

У С П Е Х И Х И М И И

т. XLVI

1977 г.

Вып. 6

УДК 547.431.6 : 547.31

ПРИСОЕДИНЕНИЕ СУЛЬФЕНХЛОРИДОВ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

*Л. П. Растейкене, Д. И. Грейчуте, М. Г. Линькова,
И. Л. Куняниц*

Рассмотрен один из аспектов интенсивно развивающейся в настоящее время химии сульфенхлоридов — взаимодействие сульфенхлоридов с непредельными соединениями. Использование современных физических методов исследования дало возможность изучить присоединение сульфенхлоридов к несимметричным олефинам, при котором, как правило, образуется смесь изомерных β -галогентиоэфиров. Рассмотрены взаимные превращения β -галогентиоэфиров, связанные с вицинальным положением атомов галогена и серы в молекуле. Высокая реакционная способность галогена позволяет осуществить его легкое нуклеофильное замещение с образованием ряда новых интересных соединений.

Библиография — 210 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1041
II. Присоединение к олефинам	1042
III. Стабильные соли эписульфония	1053
IV. Взаимодействие с конъюгированными диенами	1056
V. Реакции с алленами	1058
VI. Присоединение к ацетиленам	1060
VII. Взаимодействие с α , β -ненасыщенными кислотами и их производными	1064

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакционноспособные сульфенхлориды легко и количественно присоединяются к непредельным соединениям. Эта реакция представляет собой удобный путь синтеза различных β -хлоралкилтиоэфиров, которые находят применение в качестве инсектицидов, фунгицидов, бактерицидов или являются исходными веществами для синтеза аминотиолов, мономеров и т. д. Некоторые β -хлоралкилтиоэфиры обладают противоопухолевой или мутагенной активностью. Присоединение сульфенхлоридов к таким ненасыщенным соединениям, как олефины, ацетилены, стероиды, также используется для их характеристики и количественного определения.

В монографии Карабаша¹ представлен краткий обзор некоторых реакций присоединения сульфенхлоридов к непредельным соединениям, однако в последние годы появилось много новых данных, которые внесли существенные корректировки в сложившиеся представления. В обзоре Гундермана² рассматривается участие атома серы в процессе нуклеофильного замещения галогена в β -галогентиоэфирах. Мюллер³ разбирает влияние стерических и электронных факторов, подтверждающих образование иона эписульфония в качестве промежуточного соединения при присоединении сульфенхлоридов к непредельным соединениям и расщеплении тиоэпоксидов электрофильными реагентами. В обзоре Кюле⁴ описаны способы получения сульфенхлоридов и их разнообразные реакции.

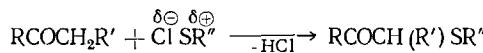
Настоящий обзор включает новые работы по присоединению алкил-, арил-, ацетилтио-, диалкоксиfosфорил-, алкилалкоксиfosфорил- и алкиламиносульфенхлоридов к олефинам, диенам, алленам, ацетиленам и производным α, β -ненасыщенных кислот.

II. ПРИСОЕДИНЕНИЕ К ОЛЕФИНАМ

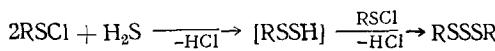
Впервые данные по присоединению сульфенхлоридов к олефинам были опубликованы Лехером и сотр. в 1925 г.⁵



Реакция обратила на себя внимание, так как благодаря высокой реакционной способности сульфенхлориды легко и количественно присоединяются к двойным связям с образованием соответствующих β -хлортиоэфиров. Согласно современному представлению, молекула сульфенхлорида поляризована таким образом, что частичный положительный заряд локализован на атоме серы. Такое строение подтверждается и взаимодействием сульфенхлоридов с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, такими как малоновый эфир, ацетоуксусный эфир, нитрометан, цианистый водород и др. Эта реакция приводит к образованию тиоэфиров⁶⁻⁸:

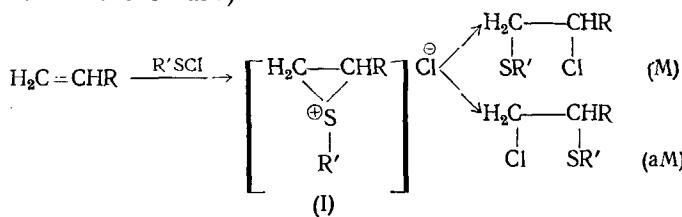


Сульфенхлориды с сероводородом дают трисульфиды^{9, 10}



Описано также образование катиона 2,4-динитрофенилсульфена $[(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{S}^{\oplus}]$ при растворении 2,4-динитрофенилсульфенхлорида в концентрированной серной кислоте^{11, 12}.

Большой вклад в исследование механизма присоединения сульфенхлоридов к непредельным соединениям внес Кааш. Он впервые предположил образование в ходе этой реакции промежуточного циклического иона эписульфония (I). Последующее раскрытие кольца анионом хлора приводит к образованию β -хлоралкилтиоэфиров. В случае несимметричных олефинов возможно образование аддукта согласно правилу Марковникова (далее обозначается M) и против правила Марковника (далее обозначается aM)¹³



Изучение кинетики присоединения сульфенхлоридов к олефинам показало, что эта реакция является электрофильной^{14, 15}. На скорость присоединения 2,4-динитрофенилсульфенхлорида (ДНФС) к *n*-замещенным стиролам влияют именно те *n*-заместители, которые увеличивают

электронную плотность двойной связи стирола¹⁶. Присоединение к циклогексену идет в 10 раз быстрее, чем к стиролу и в 3 раза быстрее, чем к *n*-метилстиролу¹⁷⁻²⁰. Скорость присоединения ДНФС к 4,5-дизамещенным циклогексенам-1 и к производным норборнена уменьшается с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей²¹. Метилсульфенхлорид быстрее присоединяется к олефинам, содержащим метильные группы у двойной связи. Влияние нуклеофильности двойной связи и стерических факторов на относительные скорости присоединения сульфенхлоридов показано на гомологах олефинов и *цис*—*транс*-изомерах. Сопоставление реакционной способности сульфенхлоридов и хлора при присоединении к олефинам в аналогичных условиях показало, что образование промежуточного иона сульфония менее чувствительно к изменениям нуклеофильности олефина по сравнению с хлором и чрезвычайно чувствительно к стерическим факторам. Ниже приведена относительная реакционная способность олефинов к электрофильным атакам в неполярных растворителях.

Олефины	Cl_2	CH_3SCl	Олефины	Cl_2	CH_3SCl
1-Бутен	4,6	1,0	Изобутилен	50	0,75
цис-2-Бутен	63	13,0	Триметилэтилен	11,000	8,26
транс-2-Бутен	58	0,72	Тетраметилэтилен	430,000	12,90

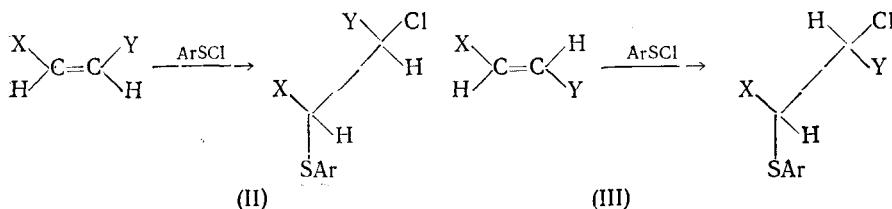
На скорость присоединения также влияет геометрия олефинов; например, *цикло*-бутен-2 присоединяет метилсульфенхлорид быстрее, чем его *транс*-изомер²².

Природа заместителя в фенильном радикале фенилсульфенхлорида также влияет на скорость присоединения. *n*-Метил- и 2,4-дихлорфенилсульфенхлориды быстрее, чем ДНФС, присоединяются к бутену-2²³. К аналогичным выводам привело и изучение относительных скоростей присоединения *n*-замещенных *o*-нитрофенилсульфенхлоридов к циклогексену²⁴⁻²⁶.

Предполагается, что образование иона эписульфония является стадией, определяющей скорость присоединения ДНФС к стиролу²⁷, *n*-замещенным стиролам¹⁶ и к циклогексену¹⁷. Ионный механизм реакции также подтверждается данными по изучению влияния полярности растворителя на скорость присоединения ДНФС к циклогексену. Реакция в нитробензоле проходит в 3000 раз, а в уксусной кислоте в 1400 раз быстрее, чем в четыреххлористом углероде¹⁷.

Величины констант Гамметта и Тафта, высчитанные для присоединения арилсульфенхлоридов к олефинам, также указывают на возможность существования промежуточного иона эписульфония, а не иона карбония^{25, 28}.

При соединение сульфенхлоридов к непредельным соединениям строго стереоспецифично²⁹. Различные арилсульфенхлориды при взаимодействии с *цикло*- и *транс*-2-фенилбутеном-2³⁰, бутеном-2^{23, 31}, стиленом³²⁻³⁴, 1-фенилпропеном-1³⁵ дают соответственно рацемические *treo*- и *эритро*-аддукты (II), (III):



цис-Стильбен реагирует медленнее, чем его *транс*-изомер. По-видимому, два фенильных радикала, стоящие рядом, препятствуют образованию промежуточного иона эписульфония³².

Кинетические исследования присоединения 2,4-динитрофенилсульфенхлорида к парам различных 1-арилпропиленов и соответствующих олефинов также показали, что все *транс*-изомеры 1-арилалканов более реакционноспособны, чем *цис*-изомеры. Напротив, скорость присоединения сульфенхлорида к *цис*-алканам была ~ в 10 раз выше, чем к *транс*-изомерам³⁶.

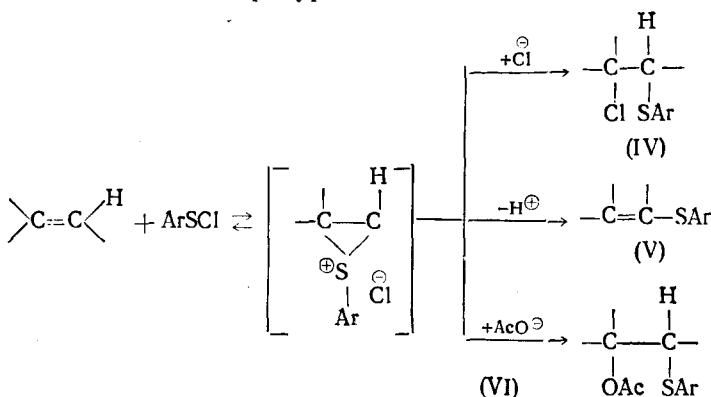
Данные о высокой стереоспецифичности присоединения *n*-хлорфенилсульфенхлорида к *цис*- и *транс*-бутенам-2 в широких пределах температуры (от -34° до +180°) также подтверждают образование промежуточного циклического иона эписульфония. В случае образования промежуточного иона карбония, имеющего предположительно плоскую конфигурацию и обладающего свободным вращением вокруг центральной связи C=C, соотношение *эрритро*- и *трео*-аддуктов было бы тождественным как из *цис*-, так и *транс*-бутена-2³⁷. Присоединение RSCl к циклогексену привело к *транс*-аддуктам^{31, 38, 40}. В некоторых работах конфигурация аддуктов циклогексена не определялась⁴¹⁻⁴⁸. *транс*-Аддукты получены также с другими циклическими соединениями: норбарненом^{49, 50}, норборнадиеном⁵¹⁻⁵⁴ и сульфоленом⁵⁵.

При присоединении фенилсульфенхлорида к 7-хлор-дибензобицикло[2,2,2]октатриену⁵⁴ и 2,4-динитрофенилсульфенхлорида к норборнену⁵⁶ наблюдалась перегруппировка Вагнера — Меервейна.

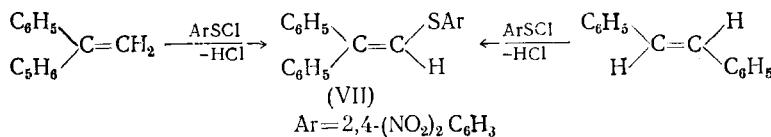
транс-Присоединение метилсульфенхлорида к аценафтилену, фенилсульфенхлорида к 7,7-диметилнорборнену⁵⁷⁻⁶¹ и различных алкилсульфенхлоридов к дегидропирану^{62, 63} подтверждено ЯМР-спектрами.

Приведен единственный пример нестереоспецифического присоединения 2,4-динитрофенилсульфенхлорида к *цис*- и *транс*-анетолу в тетрахлорэтане. *цис*-Анетол дает 70% *трео*- и 30% *эрритро*-аддукта, а *транс*-изомер — 5 и 95% соответственно. Наблюдалась медленная перегруппировка до наступления равновесия примерно с равным соотношением изомеров (51,8% *эрритро*- и 48,2% *трео*-)⁶⁴.

При взаимодействии арилсульфенхлоридов в ледяной уксусной кислоте с анетолом¹³, *n*-метоксистиролом¹⁶ и 3,3-диметилбутеном⁶⁵ получается несколько соединений, образование которых можно объяснить только превращением промежуточного иона эписульфония. Присоединение аниона хлора к промежуточному иону эписульфония дает β-хлортокоэфир, отщепление от него протона — винилсульфид, сольволиз ледяной уксусной кислотой — β-акетоксигиоэфир. Соотношение полученных соединений зависит от температуры.

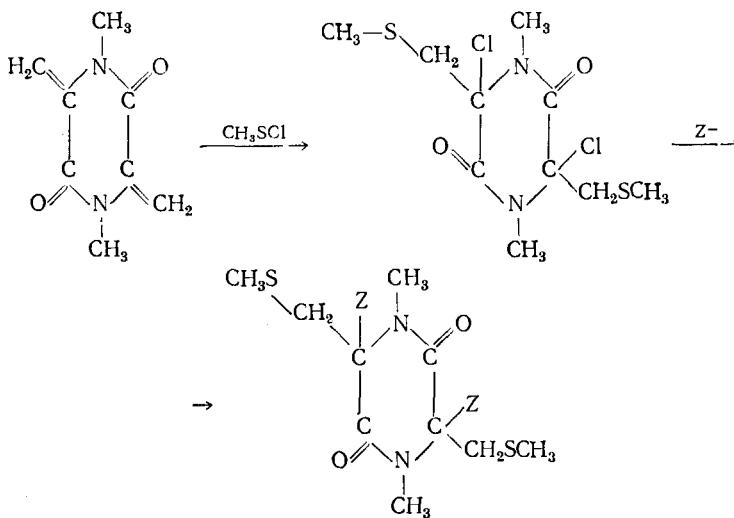


В случае *n*-метоксицистириола винилтиоэфир (V) и β -ацетоксиэтилтиоэфир (VI) образуются из β -хлорэтилтиоэфира (IV) намного медленнее, чем при непосредственном присоединении арилсульфенхлорида к олефину⁶⁶. При присоединении ArSCl к 1,1-дифенилэтилену выделяется HCl и образуется ненасыщенный тиоэфир (VII)⁶⁷, который также получен с *транс*-стильбеном в кипящей уксусной кислоте⁶⁶:

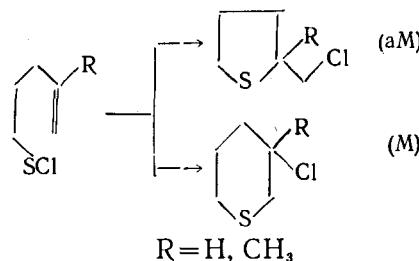


Показано, что при присоединении 2,3,5,6-тетрахлорпиридилил-4-сульфенхлорида к несимметричным алкенам на соотношение аддуктов M и aM сильно влияют стерические факторы и растворитель⁶⁷.

Присоединение метилсульфенхлорида к 3,6-диметилен-1,4-диметил-2,5-пиперазиндиону дает аддукт, который при продолжительном хранении теряет HCl с образованием трех изомерных соединений. При действии нуклеофильных реагентов происходит легкое замещение хлора⁶⁸:

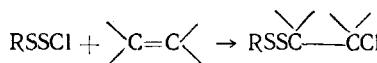


Осуществлено внутримолекулярное присоединение сульфенхлорида с образованием смеси соединений aM и M .

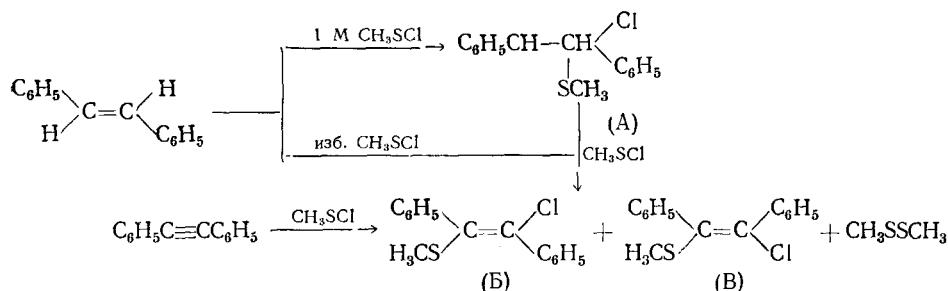


Первоначально предпочтительно образуется аддукт aM , который постепенно изомеризуется в аддукт M . Строение подтверждено спектрами ЯМР и окислением в сульфоны⁶⁹.

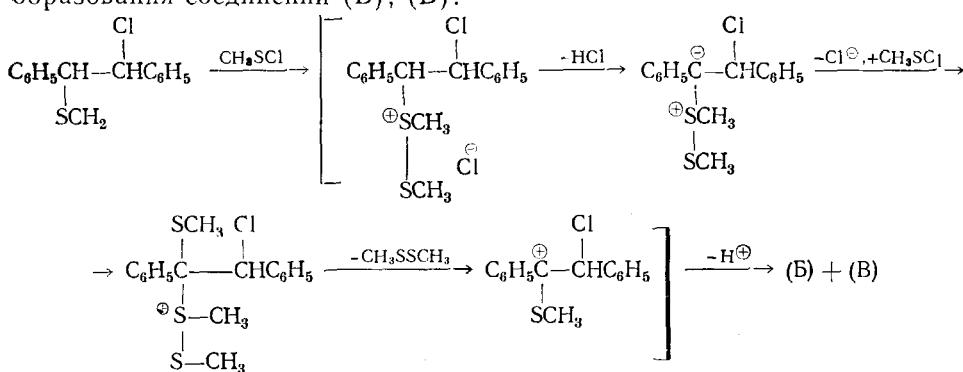
Присоединение арилтиосульфенхлоридов приводит к соответствующим смешанным β -галогендилюльфидам⁷⁰



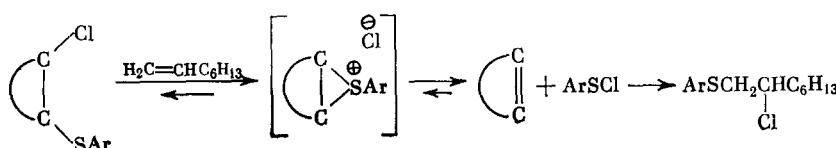
Интересные результаты получены при исследовании присоединения метилсульфенхлорида к *транс*-стильбену⁷¹. При действии одного моля метилсульфенхлорида на *транс*-стильбен образуется аддукт (А), а с избытком — смесь соединений (Б) и (В). Эта же смесь получена при присоединении метилсульфенхлорида к талану:



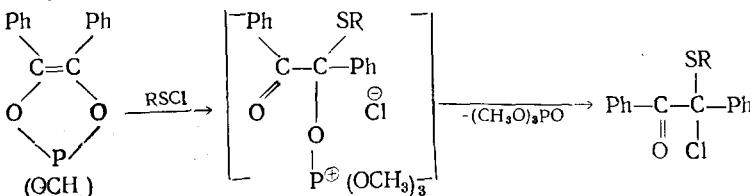
соотношение *цис/транс* = 4 : 1. Авторами предложена следующая схема образования соединений (Б), (В).



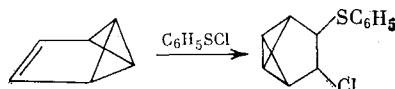
Осуществлен обмен сульфенхлорида между олефинами⁷². Показано, что аддукты, полученные присоединением 4-хлорфенилсульфенхлорида к циклическим или ациклическим олефинам, обменивают его с 1-октеном при нагревании в тетрахлорэтане:



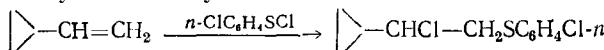
Присоединение сульфенхлоридов к 1,3,2-диоксафосфолену приводит с элиминированием фосфата, к α -хлор- α -тиокетонам⁷³:



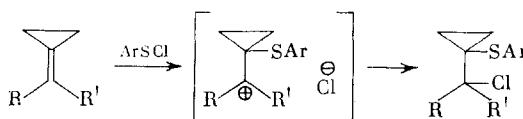
Осуществлено присоединение фенилсульфенхлорида к бензвалену⁷⁴:



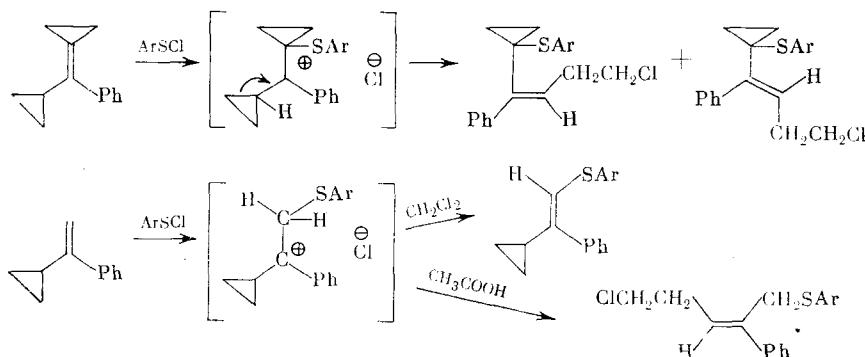
Исследовали эффект циклопропильного заместителя на скорость электрофильного присоединения⁷⁵. Показано, что скорость присоединения β -хлорфенилсульфенхлорида к циклопропилэтилену на порядок больше, чем к *n*-бутилэтилену



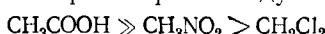
Исследовалось присоединение 2,4-динитрофенилсульфенхлорида к фенилметиленциклооптанам и α -циклогипилстиролу⁷⁶. Фенилметиленциклооптаны при $R=R'=\text{Ph}$ и $R=\text{Ph}$, $R'=\text{H}$ нормально присоединяют сульфенхлорид по схеме:



В случае фенилциклоопилметиленциклооптана и α -циклогипилстирола незамещенное циклопропильное кольцо подвергается перегруппировке в гомоаллильные аддукты:

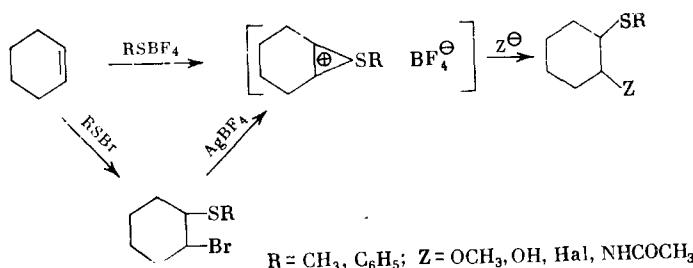


Тенденция промежуточного соединения к потере протона уменьшается при повышении кислотности раствора в следующем порядке:



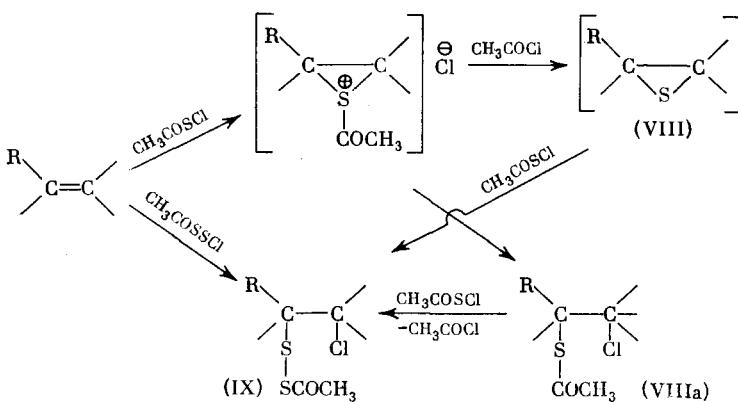
При присоединении сульфенхлорида в растворе уксусной кислоты наблюдалась частичная замена хлора на ацетоксигруппу⁷⁶.

Показана также возможность присоединения к кратным связям более сильно поляризованных сульфенборфортидов^{77, 78}:



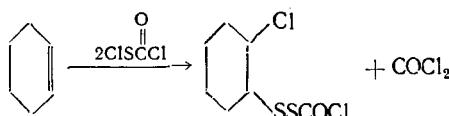
Однако авторам не удалось выделить промежуточное соединение в виде стабильной соли эписульфония; выделены лишь продукты последующего нуклеофильного замещения. При этом на тетрадейтероциклогексене подтверждено *транс*-присоединение⁷⁹.

Своеобразно происходит присоединение ацетилсульфенхлорида к олефинам. Предполагается, что здесь также промежуточно образуется ион эписульфония, который стабилизируется выбросом хлористого ацетила с образованием тиоэпоксида (VIII). Последний тотчас же расщепляется второй молекулой ацетилсульфенхлорида с образованием β -хлоралкилтиоацетилтиоэфира (IX), который также получается присоединением ацетилтиосульфенхлорида к олефину⁸⁰⁻⁸². Однако недавно⁸³ было показано, что S-ацетил- β -хлормеркаптан (VIIIa) также легко реагирует с ацетилсульфенхлоридом с образованием (IX). Таким образом, в данном случае возможен и другой механизм:

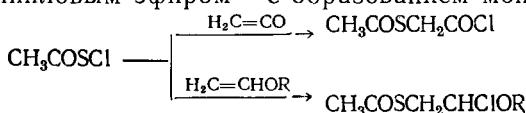


Если скорость присоединения ацетилсульфенхлорида к олефинам в эквимолярных количествах значительно выше скорости расщепления, то образуются только нормальные аддукты — S-ацетил- β -хлормеркаптаны (VIIIa); если же скорость присоединения ацетилсульфенхлорида меньше скорости расщепления (VIIIa) этим сульфенхлоридом, то образуются только дисульфиды (IX).

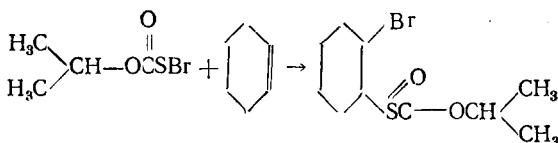
Аналогично присоединяется к циклическому олефину хлоркарбонилсульфенхлорид⁸⁴:



Как и сульфенхлориды⁸⁵, ацетилсульфенхлорид нормально реагирует с кетоном^{81, 86} и виниловым эфиром⁸¹ с образованием моноаддуктов:

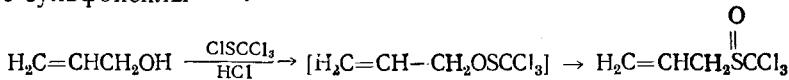


Пропилюксикарбонилсульфенбромид с циклогексеном также дает моноаддукт⁸⁷:

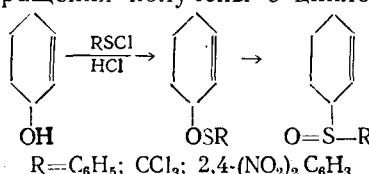


Присоединение сульфенхлоридов было осуществлено к енольным эфирам⁸⁸ хлористому аллилу^{89, 90}, винилхлориду⁹¹, фталимидному производному аллиламина⁹².

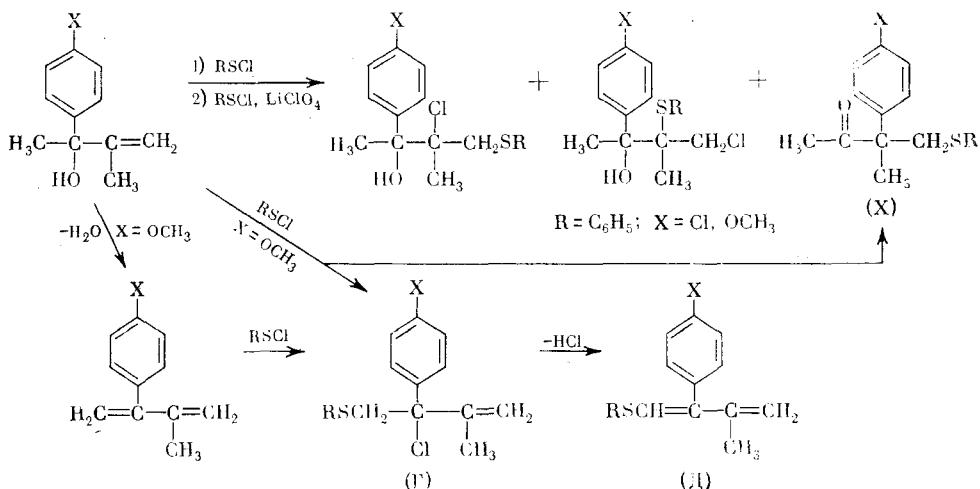
Аллиловый спирт с сульфенхлоридами реагирует предпочтительно по гидроксильной группе, с образованием нестабильных аллиловых эфиров сульфеновой кислоты. Последние легко перегруппировываются в изомерные сульфоксилы⁹³⁻⁹⁵.



Аналогичные превращения получены с циклогексен-2-олом^{9e}

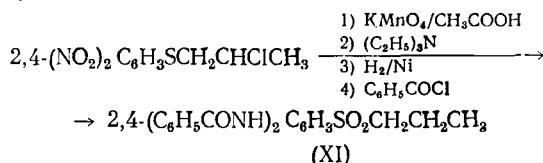


Однако, к 3-метил-2-(4-Х-фенил)3-бутен-2-олам сульфенхлорид нормально присоединяется по двойной связи. Последующая перегруппировка аддукта дает кетон (X), количество которого в присутствии LiClO_4 значительно возрастает (51%).



При $X=OCN_3$ схема усложняется вторичными процессами; кроме кетона выделены также соединения (Γ) и (Δ)^{97, 98}.

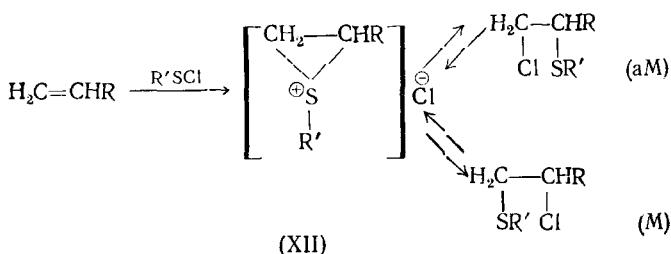
В случае несимметричных олефинов пропилена и пентена-2 Карапаш первым отметил образование с ДНФС одновременно двух аддуктов, M и aM с преобладанием (65%) аддукта M . Структуру этих изомерных β -хлоралкилтиоэфиров автор доказал превращением их в алкиларилсульфоны (XI)¹³.



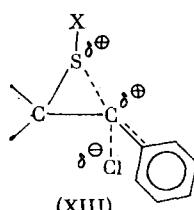
В ряде работ по присоединению сульфенхлоридов к ненасыщенным соединениям структура аддуктов определялась также только химически-

ми методами: превращением их в сульфоны^{23, 43, 99}, лактоны и тиолактоны^{100, 101}, дегидрогалогенированием^{47, 102} и встречным синтезом^{48, 89}. Некоторые авторы приняли строение М только на основании правила Марковникова^{93–99}.

Привлечение ЯМР-спектроскопии для определения структуры аддуктов дало возможность Мюллеру и Батлеру^{58, 59} не только установить ряд закономерностей присоединения сульфенхлоридов к непредельным соединениям, но и объяснить некоторые из них. Так, для предотвращения изомеризации алкил- и арилсульфенхлориды в присутствии карбоната кальция присоединялись к несимметричным олефинам в хлористом метилене при низкой температуре. Установлено, что первоначально образуются преимущественно аддукты аМ (табл. 1). Селективность образования аддуктов аМ возрастает с увеличением размера заместителя у двойной связи от метила до третичного бутила. Это указывает на то, что ориентация присоединения сульфенхлорида зависит не только от электронных факторов, но и от стерического влияния заместителей. В промежуточном ионе эписульфония (XII) они направляют атаку аниона хлора на менее замещенный атом углерода с образованием аддукта аМ^{57, 59}:



В случае стирола образуется только аддукт М, а в случае 1,1-дифенилэтилена — до 90% М (табл. 1), вследствие стабилизации положительного заряда на α -углеродном атоме в переходном состоянии (XIII)⁵⁹:



В случае изобутилена две метильные группы, расположенные у одного углеродного атома, создают предпосылки для образования промежуточного иона, обладающего некоторыми свойствами иона карбония. Этот олефин при взаимодействии с диметоксифосфорилсульфенхлоридом образует (по-видимому, через промежуточное состояние (XIV)) ненасыщенный тиоэфир (XV) (см. табл. 1). Электроноакцепторная фосфорильная группа уменьшает нуклеофильность серы и облегчает элиминирование протона из метильной группы^{59, 111}.

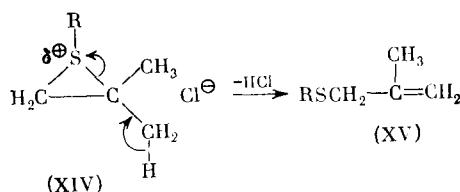


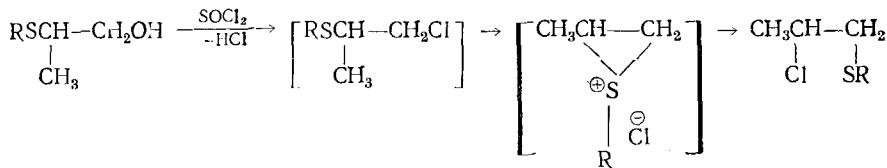
ТАБЛИЦА 1
Зависимость первоначального соотношения изомеров от строения исходных реагентов

Исходные олефины	Заместитель R в RSCl	Аддукты, %		Ссылка на литературу
		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{SR} \end{array}$	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	CH_3	82	18	59
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	80	20	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	94	6	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)_3$	CH_3	95	5	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	78	22	110
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	71	29	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	90	10	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	95	5	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	C_6H_5	68	32	59
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	C_6H_5	87	13	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{S}$	60	40	82
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{S}$	32	68	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{S}$	82	18	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})$	50	50	59
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})$	19	57*	
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	CH_3	10	90	59, 82
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	CH_3	2	98	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{S}$	—	100	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$2\text{-NO}_2\text{-4-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_3$	52	47	112
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$2\text{-NO}_2\text{-4-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3$	47	51	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$2\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	44	54	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$2,4\text{-}(\text{NO}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3$	38	61	

* Получен также 21% $\text{RSCH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$

На соотношение аддуктов в реакционной смеси также влияет природа сульфенхлорида (табл. 1)^{59, 82, 110–112}, с возрастанием электроноакцепторности заместителя R в сульфенхлориде увеличивается количество аддукта M. Это объясняется тем, что в промежуточном ионе эписульфония электронооттягивающая группа R способствует возникновению положительного заряда на замещенном атоме углерода, тем самым направляя анион хлора именно на этот атом.

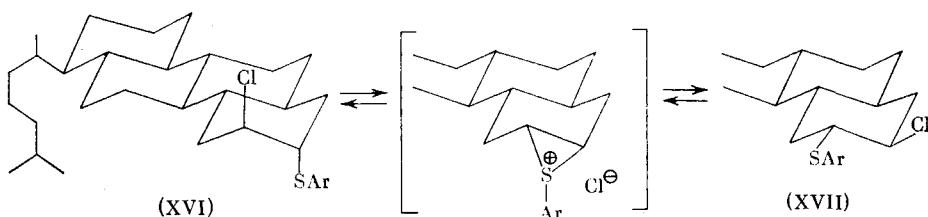
Фьюзон впервые описал изомеризацию β -хлоралкилтиоэфиров, во время которой хлор- и алкил- (или арил-)тиогруппа меняются местами⁹⁹. Автор постулировал, что эта изомеризация идет через ион эписульфония



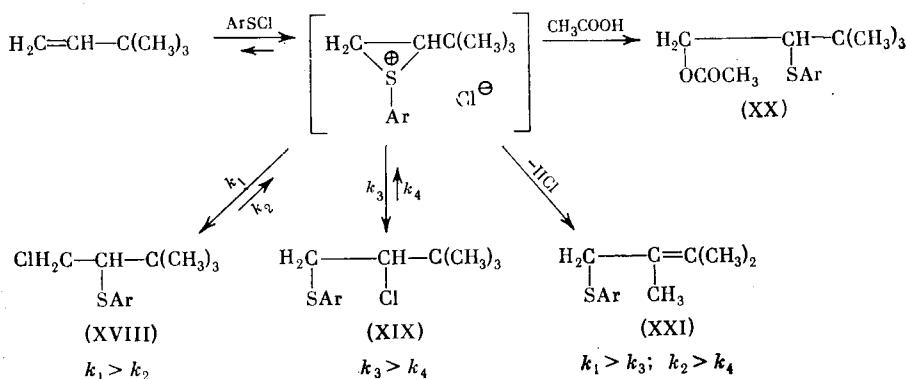
Позднее аналогичную изомеризацию наблюдали и другие авторы, синтезировавшие β -хлоралкилтиоэфиры различными методами^{114–118}.

Скорость изомеризации β -хлоралкилтиоэфиров в различных растворителях изучалась на аддукте арилсульфенхлорида с 5- α -холестерином-2^{119, 120}. В реакции присоединения первоначально образуется диаксиальный аддукт (XVI), который при нагревании изомеризуется в диэкваториальный (XVII). Изомеризацию ускоряют растворители, способст-

вующие ионизации; например, в бутаноле изомеризация идет в 1600 раз быстрее, чем в декалине. *n*-Нитрогруппа в фенилсульфенхлориде замедляет изомеризацию в бутаноле сильнее, чем в декалине. Эти наблюдения подтверждают ионный механизм изомеризации, возможно, через ион эписульфония.



Исследование скорости изомеризации β -хлоралкилтиоэфиров в зависимости от температуры и продолжительности нагревания проводилось на примере реакции присоединения 2,4-динитрофенилсульфенхлорида к 3,3-диметилбутену-1 в ледяной уксусной кислоте⁶⁵.



Предполагается, что энергия активации стадии образования первоначального аддукта (XVIII) меньше энергии активации (XIX). Поэтому при более низких температурах и малой продолжительности реакции образуется кинетически контролируемый аддукт аМ (XVIII), а при более высоких температурах и большей продолжительности реакции — термодинамически устойчивый аддукт М (XIX). Одновременно происходит ацетолиз и отщепление HCl с образованием (XX) и (XXI).

Легкая изомеризация при хранении первоначальных кинетически контролируемых аддуктов аМ в термодинамически устойчивые изомеры наблюдалась с помощью ЯМР-спектроскопии^{57, 59}. При температуре ниже 0° в присутствии CaCO₃ соотношение аМ и М изомеров оставалось неизменным. Без CaCO₃ происходила медленная изомеризация (90% аддукта М) до наступления равновесия. При комнатной температуре это равновесие устанавливалось через 200 часов. Изомеризацию ускоряли следы кислот. Изомеризация аддуктов аМ 2,4-дизамещенных фенилсульфенхлоридов с 4-метил-пентеном-1 в аддукты М происходила до 92—95% при нагревании в ледяной уксусной кислоте¹⁰².

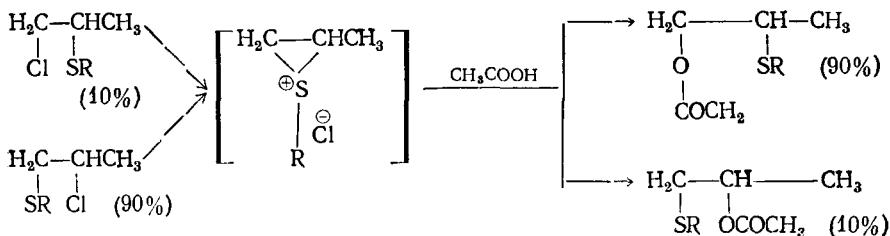
Существенно влияют заместители у атома серы на изомеризацию β -хлоралкилтиоэфиров. Сравнительно быстро изомеризуются аддукты метилсульфенхлорида, в то время как аддукты фенилсульфенхлорида

изомеризуются намного медленнее^{57, 59}. Особенno сильно скорость изомеризации аддуктов замещенных арилсульфенхлоридов уменьшает *o*-нитрогруппа, что объясняется либо стерическим затруднением, либо взаимодействием нитрогруппы с атомом серы¹¹². Изомеризация аддуктов олефинов с ацетилтио- и диметоксиfosфорилсульфенхлоридами очень мала или совсем отсутствует^{59, 111}. Замечена только незначительная изомеризация аддуктов олефинов с диметиламиносульфенхлоридом¹¹⁰. Возрастающая электроноотрицательность заместителя у атома серы уменьшает ее нуклеофильность и ослабляет или предотвращает способность серы атаковать β -углеродный атом с образованием иона эписульфония.

Скорость изомеризации до некоторой степени зависит также от строения исходного олефина. Аддукт *M*, образовавшийся в реакции метил- или ацетилтиосульфенхлорида со стиролом, при комнатной температуре не изомеризуется. Небольшая изомеризация достигнута лишь при нагревании в присутствии кислых катализаторов^{59, 82}.

Изомеризация β -хлоралкилтиоэфиров происходит с сохранением конфигурации. Так, спектрами ЯМР было показано, что *транс*-аддукт *aM* метилсульфенхлорида с норборненом или аценафтиленом изомеризуется в аддукт *M* без изменения *транс*-конфигурации⁵⁷. Сохраняются *трео-* и *эритро*-конфигурации при изомеризации аддуктов 4-хлорфенилсульфенхлорида с *цис*- и *транс*-1-фенил-пропенами³⁵, что также подтверждает предположение о изомеризации через трехчленный ион эписульфония.

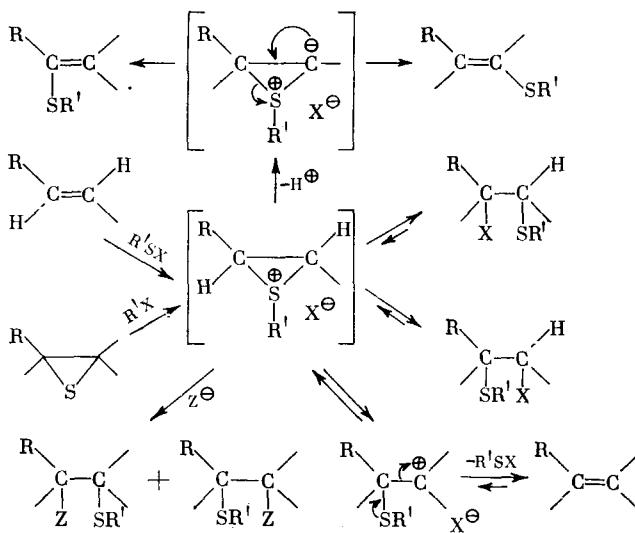
Ацетолиз диастереоизомерных пар аддуктов арилсульфенхлоридов с *транс*- или *цис*-бутеном-2 дает диастереоизомерные пары соответствующих ацетатов³¹. Аналогично ацетолиз смеси изомерных аддуктов 2,4-динитрофенил-³¹ и метил-⁵⁹сульфенхлоридов с пропеном привел к идентичным смесям ацетатов, что является веским доказательством существования промежуточного иона эписульфония в изомеризации β -хлоралкилтиоэфиров.



III. СТАБИЛЬНЫЕ СОЛИ ЭПИСУЛЬФОНИЯ

Таким образом, экспериментальные факторы и кинетические исследования косвенно подтверждают, что присоединение сульфенхлоридов к олефинам происходит через образование промежуточного иона эписульфония. Последующая нуклеофильная атака анионом атомов углерода цикла приводит к конечным продуктам взаимодействия с образованием индивидуальных хлортиоэфиров или же смеси, состоящей из кинетически контролируемых аддуктов *aM* и термодинамически стабильных изомеров *M*²³.

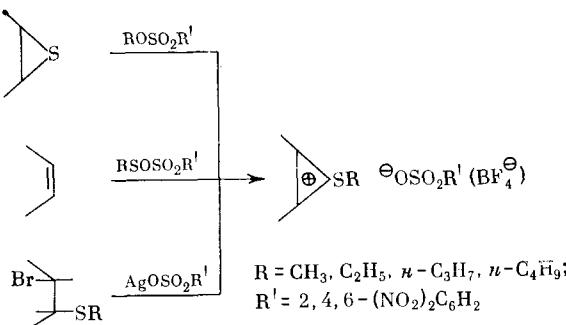
На первоначальное соотношение изомеров влияют как пространственные и электронные факторы в исходном олефине, так и природа заместителей у атома серы в сульфенхлориде, полярность растворителя и температура реакции. При более низких температурах предпочтительно образуется кинетически контролируемый аддукт *aM*, а при более высоких — *M*.



Концепция образования промежуточного иона эписульфония оказалась важной также для интерпретации ряда превращений β -галогентиоэфиров. Так, с этой точки зрения становится ясно, что изомеризация β -галогентиоэфиров (превращение аМ в М) до наступления равновесия осуществляется через промежуточный ион эписульфония. Образование смеси изомеров при нуклеофильном замещении атома галогена в β -галогентиоэфирах происходит в результате атаки анионом одного из атомов углерода промежуточного иона¹²⁰. Элиминирование галогенводорода из β -галогентиоэфиров с образованием изомерных винилсульфидов, очевидно, также происходит с отщеплением протона из иона эписульфония^{2, 59}. Наконец, элиминирование сульфенгалогенида с образованием олефина из β -галогентиоэфиров при нагревании или действии нуклеофилов осуществляется тем же процессом¹²¹, а раскрытие тиоэпоксидов электрофильными реагентами с образованием смеси изомерных соединений, по-видимому, также осуществляется через ион эписульфония¹²².

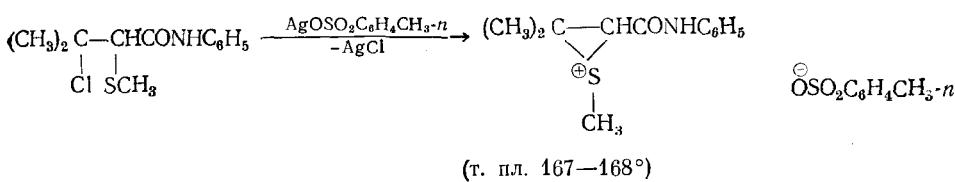
До последнего времени ион эписульфония не был выделен. Трудность выделения связана с его высокой реакционной способностью, и в большинстве случаев в обычных условиях реализуется равновесие, сдвинутое почти нацело вправо (см. схему). Стабильность иона эписульфония прежде всего зависит от характера нуклеофила (сильный или слабый), электрофильности атома серы и, вероятно, пространственных факторов.

Образование стабильных солей эписульфония впервые было подтверждено на двух примерах — получении цис-циклооктен-С-метилэпи-

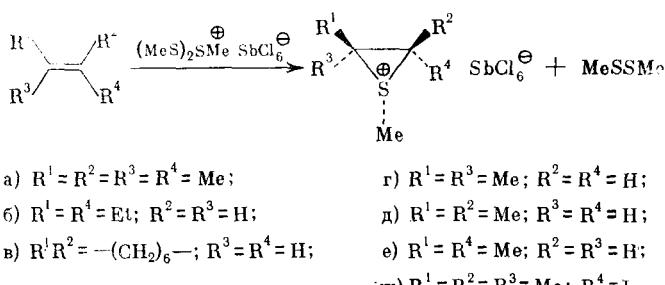


сульфоний-2,4,6-тринитробензолсульфоната и стероидного S-фенилэпизульфонийгексафторантимоната, где тиоэпоксид входил в сложную конденсированную систему^{123–126}. Высокая стабильность соли эпизульфония в первом случае позволила авторам получить ее тремя различными способами, что подтверждает общность одного и того же промежуточного иона эпизульфония в этих реакциях.

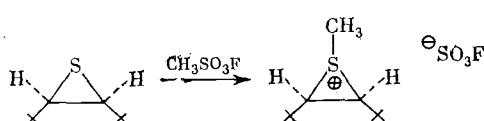
Устойчивая соль эписульфония для этой системы ($R=CH_3$) получена также с тетрафторборатом серебра¹²⁵. Недавно были получены стабильные соли эписульфония и для ациклического ряда. Анилд α -метилтио- β -хлоризовалериановой кислоты с серебряной солью *n*-толуолсульфокислоты образует стабильную соль, легко растворимую в воде и не растворимую в эфире¹²⁶.



Недавно наконец получены стабильные соли эписульфония для алкенов¹²⁷



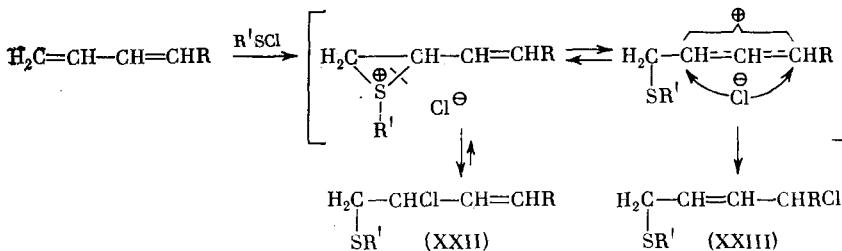
Первые три соли выделены в виде аналитически чистых кристаллических соединений, которые стабильны продолжительное время в отсутствие влаги при температурах ниже -10° . Строение солей подтверждено также данными спектров ЯМР. Следует отметить, что аналогичные соли получены для производных селена ¹²⁸. Обнаружено, что *цикло*-2,3-ди-*трет*-бутилтииран при метилировании метилфторсульфонатом при 0° в хлористом метилене дает фторсульфонат *цикло*-2,3-ди-*трет*-бутил-*S*-метил-*Эписульфония* в виде кристаллов, которые при $\sim 20^\circ$ разлагаются ¹²⁹:



Методом молекулярных орбит рассчитаны геометрические параметры промежуточных ионов эписульфония для этилена, пропилена, изобутилена и бутадиена¹³⁰.

IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КОНЬЮГИРОВАННЫМИ ДИЕНАМИ

Как было установлено по спектрам ЯМР, метил-, фенил- и *n*-хлорфенилсульфенхлориды присоединяются к 1,3-диенам с первоначальным образованием 1,2-аддуктов (XXII), главным образом строения *M*, изомеризующихся в 1,4 аддукты (XXIII) (табл. 2)¹³¹⁻¹³³.



На соотношение аМ и М изомеров 1,2-аддуктов влияет положение алкильных заместителей в диене. Так, в случае пиперилена и 4-метил-1,3-пентадиена, когда метильная группа находится в положении 4, стерические факторы способствуют присоединению сульфенхлорида к незамещенной двойной связи. В молекуле изопрена, имеющей метильную

ТАБЛИЦА 2
Влияние структуры диена на первоначальное соотношение изомеров

Диены	Аддукты	Соотношение аддуктов, %	
		R=CH ₃	R=C ₆ H ₅
H ₂ C=CHCH=CH ₂	RSCH ₂ CHCICH=CH ₂ CICH ₂ CHSRCH=CH ₂	95 5	98 —
H ₂ C=CHCH=CHCH ₃	RSCH ₂ CHCICH=CHCH ₃ CH ₂ =CHCHCICH ₂ SRCH ₃	86 14	82 18
H ₂ C=CHCH=C(CH ₃) ₂	RSCH ₂ CHCICH=C(CH ₃) ₂ RSCH ₂ CH=CHCl(CH ₃) ₂	33 12*	— —
H ₂ C=C(CH ₃) ₂ CH=CH ₂	RSCH ₂ CCICH ₃ CH=CH ₂ CH ₂ =CCH ₂ CHCICH ₂ SR	57 43	60 40
H ₂ C=CHCl=CH ₂	RSCH ₂ CHCICl=CH ₂ CICH ₂ CHSRCCl=CH ₂	85 15	— —
		85	—

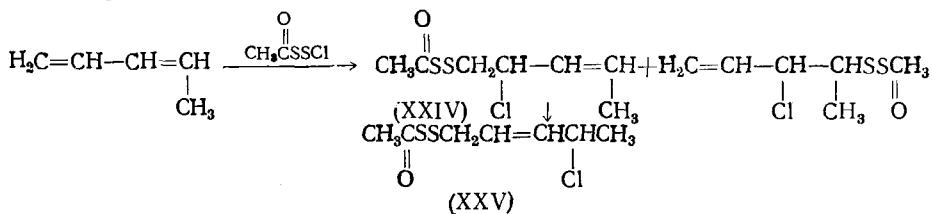
* Скорее всего, результат пост-изомеризации.

группу в положении 2, стерические факторы существенного влияния не имеют, и образуется почти равное количество аМ и М изомеров. В случае хлоропрена вступает в силу влияние электронных факторов, при этом предпочтительно атакуется более нуклеофильная незамещенная двойная связь с образованием аддукта *M*.

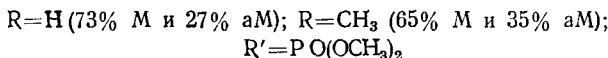
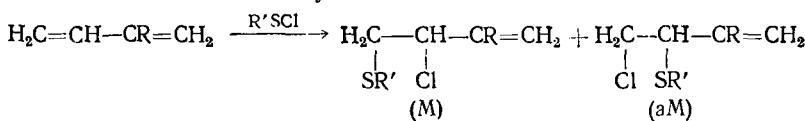
1,2-Аддукты легко изомеризуются при комнатной температуре в 1,4-аддукты. Легкость изомеризации возрастает в ряду диенов в следующем порядке: 1,3-бутадиен < изопрен < пиперилен < 4-метил-1,3-пентадиен¹³².

На эту изомеризацию также влияет природа заместителя у атома серы. 1,2-Аддукты фенилсульфенхлорида с диенами не изомеризуются, как это уже отмечалось в случае аддуктов с олефинами. Это также подтверждает, что в изомеризации участвует промежуточный ион эписульфония.

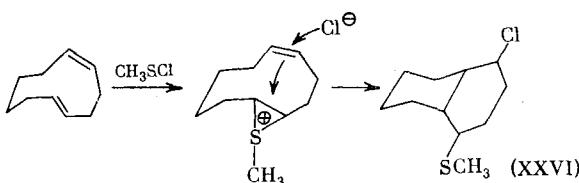
1,2-Аддукт *M* (XXIV), полученный из пиперилена и ацетилтиосульфенхлорида, заметно изомеризуется в 1,4-аддукт (XXV)⁸²:



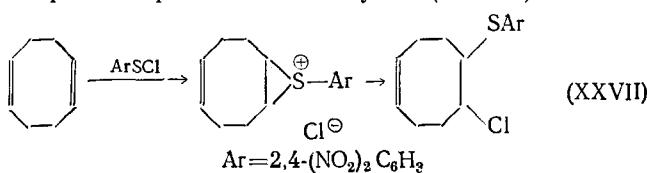
В 1,2-аддуктах диметоксифосфорилсульфенхлорида с бутадиеном и изопреном в смеси изомеров *M* и *aM* преобладает аддукт *M*⁸³. В более ранней работе, где строение аддукта определялось химическим методом указывается только один аддукт *M*¹³⁴.



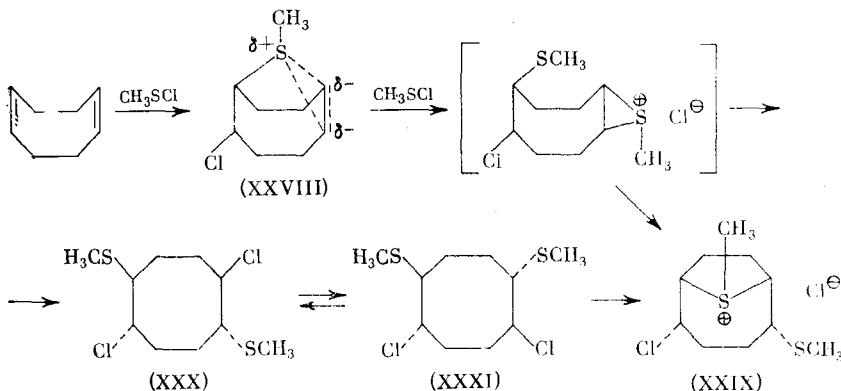
Метилсульфенхлорид с *цикло-, транс-*-1,5-циклооктадиеном образует аддукт (XXVI), строение которого доказано спектрами ЯМР¹³⁵



Показано, что *цикло-, цикло-*-1,5-циклооктадиен присоединяет 2,4-динитрофенилсульфенхлорид с образованием аддукта (XXVII)^{136, 137}

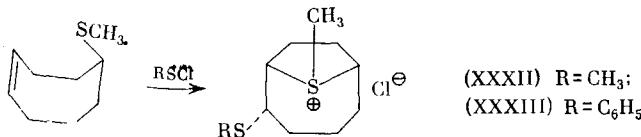


В то же время *цикло-, транс-*-1,5-циклооктадиен при присоединении метилсульфенхлорида образует 80—90% диаддуктов (XXIX), (XXX) и



(XXXI) и 8—13% моноаддукта (XXVIII)^{127, 138}, хотя обычно диены при соединяют один эквивалент сульфенхлорида. Такое необычное поведение объясняется трансанулярным эффектом атома серы, увеличивающим нуклеофильность двойной связи в моноаддукте.

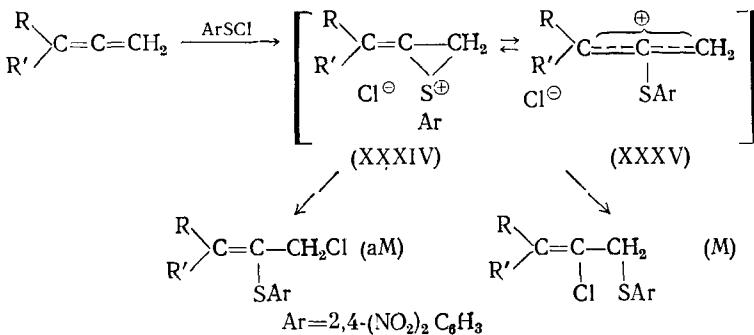
Доказательством этой схемы служит образование аддукта (XXXII) и (XXXIII) наряду с (XXX) и (XXXI) при взаимодействии 5-метилтиоциклооктена с метил- и фенилсульфенхлоридами наряду с аддуктами, соответствующими (XXX) и (XXXI).



V. РЕАКЦИИ С АЛЛЕНАМИ

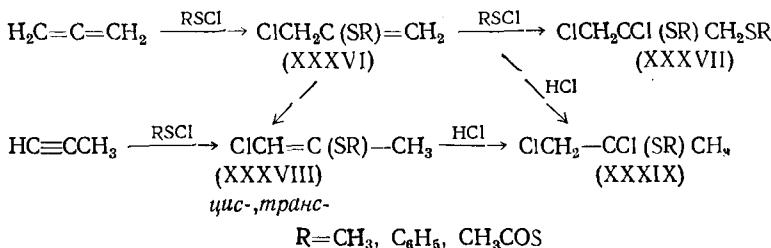
2,4-Динитрофенилсульфенхлорид присоединяется к аллену с образованием двух аддуктов: аМ (87%) и М (13%)¹³⁹. Их соотношение авторы объясняют тем, что промежуточный ион эписульфония (XXXIV) атакуется анионом хлора у концевого метиленового углеродного атома быстрее, чем у винильного углерода.

При раскрытии иона эписульфония у концевого атома углерода промежуточно образуется более энергетически выгодный карбокатион (XXXV). Присоединение $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POSCl}$ к аллену приводит только к аддукту аМ⁵⁸:



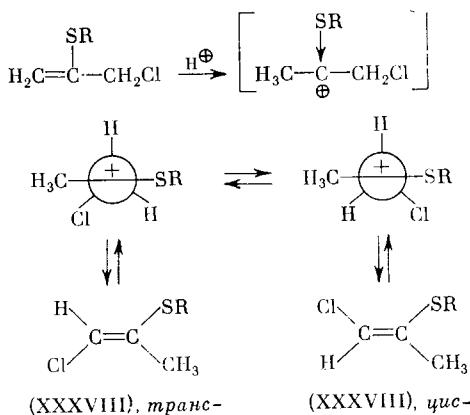
В случае замещенных алленов^{140, 141} стерические факторы направляют присоединение сульфенхлоридов по незамещенной двойной связи с образованием только аддукта аМ. Однако позднее было показано, что замещенные аллены также образуют смесь аддуктов типа аМ и М¹⁴².

Метил-, фенил- и ацетилтиосульфенхлориды присоединяются к аллену с образованием ряда соединений, что было показано ЯМР- и ИК-спектрами¹⁴³. Кроме 1:1 аддукта (XXXVI) образуется 1:2 аддукт (XXXVII), а также продукты дальнейших их превращений (XXXVIII) и (XXXIX).

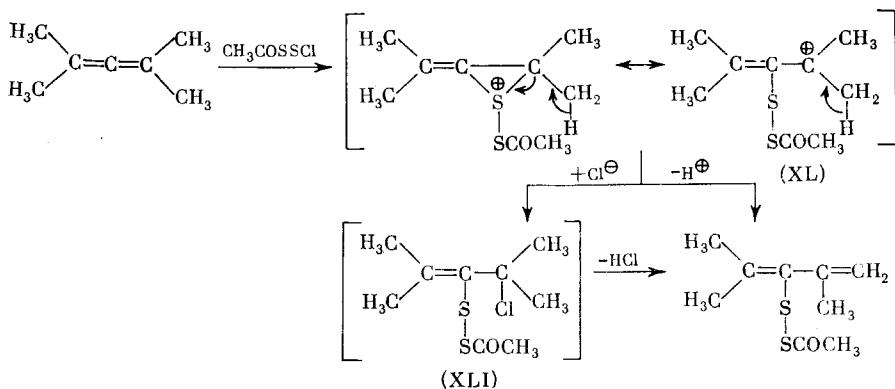


Стабильность аддуктов (XXXVI) и (XXXVII) зависит от характера заместителя у атома серы и снижается в ряду $R=CH_3COS \gg C_6H_5 > CH_3$. Соединение (XXXVII) разлагается с выделением HCl, и в реакционной смеси увеличивается количество (XXXIX).

Моноаддукт (XXXVI) в присутствии кислот изомеризуется в (XXXVIII). Авторы допускают возможность участия в этой изомеризации промежуточного иона карбония, превращение которого ведет к *цикло*- или *транс*- (XXXVIII). Кинетически контролируемым является *цикло*-изомер, который в процессе реакции частично превращается в *транс*-изомер. При действии кислот *транс*-изомер может изомеризоваться обратно в *цикло*-изомер:

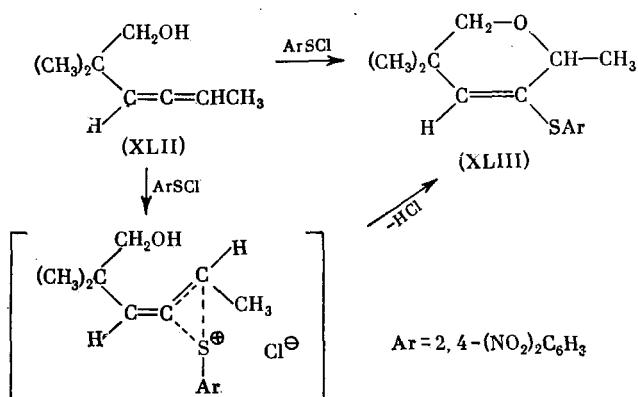


Присоединение ацетилтиосульфенхлорида к тетраметилаллену сопровождается последующим отрывом HCl. Авторы допускают возможность образования аллильного иона карбония (XI), так как в спектре ЯМР реакционной смеси отмечены некоторые дополнительные сигналы метиленовых групп в предполагаемом аддукте (XLI).

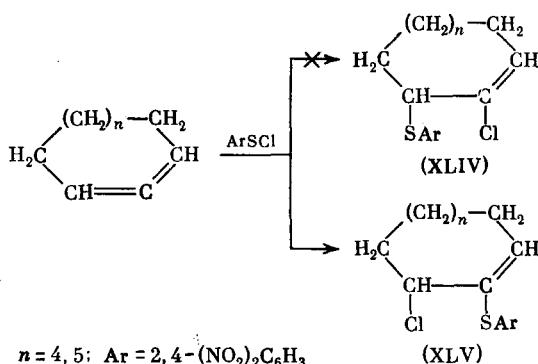


Сульфенхлориды присоединяются к алленам строго стереоспецифично. Оптически активный алленовый спирт 2,2-диметил-3,4-гексадиенол-1 (XLII) присоединяет 2,4-динитрофенилсульфенхлорид с образованием

оптически активного аддукта (XLIII). Это указывает на отсутствие в реакции присоединения промежуточного иона карбония^{144, 145}.



Для аддукта 2,4-динитрофенилсульфенхlorida с циклическими алленами, 1,2-циклононадиеном и 1,2-циклододедиеном вначале было принято строение (XLIV)¹⁴⁶. Однако позднее по данным спектров ЯМР устанавливали, что аддукт имеет строение (XLV)¹⁴⁰.



VI. ПРИСОЕДИНЕНИЕ К АЦЕТИЛЕНАМ

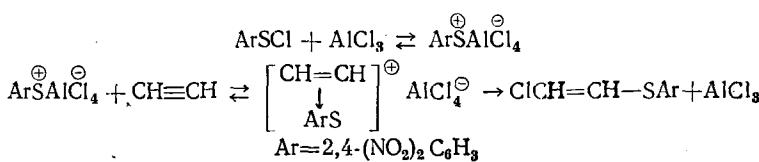
Присоединение сульфенхлоридов к ацетиленам происходит аналогично присоединению к этиленам. Однако большая устойчивость ацетиленовых π-связей из-за уменьшения длины связи по сравнению с этиленовой и большей степени перекрывания *p*-орбиталей, требует в этой реакции во многих случаях повышенной температуры, а иногда и катализатора. Этому соответствует присоединение одного моля сульфенхлорида к винилацетилену исключительно только по этиленовой связи^{147, 148}. Скорость присоединения 2,4-динитрофенилсульфенхлорида к фенилацетилену составляет 0,01 скорости присоединения к стиролу, а к 3-гексину — 0,1 скорости присоединения к циклогексену¹⁴⁹.

Была изучена скорость присоединения фенилсульфенхlorida для следующих олефин-ацетиленовых пар: стирол/фенилацетилен, 1-фенилпропен/1-фенилпропин, 1-гексен/1-гексин, 3-гексен/3-гексин. Соотношение скоростей в $\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$ составляло 1 : 100, но оно сильно зависит от растворителя¹⁵⁰.

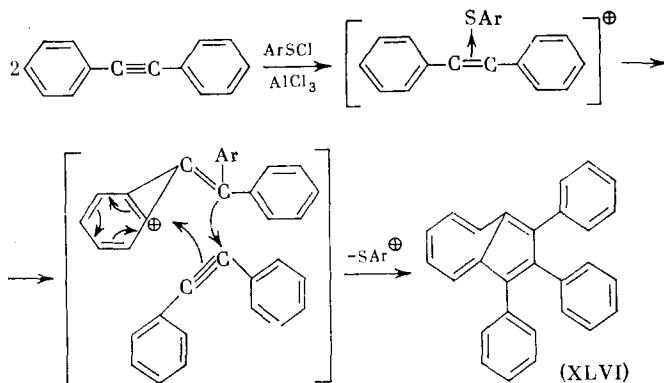
Скорость присоединения различных *n*-замещенных арилсульфенхлоридов к ацетилену в этилацетате убывает в ряду пара-заместителей: $\text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl} > \text{NO}_2$ ¹⁵¹. *o*-Метил- и *o*-хлорзаместители мало влияют на скорость присоединения, и только *o*-нитро и 2,4-динитрофенилсульфенхлориды присоединяются к ацетиленам в 2000—3000 раз медленнее других фенилсульфенхлоридов. Это объясняется сильным взаимодействием атома серы с *o*-нитрогруппой¹⁵².

Скорость присоединения алкилсульфенхлоридов к гексину-1 возрастает с уменьшением разветвленности алкильной группы сульфенхлорида, с повышением полярности растворителя и температуры¹⁵³.

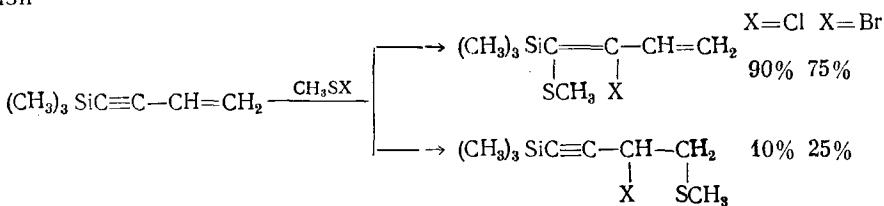
Для присоединения 2,4-динитрофенилсульфенхлорида к ацетилену в хлорэтилене требуется присутствие AlCl_3 . Карап предложил для этой реакции следующий механизм¹⁵⁴:



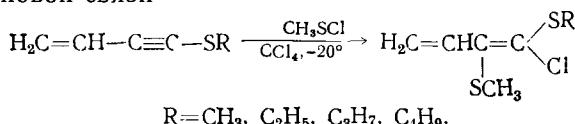
В случае высших ацетиленов — бетина-2, гексина-3 и дифенилацетилены, присутствие хлористого алюминия не обязательно. Показано, что AlCl_3 осложняет присоединение арилсульфенхлорида к фенилацетилену, так как вместо нормального аддукта образуется трифенилазулен (XLVI)¹⁵⁵.



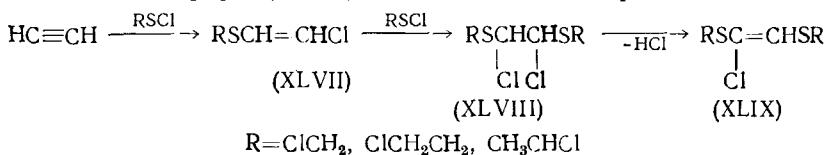
Электроноакцепторные группы дезактивируют ацетиленовую связь по отношению к электрофильным реагентам, поэтому ацетилендикарбоновая кислота и ее диэтиловый эфир не реагируют с 2,4-динитрофенилсульфенхлоридом¹⁵⁴. Однако метиловый эфир ацетиленмонокарбоновой кислоты при нагревании присоединяет метил-, фенил- и *n*-замещенные арилсульфенхлориды¹⁵⁶. Электронодонорные заместители активируют тройную связь в ацетиленах. Так, к 1-триметилсилабутен-3-ину-1 метилсульфенгалогениды предпочтительно присоединяются по тройной связи¹⁵⁷



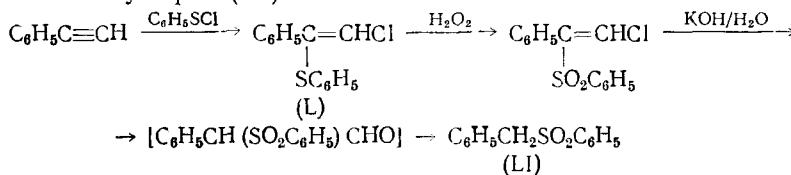
К алкилтиовинилацетиленам метилсульфенхлорид присоединяется только по ацетиленовой связи¹⁵⁸



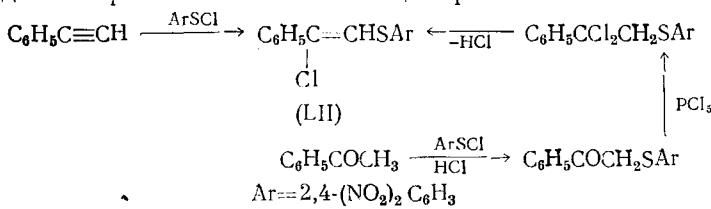
Различные алкилсульфенхлориды присоединяются к ацетилену с образованием как моноаддуктов (XLVII)^{43, 47}, так и диаддуктов (XLVIII)^{105, 159}. Последние при нагревании легко теряют HCl, превращаясь в винилтиоэфиры (XLIX), склонные к полимеризации.



Несимметричные ацетилены с сульфенхлоридами могут давать два изомерных аддукта, M и aM, и на их соотношение влияет как растворитель, так и температурные условия присоединения¹⁶⁰. Так, присоединением в бензоле фенилсульфенхлорида к фенилацетилену получен аддукт строения aM (L), структура которого устанавливалась превращением в фенилбензилсульфон (LI)¹⁶¹.



Аддукт фенилацетиена с 2,4-динитрофенилсульфенхлоридом, полученный в ледяной уксусной кислоте, имеет строение M (LII), которое подтверждено встречным синтезом из ацетофенона¹⁶²:



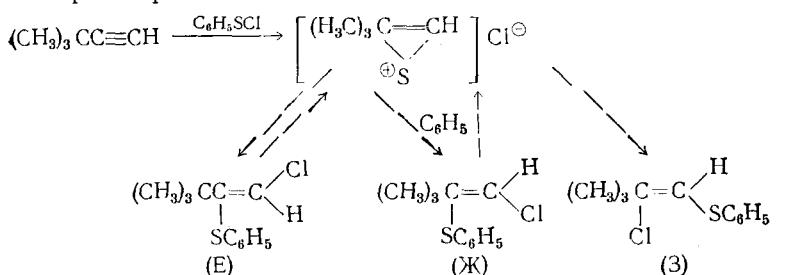
Исследования группы итальянских химиков помогли разрешить противоречия в определении ориентации присоединения сульфенхлоридов к ацетиленам^{142, 143, 162-169}. Изучалась реакция *n*-толил-, *n*-нитрофенил- и *o*-нитрофенилсульфенхлоридов с бутином-1, с фенилацетиленом и с другими замещенными ацетиленами в различных растворителях: уксусной кислоте, ацетонитриле и этилацетате в присутствии различного количества трифтормуксусной или хлористоводородной кислоты. Аддукты характеризовались или ИК-спектрами сульфонов, или хроматографически. Показано, что природа *n*-заместителей в фенилсульфенхлориде почти не влияет на ориентацию присоединения, и предпочтительно образуются аддукты AM. *o*-Нитрофенилсульфенхлорид в тех же условиях дает приблизительно равную смесь аддуктов M и aM.

Влияние растворителя и заместителя у ацетиленовой связи взаимосвязано. Так, в любом растворителе присоединение к бутину-1 или его гомологам дает только аддукт aM, что показывают и другие рабо-

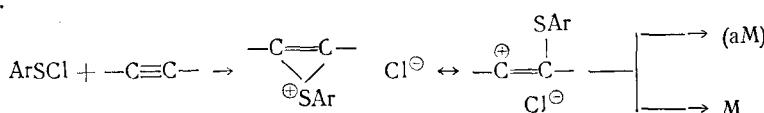
ты^{170, 171}. В то же время ориентация присоединения к фенилацетилену зависит от растворителя: например, в этилацетате образуется большее аддукта аМ, а в уксусной кислоте — больше аддукта М. Хлороформ и ацетонитрил занимают промежуточное положение. Это связано, как и при присоединении сульфенхлоридов к олефинам, с кислым катализом.

При присоединении сульфенхлоридов к слефинам, с кислым катализатором, увеличивается количество аддукта M с увеличением концентрации кислоты. Однако для бутина-1 такое влияние не отмечалось¹⁶⁹.

При соединение фенилсульфенхлорида к изобутилацетилену дало три аддукта (Е, Ж, З) в соотношении 75:17:8 соответственно. Соединения Е и Ж изомеризовались в З при ультрафиолетовом облучении в бензоле или при нагревании¹⁷².



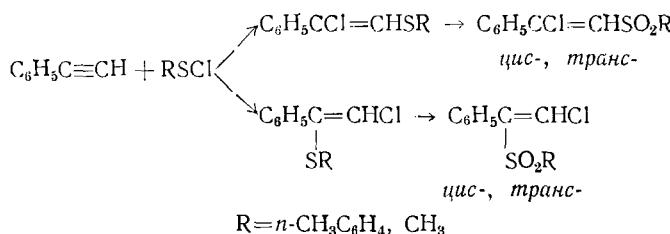
Кинетические исследования присоединения сульфенхлоридов к ацетиленам показали, что эта реакция ионная, и ее скорость зависит от нуклеофильности тройной связи^{149, 153, 164, 166}. На основании этих данных Кало и сотр.¹⁵² предложили следующую схему реакции, согласно которой присоединение идет через стадию образования промежуточного комплекса, который состоит из иона хлора и органического катиона. Степень разделения этой ионной пары зависит от растворителя и структуры катиона и определяет количественное соотношение аддуктов аМ и М.



Более поздние исследования подтверждают, что промежуточное соединение имеет структуру ненасыщенного иона эписульфония^{127, 128}.

При соединение сульфенхлоридов к ацетиленам приводит обычно к образованию *транс*-аддуктов, как показано ИК-¹⁷³ и ЯМР-спектрами¹⁷⁴ и сопоставлением соответствующих известных *транс*- и *цик*-сульфонов^{152, 153, 170, 175}, а также изучением дипольных моментов^{176, 177, 178}.

n-Толил- и метилсульфенхлориды при взаимодействии с фенилацетиленом в присутствии HCl дают смесь *цикло*- и *транс*-изомеров, структура которых определена ЯМР-анализом их сульфонов и встречным синтезом^{168, 169}.

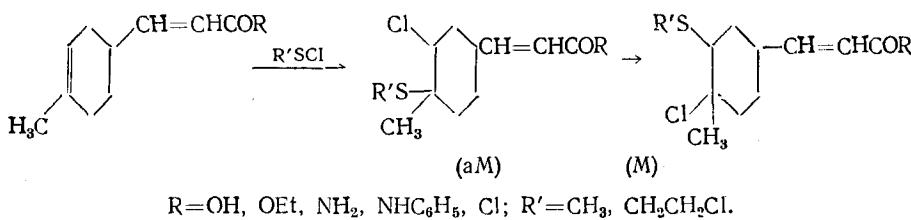


Образование в этой реакции *цис*-изомеров как будто противоречит данным других работ о стереоспецифичности присоединения сульфенхлоридов, однако авторы показали, что *цис*-изомеры образуются вследствие изомеризации первичных *транс*-аддуктов. *транс*-Аддукт, полученный присоединением в уксусной кислоте *n*-толилсульфенхлорида к фенилацетилену, частично превратился в *цис*-изомер при хранении в этилацетате с 5% HCl.

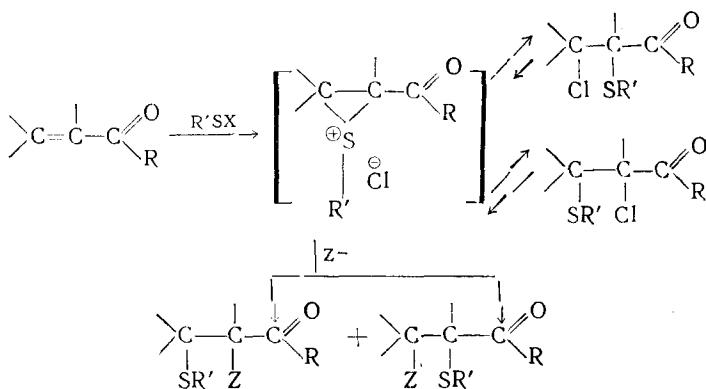
VII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С α , β -НЕНАСЫЩЕННЫМИ КИСЛОТАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ

Двойная связь в α,β -ненасыщенных кислотах из-за электроноакцепторных свойств карбоксильной группы и ее производных препятствует вступлению в реакции электрофильного присоединения. Особенно трудно реагируют с сульфенхлоридами α,β -ненасыщенные нитрилы. Так, акрилонитрил и ему подобные соединения не реагируют в хлороформе с 2-нитро-4-хлор- и 4-нитро-фенилсульфенхлоридами¹⁴⁸. 4-Замещенные арил- и дихлорметилсульфенхлориды присоединяются к акрилонитрилу лишь при нагревании в ледяной уксусной кислоте¹⁷⁹⁻¹⁸¹. В ледяной уксусной кислоте скорость присоединения 2,4-динитрофенилсульфенхлорида к винилацетону, также имеющему сильную электроноакцепторную группу, была в 300 раз меньшей, чем к стиролу, и в 3000 раз меньшей, чем к циклогексену¹⁸².

В случае 3-(4'-метилциклогексен-3'-ил)акриловой кислоты и ее производных алкилсульфенхлориды первоначально присоединялись в эквимолекулярных количествах по двойной связи цикла с образованием аддуктов aM , которые затем легко изомеризовались в M^{183} .



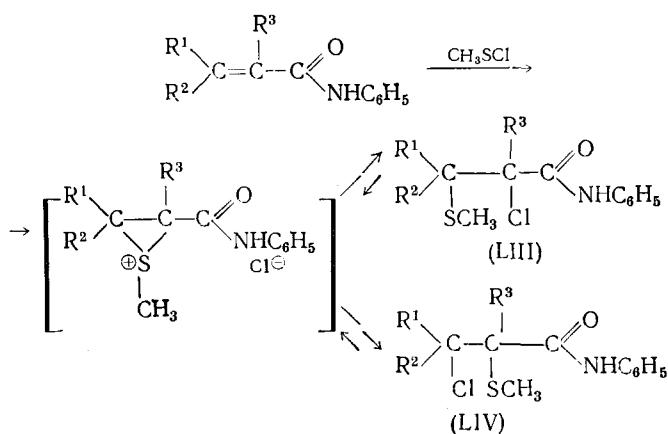
Взаимодействие сульфенгалогенидов с α,β -непредельными кислотами при возможности направленного присоединения и последующего нуклеофильного замещения может привести к ряду ценных полифункциональных соединений.



Для установления закономерности присоединения сульфенгалогенидов к акриловым кислотам и их производным исследовалось влияние положения метильных групп и характер изменений в карбоксильной группе в гомологах α,β -непредельных кислот на скорость присоединения сульфенхлоридов, а также на строение и стабильность образующихся при этом аддуктов.

Исследовалось присоединение различных сульфенхлоридов (CH_3SCl , $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCl}$, CH_3COSCl , CH_3COSSCl и SCl_2) к акриловой, метакриловой, кротоновой, диметилакриловой кислотам и их производным: хлорангидридам, эфирам, амидам, замещенным амидам и нитрилам. При исследовании выяснено влияние накопления и положения метильных групп в α,β -непредельных кислотах, влияние характера производного α,β -непредельной кислоты и, наконец, влияние строения сульфенхлорида на скорость присоединения, первоначальное соотношение изомеров и стабильность образующихся аддуктов. Для этой цели сравнивали присоединение одного и того же сульфенхлорида к одному и тому же производному различным α,β -непредельным кислотам. Далее сравнивали присоединение одного и того же сульфенхлорида к различным производным одной и той же α,β -непредельной кислоты. И, наконец, сравнивалось присоединение различных сульфенхлоридов к одному и тому же производному одной и той же α,β -непредельной кислоты.

Исследование влияния положения метильных групп показало, что при присоединении метилсульфенхлорида к анилидам акриловой^{184, 185}, кротоновой¹⁸⁶ и диметилакриловой кислот¹⁸⁷ первоначально предпочтительно образуются кинетически контролируемые аддукты типа (LIII)



В случае анилида метакриловой кислоты¹⁸⁸ первоначально предпочтительно образуется аддукт (LIV) также нестабильный.

Присоединение сульфенхлоридов к α,β -непредельным кислотам так же является процессом, состоящим из двух последовательных актов: первоначального образования промежуточного иона эписульфония и дальнейшей нуклеофильной атаки хлорид-ионом одного из атомов углерода в цикле с образованием смеси аддуктов (LIII) и (LIV). Очевидно, предпочтительным местом атаки в случае акриловой, кротоновой и диметилакриловой кислот является атом углерода в α -положении к карбоксильной группе, так как в промежуточном ионе эписульфония на α -атоме углерода будет относительно меньшая электронная плотность вследствие индуктивного влияния карбоксильной группы. Пространственные факторы — наличие одной и двух метильных групп в β -положении кротоновой и диметилакриловой кислот, также способствуют атаке хлором α -атома углерода. В метакриловой кислоте присутствие метиль-

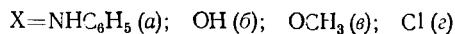
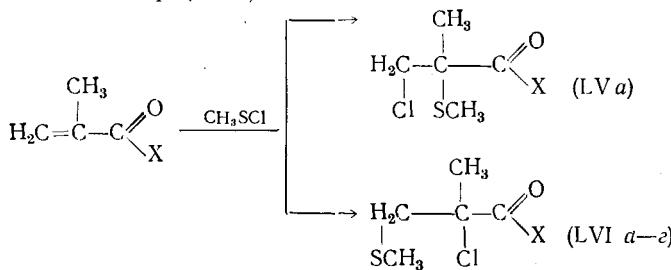
ной группы в α -положении отчасти компенсирует влияние карбоксильной группы и дополнительно создает пространственные препятствия для атаки на α -атом углерода. Поэтому в этом случае предпочтительно образуется кинетически контролируемый аддукт (LV).

При этом установлено, что скорость присоединения метилсульфенхлорида уменьшается в ряду от анилида акриловой и метакриловой, кротоновой и диметилакриловой кислот. Для кротоновой кислоты исследовалось присоединение как к *цис*-, так и *транс*-производным^{189, 190}. Эти результаты не согласуются с возрастающей нуклеофильностью двойной связи. Вероятно, уменьшение реакционной способности двойной связи обусловлено стерическими факторами. Аддукты с коричной кислотой удалось получить только в ледяной CH_3COOH ¹⁹¹. Скорость изомеризации образующихся кинетически контролируемых аддуктов в термодинамически стабильные возрастает в обратном порядке: анилид α -хлор- β -метилтиопропионовой < масляной < изовалериановой кислот. Исключение составляет анилид α -алктио- β -хлоризомасляной кислоты.

Изменения в карбоксильной группе α,β -непредельной кислоты существенно влияют на скорость присоединения сульфенхлоридов. Во всех случаях сульфенхлориды легче всего реагируют с амидами, затем с кислотами и эфирами и труднее с хлорангидридами и нитрилами. Это согласуется с уменьшением электронной плотности двойной связи α,β -непредельных кислот в зависимости от их производного. Существенное влияние характер изменений в карбоксильной группе оказывает на первоначальное соотношение кинетически контролируемого и термодинамически стабильного изомеров. Количество кинетически контролируемого аддукта падает в том же порядке от амида к нитрилу, а количество термодинамически стабильного изомера, естественно, возрастает. Так, в случае амидов, метиловых эфиров и самих α,β -непредельных кислот с помощью спектров ПМР удается наблюдать предпочтительное образование в реакционной смеси кинетически контролируемых нестабильных аддуктов, которые иногда можно выделить в индивидуальном виде¹⁹².

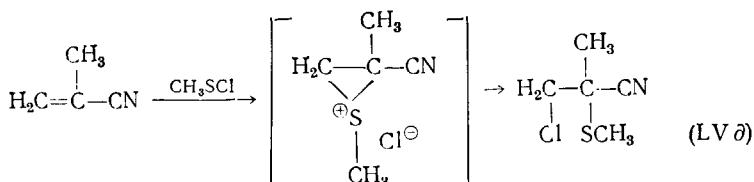
Присоединение сульфенхлоридов к хлорангидридам и нитрилам α,β -непредельных кислот приводит, как правило, к образованию устойчивости равновесной смеси или термодинамически стабильным аддуктам.

Влияние изменений в карбоксильной группе на первоначальное соотношение изомеров и на их стабильность будет показано на примере взаимодействия метилсульфенхлорида с различными производными метакриловой кислоты. При присоединении метилсульфенхлорида к анилиду метакриловой кислоты получен один единственный кинетически контролируемый изомер (LVa).

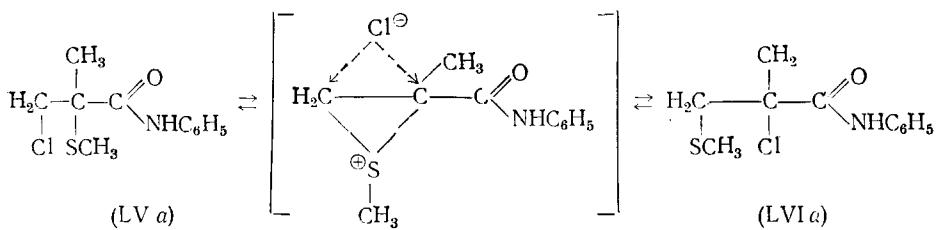


Взаимодействие метилсульфенхлорида с метакриловой кислотой, ее метиловым эфиром и хлорангидридом дает следующее соотношение изомеров (LV б—e) к изомерам (LVI б—e): 89/11, 72/28 и 52/48 соответственно. Присоединение метилсульфенхлорида к нитрилу метакриловой

кислоты вновь приводит к одному единственному, но термодинамически стабильному изомеру — нитрилу α -метилтио- β -хлоризомасляной кислоты (LV δ):

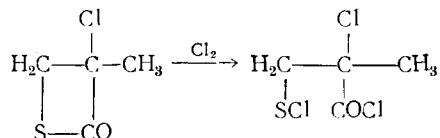


Нестабильные аддукты обычно изомеризуются в стабильные при хранении или нагревании. Изомеризация ускоряется в присутствии катализических количеств кислоты. Стабильность образующихся аддуктов, которая главным образом зависит от нуклеофильности атома серы, наглядно подтверждается полученными данными по изомеризации. Так, нестабильный анилид (LV a) почти полностью изомеризуется в стабильный анилид α -хлор- β -метилтиоизомасляной кислоты (LVI a).



При переходе к метиловому эфиру метакриловой кислоты мы наблюдаем одновременное образование смеси изомеров (LV ν) и (LVI ν), с преобладанием кинетически контролируемого аддукта (LV ν). Полученное соотношение изомеров сдвигается в сторону накопления изомера (LVI ν), и при соотношении (LV ν) : (LVI ν), равном 60 : 40, наступает равновесие.

Нитрил α -метилтио- β -хлоризомасляной кислоты (LV) является стабильным изомером, и в сопоставимых условиях остается без изменения. Для производных метакриловой кислоты их строение подтверждено, кроме данных спектров ПМР, также расщеплением α -хлор- α -метил- β -тиолактона электрофильными реагентами, в которых положение атома серы строго фиксировано¹⁹³.



Таким образом, взаимные превращения изомеров, иногда с образованием одного единственного термодинамического соединения или равновесной смеси изомеров, находят свое объяснение в представлении о важной роли эписульфония в этих процессах. Как следует из приведенного выше материала, на итог этого процесса существенно влияют изменения в карбоксильной группе и положения метильных групп, что в свою очередь сказывается на нуклеофильности атома серы. Изомеризация аддуктов друг в друга, в основе которой лежит промежуточное образование сульфонания, будет происходить тем легче, чем более нуклео-

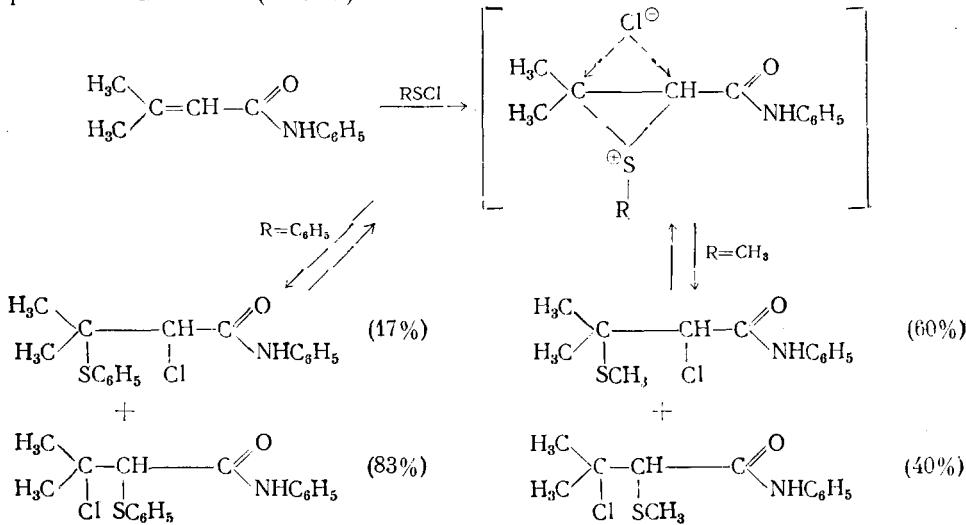
филен атом серы аддукта и чем менее пространственно экранирован атом углерода, подвергающийся нуклеофильной атаке атомом серы.

Естественно, что нуклеофильность атома серы в зависимости от заместителя в карбоксильной группе будет падать в ряду: $\text{CONH}_2 > \text{COOH} > \text{COOCH}_3 > \text{COCl} > \text{CN}$, что соответствует $-I$ - и $-e$ -эффекту этих групп. Результатом этого является полное отсутствие изомеризации в нитрилах.

Влияние характера сульфенхлорида на скорость присоединения и соотношение аддуктов при присоединении метил-, β -хлорэтил-, фенил-, ацетил- и ацетилтиосульфенхлоридов, а также дихлорида серы к α,β -непредельным кислотам и их производным показало, что легкость присоединения сульфенхлоридов к одному и тому же производному α,β -непредельной кислоты падает в следующем порядке: $\text{AlkSCl} > > \text{C}_1\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{SCl}$ ¹⁹⁴ $> \text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ ¹⁹⁵ $> \text{ClSCl}$ ¹⁹⁶ $> \text{CO}_3\text{COSCl}$ ¹⁹⁷. К α,β -непредельным кислотам присоединить CH_3COSSCl вообще не удалось.

Соотношение изомеров при присоединении к α,β -непредельным кислотам существенно меняется в зависимости от изменений природы заместителя в сульфенхлориде.

Так, если при присоединении метилсульфенхлорида к анилиду диметилакриловой кислоты первоначально предпочтительно образуется кинетически контролируемый анилид α -хлор- β -метилтиоизовалериановой кислоты (60 : 40), то при присоединении фенилсульфенхлорида образуется предпочтительно стабильный анилид β -хлор- α -фенилтиоизовалериановой кислоты (83 : 17) ¹⁹².



Полученные результаты подтверждаются кинетическими данными. Было изучено присоединение фенилсульфенхlorida к α , β - и β , γ -непредельным кислотам и их производным. Показано, что скорость присоединения в зависимости от изменений в карбоксильной группе убывает в ряду: анилид > эфир > кислота > хлорангидрид; с изменением в скелете — $H_2C = CH - CH_2COOCH_3 > H_2C = CHCOOCH_3 > H_2C = C(CH_3)COOCH_3 > CH_3CH = CHCOOCH_3 > (CH_3)_2C = CHCOOCH_3 > C_6H_5 - CH = CH - COOCH_3$.

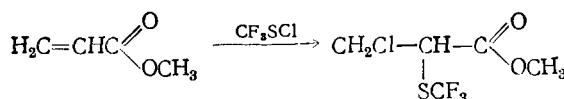
Установлено, что присоединение фенилсульфенхlorida к непредельным кислотам является реакцией первого порядка по каждому из реагентов. Большое отрицательное значение энтропии и энергии активации (~ -30 кал·моль $^{-1}$ град $^{-1}$) согласуется с полярным механизмом присоединения.¹⁹⁸

Приведенные выше результаты, как по присоединению сульфенхлоридов к α,β -непредельным кислотам и их производным, так и по изоме-

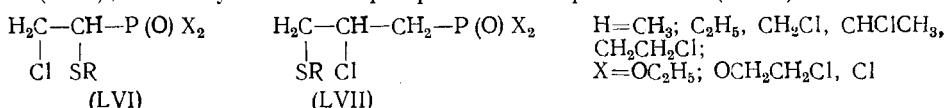
ризации полученных аддуктов, согласуются с данными других авторов^{199–201}.

При взаимодействии сульфенхлоридов с нитрилами α,β -непредельных кислот возможно присоединение не только по кратной связи $C=C$, но также и по нитрильной группе^{200, 202}.

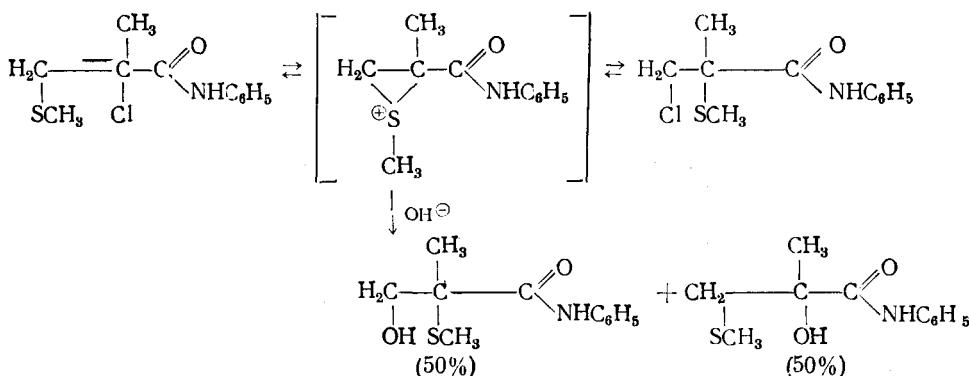
Свободнорадикальное присоединение трифторметилсульфенхлорида к метиловому эфиру акриловой кислоты приводит предпочтительно (90%) к метиловому эфиру α -трифторметилтио- β -хлорпропионовой кислоты²⁰²:



Так же как и к производным карбоновых кислот, сульфенхлориды присоединяются и к другим α,β -ненасыщенным соединениям, содержащим электроноакцепторные группы: кетену²⁰², α -хлоракролеину²⁰⁴, трихлорметилэтилену²⁰⁵, алкенилфосфитам и фосфинатам^{204, 205}, метилвинилсульфону¹⁹⁹. В случае винилфосфоната аддукту приписано строение аМ (LVII), а в случае аллилфосфината — строение М (LVIII)



Нуклеофильное замещение атома хлора в изомерных производных α -хлор- β -алктио- и β -хлор- α -алктиокарбоновых кислот до последнего времени изучено мало. Проведенные кинетические исследования показали, что скорость нуклеофильного замещения существенно зависит от строения исходного аддукта²⁰⁶. Кинетически контролируемый аддукт гидролизуется всегда \sim на порядок быстрее, чем термодинамически стабильный изомер²⁰⁹. Обнаружено, что α -хлор- β -метилтиоизомеры реагируют всегда быстрее, чем соответствующие производные α -хлор- β -фенилтиокарбоновой кислоты. На скорость нуклеофильного замещения существенно влияют также и изменения в карбоксильной группе: амиды реагируют легче, чем соответствующие эфиры. Соотношение образующихся при этом изомеров не зависит от положения галогена в молекуле (α - или β -положение), а зависит, в первую очередь, от заместителей в молекуле и характера нуклеофильного реагента. По предварительным данным, растворитель также влияет на соотношение изомеров. Например, гидролиз как анилида α -хлор- β -метилтио-, так и анилида β -хлор- α -метилтиоизомасляной кислоты дает смесь изомерных анилидов α -окси- β -метилтио- и β -окси- α -метилтиоизомасляной кислоты в соотношении 1 : 1²⁰⁹:



Относительное количество β -оксизомера при гидролизе анилидов $\alpha,(\beta)$ -метилтио- $\beta,(\alpha)$ -хлоралкановых кислот в зависимости от их строения возрастает в следующем порядке: $\alpha,(\beta)$ -метилтио- $\beta,(\alpha)$ -хлорпропионовая — 1 : 1 : 5; масляная — 1 : 3; изовалериановая и гидрокоричная — только β -оксизомер²¹⁰.

Таким образом, исследование присоединения сульфенхлоридов к α,β -непредельным кислотам и их производным показало, что в отдельных случаях можно получать кинетически контролируемые (не стабильные) аддукты и, как правило, стабильные изомеры. При действии нуклеофильных реагентов как на индивидуальные β -галогентиоэфиры, так и на их смесь, в качестве промежуточного соединения образуется один и тот же ион эписульфония, раскрытие которого нуклеофилом, изменяя структуру и условия, можно сделать направленным с образованием предпочтительно α - или β -изомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Kharasch, *Organic Sulfur Compounds*, v. 1, Pergamon Press, N. Y., 1961, p. 375.
2. K. D. Gundermann, *Angew. Chem.*, 75, 1194 (1963); *Angew. Chem., Internat. Ed.*, 2, 674 (1963).
3. W. H. Mueller, *Angew. Chem.*, 81, 475 (1969); *Angew. Chem., Inter. Ed.*, 8, 482 (1969).
4. E. Kuhle, *Synthesis*, 1970, 561; 1971, 563.
5. H. Lecher, F. Holschneider, K. Köberle, W. Speer, P. Stöcklin, *Ber.*, 58, 409 (1925).
6. P. Held, M. Gross, A. Yumar, *Z. Chem.*, 10, 187 (1970).
7. K. Thimm, Y. Voss, *Z. Naturforsch.*, 29B, 419 (1974).
8. B. И. Ерашко, А. В. Султанов, С. А. Шевелев, Изв. АН СССР, сер. хим. 1975, 1966.
9. F. Asinger, M. Thiel, W. Schäfer, *Ann.*, 637, 46 (1960).
10. Т. П. Васильева, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнуянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2379.
11. N. Kharasch, Ch. M. Buess, W. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6035 (1953).
12. E. N. Givens, H. Kwart, Там же, 90, 378 (1968).
13. N. Kharasch, Ch. M. Buess, Там же, 71, 2724 (1949).
14. W. H. Baluzow, G. Just, W. Pritzkow, *J. Prakt. Chem.*, 316, 1051 (1974).
15. G. M. Beverly, D. R. Hogg, *J. Chem. Soc., B*, 1971, 175.
16. W. L. Orr, N. Kharasch, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1201 (1956).
17. G. H. Schmid, V. M. Szismadia, *Canad. J. Chem.*, 50, 2465 (1972).
18. G. H. Schmid, V. M. Szismadia, V. J. Nowlen, Там же, 50, 2457 (1972).
19. G. H. Schmid, D. G. Garratt, Там же, 52, 1807 (1974).
20. D. R. Hogg, N. Kharasch, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2728 (1956).
21. H. Kwart, L. J. Miller, Там же, 83, 4552 (1961).
22. W. A. Thaler, *J. Org. Chem.*, 34, 871 (1969).
23. N. Kharasch, A. J. Havlik, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3734 (1953).
24. C. Brown, D. R. Hogg, *Chem. Commun.*, 1965, 357.
25. C. Brown, D. R. Hogg, *J. Chem. Soc., B*, 1968, 1262; 1969, 1054.
26. D. S. Campbell, D. R. Hogg, *J. Chern. Soc., B*, 1966, 109.
27. W. L. Orr, N. Kharasch, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6030 (1953).
28. G. Collin, U. Jahnke, G. Just, G. Lorenz, W. Pritzkow, W. Rölling, L. Winguth, P. Dietrich, C. E. Döring, H. G. Hauthal, A. Wiedenhöft, *J. Prakt. Chem.*, 311, 238 (1969).
29. C. L. Dean, D. G. Garraff, T. T. Tidwell, G. H. Schmid, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 4958 (1974).
30. D. J. Cram, Там же, 71, 3883 (1949).
31. A. J. Havlik, N. Kharasch, Там же, 78, 1207 (1956).
32. N. R. Slobodkin, N. Kharasch, Там же, 82, 5837 (1960).
33. L. Benati, M. Tiecco, A. Tundo, *Bool. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 21, 161 (1963); C. A., 59, 13860 (1963).
34. M. Rossetti, M. Tiecco, A. Fundo, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 22, 73 (1964).
35. G. H. Schmid, V. M. Szismadia, *Chem. and Ind.*, 1968, 1811.
36. K. Yzawa, T. Okuyama, T. Fueua, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 1480 (1974).
37. G. H. Schmid, V. M. Szismadia, *Canad. J. Chem.*, 44, 1338 (1966).
38. N. Kharasch, H. L. Wehrmeister, H. Tigerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1612 (1947).
39. N. Kharasch, R. B. Langford, *J. Org. Chem.*, 28, 1901 (1963).
40. B. Bochwic, A. Kus, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.*, 16, 463 (1968).
41. D. R. Hogg, J. H. Smith, P. W. Vipond, *J. Chem. Soc., C*, 1968, 2713.

42. *H. Bräntzinger, M. Langheck*, Ber., 87, 325 (1954).
43. *R. C. Fuson, Ch. C. Price, R. A. Bauman, O. H. Bullitt, W. R. Hatchard, E. W. Maynard*, J. Org. Chem., 11, 469 (1946).
44. *H. Böhme, H. J. Gran*, Ann., 577, 68 (1952).
45. *H. Bräntzinger, M. Langheck*, Ber., 86, 557 (1953).
46. *H. Bräntzinger, H. Schmahl*, Там же, 85, 338 (1952); 87, 314 (1954).
47. *H. Bräntzinger, H. Ellwanger*, Там же, 87, 300 (1954).
48. *R. A. Turner, R. Connor*, J. Am. Chem. Soc., 69, 1009 (1947).
49. *S. R. Maynard*, J. Org. Chem., 40, 161 (1975).
50. *H. C. Brown, Y. H. Kawakami, K. T. Lin*, J. Am. Chem. Soc., 95, 2209 (1973).
51. *H. Kwart, R. K. Miller*, Там же, 78, 5678 (1956).
52. *H. Kwart, R. K. Miller, J. L. Nyce*, Там же, 80, 887 (1958).
53. *S. J. Cristol, R. P. Arganbright, G. D. Brindell, R. M. Heitz*, Там же, 79, 6035 (1957).
54. *C. J. Cristol, B. B. Yarvis*, Там же, 88, 3091 (1966).
55. *D. I. Relyea*, J. Org. Chem., 31, 3577 (1966).
56. *Н. С. Зефиров, Н. К. Садовая, А. М. Маллорамов, И. В. Бодриков, В. Р. Карташев*, Ж. орг. химии, 10, 2620 (1974).
57. *W. H. Mueller, P. E. Butler*, J. Am. Chem. Soc., 88, 2866 (1966).
58. *P. E. Butler, W. H. Mueller, J. J. R. Reed*, Environ. Sci. Technol., 1, 315 (1967).
59. *W. H. Mueller, P. E. Butler*, J. Am. Chem. Soc., 90, 2075 (1968).
60. *H. C. Brown, K.-T. Lin*, Там же, 92, 3502 (1970).
61. *F. Lautenschlaeger*, J. Org. Chem., 31, 1679 (1966).
62. *M. J. Baldwin, R. K. Brown*, Canad. J. Chem., 46, 1093 (1968).
63. *M. J. Baldwin, R. K. Brown*, Там же, 45, 1195 (1967).
64. *G. H. Schmid, V. Y. Nowlen*, J. Org. Chem., 37, 3086 (1972).
65. *G. M. Beverly, D. R. Hogg*, Chem. Commun., 1966, 138.
66. *N. R. Slobodkin, N. Kharasch*, J. Am. Chem. Soc., 82, 866 (1960).
67. *Л. С. Сологуб, С. Д. Маццинский, Я. Н. Иващенко, Ю. Н. Левчук*, Химия гетероциклического соед., 1972, 514.
68. *J. Coshimino, G. Sugiyome, K. Matsunau, H. Nakomune*, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1215 (1974).
69. *S. Ykegami, J. Ohishi, Y. Shimitu*, Tetrahedron Lett., 45, 3923 (1975).
70. *F. Tamotsu, K. Takeo*, Chem. Lett., 10, 935 (1972).
71. *M. Oki, A. Nakamura, K. Kobayashi*, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 3610 (1973).
72. *G. H. Schmid, P. H. Fitzgerald*, J. Am. Chem. Soc., 93, 2547 (1971).
73. *D. N. Hornp, P. Mathiaparanam*, Tetrahedron Lett., 24, 2089 (1970).
74. *D. G. Garratt, A. Mocho, K. Oyam, G. H. Schmid, T. T. Tidwell, K. Gates*, J. Am. Chem. Soc., 96, 5295 (1974).
75. *T. J. Katz, K. C. Nicolau*, Там же, 96, 1948 (1974).
76. *E. Dunkelblum*, Tetrahedron, 30, 3991 (1974).
77. *М. З. Кример, В. А. Смит, А. А. Шамшиурин*, ДАН СССР, 208, 864 (1973).
78. *W. A. Smit, M. Z. Krimer, E. A. Vorob'eva*, Tetrahedron Lett., 1975, 2451.
79. *Э. А. Воробьева, Л. Г. Гурвич, Н. С. Зефиров, М. З. Кример, В. А. Смит*, Ж. орг. химии, 10, 883 (1974).
80. *H. Böhme, M. Clement*, Ann., 576, 61 (1952).
81. *H. Böhme, H. Bezzemberger, H. D. Stachel*, Ann., 602, 1 (1957).
82. *W. H. Mueller, P. E. Butler*, J. Org. Chem., 32, 2925 (1967).
83. *М. Г. Линькова, Л. П. Паршина, З. А. Стумбревичуте, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнуниянц*, ДАН СССР, 196, 1089 (1971).
84. *G. Zumach, E. Kühle*, Angew. Chem., 82, 63 (1970); Angew. Chem. Internat. Ed., 9, 54 (1970).
85. *A. Roe, J. W. McGeehee*, J. Am. Chem. Soc., 70, 1662 (1948).
86. *F. Sorm, J. Smrt, J. Beranek*, Collect. Czech. Chem. Commun., 20, 721 (1955); *C. A.*, 50, 2429 (1956).
87. *H. Bohme, H. P. Stendel*, Ann., 730, 121 (1969).
88. *J. Michalski, S. Musierowicz*, Chem. and Ind., 1959, 565.
89. *Г. Ю. Эпштейн, И. А. Усов, С. З. Ивин*, Ж. общей химии, 34, 2350 (1964).
90. *В. Н. Михайлова, А. Д. Булат, И. А. Кошелева*, Сб. Биологически активные соединения (Ж. орг. химии), «Наука», Л., 1968, стр. 180.
91. *J. F. Harris*, J. Am. Chem. Soc., 84, 3148 (1962).
92. *Ю.-В. Пикишилинейтэ, Г. К. Красильникова, О. В. Кильдишева*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 854.
93. *N. Kharasch, D. P. McQuarrie, C. M. Buess*, J. Am. Chem. Soc., 75, 2658 (1953).
94. *S. Braberman, Y. Stabinsky*, Chem. Commun., 1967, 270.
95. *E. G. Miller, D. R. Rayner, K. Mislow*, J. Am. Chem. Soc., 88, 3139 (1966).
96. *Н. С. Зефиров, Ф. А. Абдулвалеева*, Ж. орг. химии, 7, 947 (1971).
97. *Н. В. Бодриков, Л. Г. Гурвич, Н. С. Зефиров, В. П. Карташев, А. А. Кури*, Там же, 10, 1545 (1974).

98. В. Р. Карташев, Н. А. Карташева, Е. В. Скоробогатова, Там же, 10, 171 (1974).
99. R. C. Fuson, Ch. C. Price, D. M. Burness, J. Org. Chem., 11, 475 (1946).
100. M. De M. Campos, J. Am. Chem. Soc., 76, 4480 (1954).
101. B. Bochwic, A. Frankowski, Tetrahedron, 24, 6653 (1968).
102. H. Brintzinger, H. Ellwanger, H. Schmohl, Angew. Chem., 64, 398 (1952).
103. N. Kharasch, Ch. M. Buess, S. I. Stroshum, J. Am. Chem. Soc., 74, 3422 (1952).
104. B. Borecke, T. Kapecka, J. Michalski, Roczniki Chem., 36, 87 (1962).
105. H. Brintzinger, H. Schmahl, H. Witte, Ber., 85, 338 (1952).
106. К. А. Петров, А. А. Неймышева, Ж. общей химии, 29, 3030 (1959).
107. J. Michalski, B. Borecka, S. Musierowicz, Bull. Acad. Polon., 6, 159 (1958).
108. J. Michalski, B. Pliszka-Krawiecka, A. Skowronska, Roczniki Chem., 37, 1479 (1963).
109. A. Lüttringhaus, R. Schneider, Angew. Chem., 76, 51 (1964).
110. W. H. Mueller, P. E. Butler, J. Org. Chem., 33, 2111 (1968).
111. W. H. Mueller, R. M. Rubin, P. E. Butler, Там же, 31, 3537 (1966).
112. G. M. Beverly, D. R. Hogg, J. H. Smith, Chem. and Ind., 1968, 1403.
113. W. C. Hamilton, S. J. LaPlaca, J. Am. Chem. Soc., 86, 2289 (1964).
114. R. C. Fuson, A. J. Spezzale, Там же, 71, 1582 (1949).
115. C. S. Marvel, E. D. Well, Там же, 76, 62 (1954).
116. W. E. Parham, J. Heberling, H. Wynberg, Там же, 77, 1169 (1955).
117. C. D. Anderson, L. Goodman, B. R. Baker, Там же, 81, 898 (1959).
118. C. D. Anderson, L. Goodman, Там же, 81, 3967 (1959).
119. J. F. King, K. Abikar, D. M. Deaken, R. G. Pews, Canad. J. Chem., 46, 1 (1968).
120. J. F. King, K. Abikar, Там же, 46, 9 (1968).
121. W. H. Mueller, P. E. Butler, J. Org. Chem., 33, 2111 (1968).
122. F. Lautenschlager, B. V. Schwartz, Там же, 34, 3991 (1969).
123. D. J. Pettitt, G. K. Helmckamp, Там же, 28, 2932 (1963); 29, 2702 (1964).
124. D. C. Owsley, G. K. Helmckamp, M. F. Rettig, J. Am. Chem. Soc., 91, 5329 (1969).
125. W. H. Mueller, Там же, 91, 1223 (1969).
126. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, Л. П. Растейкене, В. А. Забелайт, Н. К. Потапова, И. Л. Куняянц, ДАН СССР, 203, 1072 (1972).
127. G. Capozzi, O. De Lucchi, V. Licchini, G. Modena, Tetrahedron Lett., 1975, 2603.
128. G. H. Schmid, D. G. Garratt, Там же, 1975, 3991.
129. P. Raynolds, S. Lonnebelt, S. Bakker, R. M. Kellogg, J. Am. Chem. Soc., 96, 3146 (1974).
130. J. Kikusono, T. Jamabe, S. Nagata, H. Kato, K. Fukui, Tetrahedron, 30, 2197 (1974).
131. W. H. Mueller, P. E. Butler, Chem. Commun., 1966, 646.
132. W. H. Mueller, P. E. Butler, J. Org. Chem., 33, 2642 (1968).
133. G. Kreze, W. Kosbanu, Ann., 731, 67 (1970).
134. А. Н. Пудовик, Э. А. Ишмаева, Ж. общей химии, 35, 2080 (1965).
135. J. G. Traynham, G. R. Franzen, G. A. Knesel, D. J. Northington, J. Org. Chem., 32, 3285 (1967).
136. G. H. Schmid, Canad. J. Chem., 46, 3757 (1968).
137. H. J. Franz, W. Höbold, R. Höhn, G. Müller-Hagen, R. Müller, W. Pritzkow, H. Schmidt, J. Prakt. Chem., 312, 622 (1970).
138. F. Lautenschlaeger, J. Org. Chem., 33, 2620 (1968).
139. T. L. Jacobs, R. N. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 82, 6397 (1960).
140. T. L. Jacobs, R. Macomber, J. Org. Chem., 33, 2988 (1968).
141. K. Yzawa, J. Am. Chem. Soc., 95, 4090 (1973).
142. T. L. Jacobs, R. C. Kammerei, Там же, 96, 6213 (1974).
143. W. H. Mueller, P. E. Butler, J. Org. Chem., 33, 1533 (1968).
144. T. L. Jacobs, R. S. Macomber, D. Lunker, J. Am. Chem. Soc., 89, 7001 (1967).
145. T. L. Jacobs, R. S. Macomber, Quart. Rep. Sulfur. Chem., 2, 307 (1967).
146. W. R. Moore, R. C. Bertelson, J. Org. Chem., 27, 4182 (1962).
147. С. И. Радченко, А. А. Петров, Ж. орг. химии, 1, 47 (1965).
148. P. E. Butler, W. H. Mueller, Tetrahedron Lett., 1966, 2179.
149. N. Kharasch, C. N. Yiannios, J. Org. Chem., 29, 1190 (1964).
150. K. Yafes, G. H. Schmid, T. W. Regulski, D. G. Caratt, J. Am. Chem. Soc., 45, 160 (1973).
151. F. Montanari, Gazz. Chim. Ital., 86, 406 (1956); С. А., 52, 8999 (1958).
152. V. Calo, G. Modena, G. Scorrano, J. Chem. Soc., C, 1968, 1339.
153. L. L. Nunno, G. Scorrano, Ricerca Sci., 38, 343 (1968).
154. N. Kharasch, S. J. Assony, J. Am. Chem. Soc., 75, 1081 (1953).
155. S. J. Assony, N. Kharasch, Chem. and Ind., 1954, 1388.
156. L. A. Miller, Пат. США 3040086 (1962); С. А., 57, 15013 (1962).
157. Б. Б. Кочетков, М. Д. Стадничук, А. А. Петров, Ж. общей химии, 41, 715 (1971).
158. С. И. Радченко, А. А. Петров, Ж. орг. химии, 8, 1572 (1972).
159. E. Schneider, Ber., 84, 911 (1951).
160. O. Tadashi, J. Kunische, F. Takayuki, J. Org. Chem., 39, 351 (1974).

161. E. W. Truce, H. E. Hill, M. M. Boudakian, J. Am. Chem. Soc., 78, 2760 (1956).
162. L. Maioli, G. Modena, F. Taddei, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bolognai, 18, 58 (1960); C. A., 56, 7193 (1962).
163. A. Dondoni, G. Modena, G. Scorrano, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, 22, 26 (1964); C. A., 61, 10613 (1964).
164. A. Dondoni, G. Modena, G. Scorrano, Ricerca Sci., 34, (11-A), 665 (1964).
165. V. Calo, G. Melloni, G. Modena, G. Scorrano, Tetrahedron Lett., 1965, 4399.
166. L. L. Nunno, G. Melloni, G. Modena, G. Scorrano, Там же, 1965, 4405.
167. V. Calo, G. Melloni, G. Scorrano, Gazz. Chim. Ital., 98, 535 (1968).
168. V. Calo, G. Scorrano, Там же, 98, 545 (1968).
169. V. Calo, G. Modena, G. Scorrano, J. Chem. Soc., C, 1968, 1344.
170. F. Montanari, A. Negrini, Gazz. Chim. Ital., 87, 1061 (1957).
171. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 437.
172. H. G. Viehe, S. Y. Delavarenne, Chem. Ber., 103, 1216 (1970).
173. W. E. Truce, M. M. Boudakian, J. Am. Chem. Soc., 78, 2748 (1956).
174. G. H. Schmid, M. Heinola, Там же, 90, 3466 (1968).
175. L. Benati, M. Tiecco, A. Tundo, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, 21, 177 (1963); C. A., 59, 13862 (1963).
176. Е. Г. Катаев, Т. Г. Маннафов, Ж. орг. химии, 6, 1959 (1970).
177. Л. М. Катаева, Е. Г. Катаев, Т. Г. Маннафов, Ж. структ. химии, 10, 830 (1970).
178. Л. М. Катаева, Н. С. Подковыркина, Т. Г. Маннафов, Там же, 10, 1124 (1970).
179. Пат. США 3018304 (1975); С. А., 56, 15429 (1962).
180. Пат. США 2913479 (1959); С. А. 54, 4391 (1960).
181. Пат. США 3044927 (1960); С. А., 57, 15013 (1962).
182. N. Kharasch, H. H. von Duesel, J. Org. Chem., 24, 1806 (1959).
183. В. И. Видуигрене, З. А. Стубревичуте, З. А. Талайките, Л. П. Растейкене, Труды АН Лит. ССР, Сер. Б 4 (63), 171 (1970).
184. Л. П. Растейкене, Т. А. Пранскене, М. Г. Линькова, И. Л. Кнуниэнц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2322.
185. И. Л. Кнуниэнц, Н. Д. Кулешова, М. Г. Линькова, ДАН СССР, 135, 81 (1960).
186. Т. А. Пранскене, З. А. Стубревичуте, Л. П. Растейкене, М. Г. Линькова, И. Л. Кнуниэнц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2063.
187. В. А. Забелайте, Канд. дисс., Ин-т биохимии АН Лит.ССР, Вильнюс, 1971.
188. Д. Грейчуте, Канд. дисс., Ин-т биохимии, Вильнюс, 1969.
189. H. Chartier, R. Vessiere, Compt. Rend. Acad. Sci. C, 1270, 646 1970.
190. H. Chartier, Bull. Soc. chim. France, 1972, 2887.
191. Л. П. Растейкене, В. И. Видуигрене, И. Л. Кнуниэнц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1819.
192. М. Г. Линькова, Докт. дисс. ИНЭОС АН СССР, М., 1971.
193. Д. И. Грейчуте, М. Г. Линькова, Л. П. Растейкене, И. Л. Кнуниэнц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2764.
194. М. Г. Линькова, Д. И. Грейчуте, Л. П. Растейкене, И. Л. Кнуниэнц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2522.
195. В. А. Забелайте, Л. П. Растейкене, М. Г. Линькова, И. Л. Кнуниэнц, Там же, 1972, 1589.
196. И. Л. Кнуниэнц, М. Г. Линькова, П. Г. Игнатенок, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 54.
197. Н. М. Каимова, М. Г. Линькова, О. В. Кильдышева, И. Л. Кнуниэнц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1788.
198. Л. П. Растейкене, З. А. Талайките, В.-Р. В. Талене, Ж. орг. химии, 11, 920 (1975).
199. W. A. Tholer, W. H. Mueller, P. E. Butler, J. Am. Chem. Soc., 90, 2069 (1968).
200. U. Hasserodt, Berg., 100, 1482 (1967).
201. Пат. США 3064036 (1962); С. А., 58, 6754 (1963).
202. H. Kristinson, Tetrahedron Lett., 1973, 4489.
203. J. F. Harris, J. Org. Chem., 37, 1340 (1972).
204. Ю. Г. Гололов, Л. З. Соборовский, Е. И. Хугорецкая, Авт. свид. СССР № 188950 27.12.66; РЖХим., 1968, 2H107.
205. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейблена, Р. Г. Петрова, А. В. Терентьев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1959, 657.
206. С. З. Ивин, В. К. Промоненков, Б. И. Тетельбаум, Ж. общ. химии, 37, 486 (1967).
207. С. З. Ивин, В. К. Промоненков, Там же, 37, 489 (1967).
208. Д. И. Грейчуте, Ю. Ю. Кулес, Л. П. Растейкене, Ж. орг. химии, 11, 1157 (1975).
209. Л. П. Растейкене, Д. И. Грейчуте, М. Г. Линькова, И. Л. Кнуниэнц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 448.
210. В. А. Забелайте, Л. П. Растейкене, М. Г. Линькова, И. Л. Кнуниэнц, Там же, 1972, 1583.

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва
Институт биохимии АН Лит.ССР, Вильнюс