, 9027 (1963).
185. D. D. Reynolds, J. Am. Chem. Soc., 79, 4951 (1957).
186. Пат. США 2828318 (1958); С. А., 52, 14651 (1958).
187. В. С. Этлс, 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); С. А., 67, 54029 (1967).
190. Англ. пат. 1150885 (1969); РЖХим, 1970, 2Н121П.
191. Франц. пат. 1428415 (1966); С. А., 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); С. А., 69, 86807 (1967).
195. L. Ramberg, B. Backlung, Arkiv Kemi, 13 A (N27) (1940); С. А., 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. Pagnette, L. S. Wittenbrook*, Chem. Commun., 1966, 471.
201. *L. A. Pagnette, L. S. Wittenbrook*, J. Am. Chem. Soc., 89, 4483 (1967).
202. *L. A. Pagnette, L. S. Wittenbrook, V. V. Kane*, Там же, 89, 4487 (1967).
203. *L. A. Pagnette, 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. Скольский*, 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. Гладштейн, Л. З. Соборовский*, ЖОХ, 30, 1950 (1960).
214. *О. В. Кульдишева, М. Г. Линькова, Л. Растейкине, В. Заболайте, Н. Посюте, И. Л. Кнуляни*, 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. Струмбевичуйте, 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*, Monatch. 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. Джафаров, 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).