

УСПЕХИ ХИМИИ

т. XXX

1961 г.

Вып. 4

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛСУЛЬФИДОВ

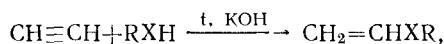
М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева и Н. К. Кульбовская

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	493
I. Методы синтеза замещенных простых виниловых эфиров	494
1. Синтез из α -галоидалкенилов	494
2. Реакция винилирования	494
3. Расщепление кеталей и ацеталей	495
4. Разложение замещенных α,β -непредельных кислот	496
5. Синтез из галоидзамещенных эфиров	497
6. Частные методы синтеза	498
II. Методы синтеза замещенных винилалкил(арил)сульфидов	499
1. Синтез из галоидалкенилов	499
2. Винилирование тиолов	500
3. Разложение меркаптолов	500
4. Разложение замещенных α,β -непредельных кислот	500
5. Синтез из галоидзамещенных сульфидов	500
6. Получение β -галоидванилсульфидов	500
7. Отдельные методы синтеза	501
III. Реакции и свойства замещенных простых виниловых эфиров	501
1. Физические свойства	502
2. Химические свойства	502
IV. Реакции и свойства замещенных винилсульфидов	508
1. Физические свойства	508
2. Химические свойства	508

ВВЕДЕНИЕ

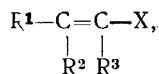
Начиная с 30-х годов нашего столетия появилось большое количество работ, посвященных методам синтеза и превращениям простых виниловых эфиров¹⁻³, которые получили широкое применение в синтетической органической химии благодаря своей большой химической активности. Виниловые эфиры¹⁻³ и винилсульфиды^{4, 5} стали легко доступны, особенно после разработки промышленного метода их получения по способу Фаворского — Шостаковского:



где X=O, S, N, Si; R=алкил, арил.

С развитием промышленности гомологов ацетилена появилась возможность их использования в синтезах замещенных виниловых соединений.

В отличие от незамещенных простых виниловых эфиров и винилсульфидов, замещенные эфиры и сульфиды общей формулы



где R, R¹, R², R³ — алкилы, арилы, галоиды, а X — O, S, менее доступны и вследствие этого менее изучены. Замещенные простые виниловые эфиры и винилсульфиды представляют большой интерес для preparативной

органической химии. Подобно незамещенным аналогам^{2,3}, они имеют склонность присоединять в присутствии кислых катализаторов соединения с подвижным атомом водорода, причем заместители оказывают существенное влияние на скорость реакции, выход и устойчивость образующихся соединений. Кроме реакций присоединения по двойной связи для замещенных виниловых эфиров и сульфидов возможен ряд реакций, обусловленных присутствием в молекуле второго реакционного центра — аллокси- или меркаптогруппы, а в галоидзамещенных соединениях — присутствием галоида.

В настоящем обзоре приведены методы синтеза и основные реакции замещенных виниловых эфиров и винилсульфидов в сравнении с подобными же реакциями незамещенных аналогов. Для удобства реакции кислородных и сернистых соединений расположены в параллельных главах и разделах.

В обзор не включены диеновые эфиры, которые можно рассматривать как замещенные виниловые эфиры, в которых радикалы R¹ или R³ содержат двойную связь, сопряженную с двойной связью винильной группы. Обзоры методов синтеза диеновых эфиров приведены в статьях Петрова⁶ и Назарова с сотрудниками⁷.

I. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

1. СИНТЕЗ ИЗ α -ГАЛОИДАЛКЕНИЛОВ

Замещенные простые виниловые эфиры впервые получены Бутлеровым⁸ и Эльтековым⁹ реакцией бромистых алкенилов с алкоголятами натрия. Бутлеров в 1870 г. синтезировал β,β' -диметилвинилэтиловый эфир по схеме:

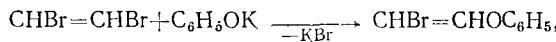


Как известно¹⁻³, этот метод получил широкое применение в синтезах незамещенных виниловых эфиров на основе винилхлорида. Для алкилзамещенных эфиров метод ограничивается трудностью синтеза исходных α -галоидалкенилов. Опубликовано всего лишь несколько работ относительно получения алкил(арил)замещенных эфиров этим путем⁸⁻¹⁶. Следует отметить работу Нидерля и Сторча¹², в которой утверждается, что при нагревании 2-бромпропена с фенолятом калия при $\sim 48^\circ$ были получены изопропенилариловые эфиры:



Авторы настоящей статьи не смогли воспроизвести эти результаты. Условия опытов слишком мягки для прохождения реакции. Следует отметить, что для проведения подобной реакции 2-хлорпропена с этилатом натрия требуется нагревание в автоклаве при 180° в течение нескольких часов^{13,14}.

Метод Бутлерова широко применяется для получения галоидзамещенных виниловых эфиров из легко доступных полигалоидэтиленов¹⁷⁻²⁶. Например, нагреванием дибромэтилена в автоклаве с фенолятом калия получен β -бромунилфениловый эфир¹⁷⁻¹⁹:



а из трихлорэтилена — ряд β,β' -дихлорвиниловых эфиров²⁰⁻²⁵.

2. РЕАКЦИЯ ВИНИЛИРОВАНИЯ

Реакция винилирования открыта Фаворским²⁷ в 1887 г. на примере синтеза изопропенилэтинового эфира из метилацетилена и спирта:



Эта реакция впоследствии была применена для получения незамещенных виниловых эфиров на основе ацетиленов. Применениеmonoалкилзамещенных ацетиленов в реакции винилирования с целью получения замещенных эфиров ограничено вследствие изомеризации ацетиленовых углеводородов под влиянием спиртового раствора щелочи в двузамещенные ацетилены и аллены^{28, 29}, которые уже не взаимодействуют со спиртами. Ацетилены, которые в условиях реакции винилирования не изомеризуются, были успешно применены для синтеза замещенных виниловых эфиров. Так, фенилацетилен в щелочной среде легко присоединяет спирты, давая β -алкоксистиролы^{16, 30–35}:

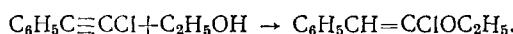


где R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉.

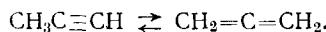
Трифторметилацетилен взаимодействует со спиртом в щелочной среде при простом смешении реагентов³⁶:



Хлорзамещенные ацетилены также присоединяют спирты^{37, 38}, например,



К этому же типу винилирования следует отнести реакции спиртов с диацетиленом³⁹ и винилацетиленом⁴⁰. Для перечисленных реакций характерно получение β -замещенных виниловых эфиров в результате воздействия электроноакцепторного заместителя ацетиленена³⁴. В противоположность этому, реакция спиртов^{41–43} и фенолов⁴⁴ с метилацетиленом приводит к α -замещенным виниловым эфирам. Следует отметить, что в условиях реакции винилирования, т. е. в щелочной среде и при повышенной температуре, метилацетилен находится в равновесии с изомерным ему алленом:

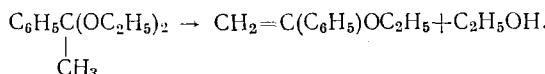


Физико-химические расчеты показывают⁴⁵, что при повышенных температурах равновесие сдвинуто в сторону метилацетиlena. Это находится в согласии с данными об изомеризации аллена в метилацетилен при повышенных температурах^{46, 47}. Вследствие этого, авторам данной статьи удалось показать⁴⁴, что для синтеза изопропенилариловых эфиров можно применять аллен, метилацетилен или смесь обоих углеводородов.

Синтез алкил(арил)замещенных виниловых эфиров этим методом ограничен вследствие невозможности применения алкилзамещенных ацетиленов в реакции винилирования. Но для синтеза виниловых эфиров, имеющих функциональные заместители (—COOH⁴⁸, OR⁴⁹ и др.), реакция винилирования имеет большие возможности.

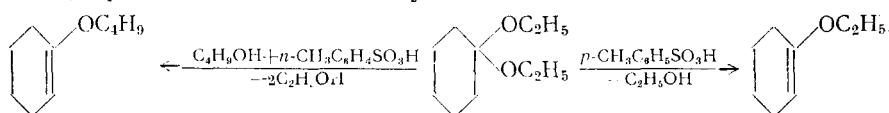
3. РАСЩЕПЛЕНИЕ КЕТАЛЕЙ И АЦЕТАЛЕЙ

Метод получения замещенных виниловых эфиров расщеплением кеталей^{50–67} открыт Клайзеном^{50, 51} в 1896 г. при изучении свойств синтезированных им кеталей. Оказалось, что кетали легко отщепляют молекулу спирта иногда даже при простой перегонке. Так, при перегонке кетала ацетофенона Клайзен получил α -этоксистирол⁵⁰:

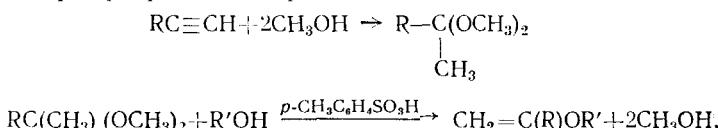


В дальнейшем он применил для разложения кеталей катализаторы, например, пятиокись фосфора и хинолин (в синтезе изопропенилэтилового эфира) ⁵¹.

В последующих работах расщепление кеталей с целью получения α -замещенных виниловых эфиров проводилось в присутствии различных катализаторов, в частности, с *p*-толуолсульфокислотой ^{52, 53}, с летучими минеральными кислотами (в паровой фазе) ⁵⁴ или с катализаторами, содержащими благородные металлы 1—8 группы таблицы Менделеева ^{55, 56}. Среди работ по расщеплению кеталей интересно отметить исследования Иоганессия ⁵² и Ньюланда ⁵³, использовавших обратимость реакции расщепления кеталей в присутствии кислых катализаторов для синтеза замещенных виниловых эфиров. Иоганессиан, впервые применивший *p*-толуолсульфокислоту в качестве катализатора для разложения кеталей, провел синтезы по следующей схеме:



Ньюланд по аналогичной схеме синтезировал ряд α -алкилвиниловых эфиров ⁵³, исходя из 2,2-диметоксиалканов, ставших доступными после открытой им реакции алкилацетиленов с метанолом в присутствии ртути и эфирата трехфтористого бора ⁶⁸:



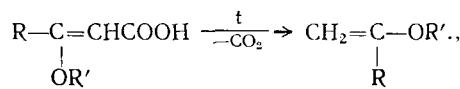
где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_5\text{H}_6; \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$.

Ацетали $\text{RCH}(\text{OCH}_3)_2$ в подобных условиях не дают соответствующих добавляемому спирту ненасыщенных эфиров. Это связано с тем обстоятельством, что для расщепления ацеталей необходимо применение более жестких условий ^{69—80}. Разложение ацеталей лучше всего проходит в паровой фазе. Зигмунд и Ухан ⁶² проводили расщепление пропусканием паров ацеталей над кусками нагретого глинозема. Активными катализаторами являются благородные металлы, нанесенные на асбест, кизельгур и т. п. ^{55, 56, 69, 70}. В работе Назарова с сотрудниками ⁵⁸ описан новый катализатор ($\text{MgHPO}_4, \text{NaH}_2\text{PO}_4$), который позволяет получать эфиры с выходами 60—75% при пропускании над ними паров ацеталей при 325°.

Рассмотренный метод имеет большое препаративное значение для синтеза α - и β -замещенных виниловых эфиров.

4. РАЗЛОЖЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ α , β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ

Некоторые, главным образом α -замещенные виниловые эфиры были получены термическим разложением непредельных аллокси кислот по уравнению ^{31, 81—87}:

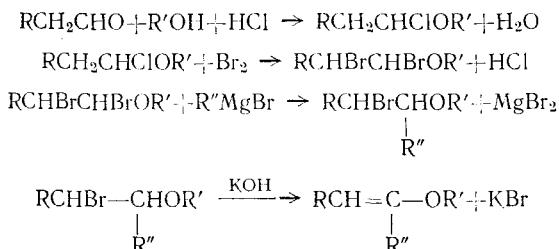


где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, \text{C}_{10}\text{H}_7$.

Этот метод не имеет препаративного значения для синтеза алкилзамещенных винилалкиловых эфиров, так как эти же эфиры могут быть получены гораздо проще расщеплением ацеталей или кеталей. Но он является единственным для получения эфиров общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}-(\text{Ar})\text{OAr}$.

5. СИНТЕЗ ИЗ ГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫХ ЭФИРОВ

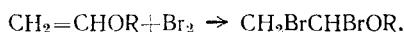
а) *Отщепление галоидоводорода от β-галоидэфиров.* Получение α,β-замещенных виниловых эфиров из β-галоидэфиров^{85–105} впервые осуществлено Лауэром и Шпильманом по следующей схеме^{88–89}:



⁹⁰ Первые три стадии были разработаны ранее.

Ценность этого метода заключается в возможности синтеза эфиров, замещенных одновременно и в α - и в β -положениях, в то время как почти все описанные выше методы приводят к эфирам, замещенным или в α - или в β -положениях.

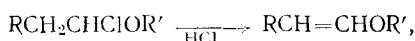
Исходные α,β -дигалогеновые эфиры для получения α -замещенных виниловых виниловых эфиров можно синтезировать из винилалкиловых эфиров.⁹²⁻⁹⁴



Отщепление галоидоводорода можно производить не только от β -бромэфиров, но и от β -йодэфиров⁹⁵ и β -хлорэфиров^{96, 97}, которые, однако, менее доступны.

Видоизменением этого метода является отщепление хлористого водорода от β -хлорэфиров мелкораздробленными металлами (Cu, Al, Mg)⁹⁸. Максимальный выход α -пропильтвинилметилового эфира из 1-хлор-2-метоксипентана по этому способу достигает 60%. Хлористый водород и образующиеся в процессе реакции хлориды металлов вызывают реакции полимеризации и гидролиза, что значительно снижает выход винилового эфира. Применение избытка щелочи в способе Лауэра исключает эти процессы и улучшает выходы эфиров.

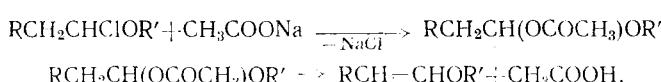
б) β -Алкилзамещенные виниловые эфиры из α -хлоралкиловых эфиров. За последние годы появились работы по синтезу виниловых эфиров из α -хлорэфиров¹⁰⁶⁻¹⁰⁸, легко получаемых при помощи альдегидов и спиртов в присутствии хлористого водорода. Ранее было показано¹⁰⁹, что при действии диметиламина на α -хлорэтилалкиловые эфиры происходит отщепление хлористого водорода с образованием виниловых эфиров. В результате применения органических оснований для отщепления хлористого водорода от α -хлоралкилалкиловых эфиров был получен ряд β -алкилвиниловых эфиров¹⁰⁶⁻¹⁰⁸:



где $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_{11}$; $R' = \text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_7\text{H}_{15}$.

В качестве основания используют диметиланилин¹⁰⁶ или триэтиламин¹⁰⁷. К сожалению, выходы эфиров в ряде случаев составляют только 20–30 %.

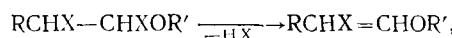
Эриксон¹⁰⁸ использовал другой путь для получения β -алкилзамещенных виниловых эфиров из α -хлорэфиров, по которому α -хлорэфиры превращают в 1-алкоксиалкилациетаты, пиролизуемые далее в виниловые эфиры:



где $R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}$; $R'=C_2H_5, i-C_4H_9, CH_2CH(C_2H_5)_2, CH(C_2H_5)C_4H_9$.

Образующиеся виниловые эфиры легко вновь присоединяют уксусную кислоту, что, очевидно, создает трудности при выделении продуктов.

в) *Некоторые способы получения галоидзамещенных виниловых эфиров.* Различное химическое поведение атомов галоидов, находящихся в α - и β -положениях используется, также как и в двух предыдущих методах, для получения β -галоидвиниловых эфиров из α,β -дигалоидэфиров. В ряде работ показано¹¹⁰⁻¹¹⁷, что α,β -дигалоидэфиры под влиянием органических оснований (диметиланилин, диэтиланилин, пиридин) отщепляют молекулу галоидводорода и образуют с хорошими выходами β -галоидвиниловые эфиры:



где $R, R'=$ алкил, $X=Cl, Br$.

При взаимодействии α,β -дигалоидэфиров с неорганическими основаниями не получаются виниловые эфиры^{110,118}, но для эфиров типа $CCl_3CHClOC_2H_5$ ¹¹⁹ $CHClBrCClBrOC_2H_5$ ¹²⁰ или $C_6H_5CHBrCHBrOR$ ¹²¹ отщепление галоидводорода щелочами приводит к получению галоидзамещенных виниловых эфиров, например:



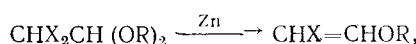
где $R=CH_3, C_2H_5$.

Подвижность α -галоидного атома используется также в реакции получения дигалоидзамещенных виниловых эфиров из тетрагалоидалкиловых эфиров^{78,122,123}:



где $R=CH_3, C_2H_5$.

Видоизменением этой реакции является синтез β -галоидзамещенных виниловых эфиров из дибромацеталей^{124,125}



где $R=$ алкил, $X=Cl, Br$.

Интересно отметить образование α -метил- β , β' -дихлорвинилалкиловых эфиров при взаимодействии $\alpha, \beta, \beta', \beta''$ -тетрахлорэтапилалкиловых эфиров с реагентом Гриньяра¹²⁶:



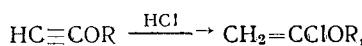
где $R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7$

К сожалению, в работе отсутствуют данные о полноте прохождения реакции.

6. ЧАСТНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Кроме описанных выше общих методов получения замещенных виниловых эфиров следует указать отдельные реакции, в результате которых были выделены виниловые эфиры интересующего нас типа.

Фаворский и Щукина^{110,127} синтезировали из незамещенных виниловых эфиров ряд алкоксиациленов, присоединение к которым хлористого водорода привело к получению α -хлорвиниловых эфиров:

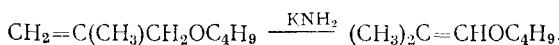


где $R=C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$.

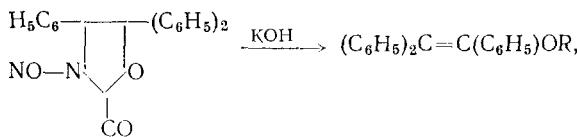
Следует отметить, что α -хлор в α -хлорвиниловых эфирах в противоположность атому хлора α -хлоралкиловых эфиров инертен в реакциях обмена и, следовательно, является обычным галоидом при двойной связи.

В последующих работах Аренса¹¹⁶ разработаны экспериментальные условия для получения алcoxисиациленов и, исходя из них, β -хлор- и β -бромвиниловых эфиров.

Интересен возможный путь для синтеза замещенных виниловых эфиров, использующий перемещение двойной связи под влиянием амида калия в жидким аммиаке у некоторых углеводородов; в частности, 3-бутиокси-2-метилпропен в результате сдвига двойной связи дает β,β' -диметилванилбутиловый эфир¹²⁹:

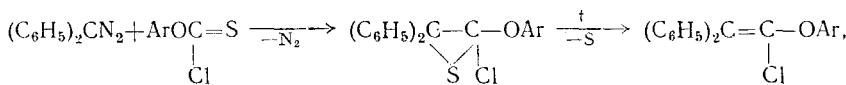


В работе Ньюмана¹³⁰ описаны трудно доступные иным путем виниловые эфиры, которые были получены при разложении замещенных оксазолидонов в спиртовом растворе щелочи:



где R=CH₃, C₂H₅.

α -Хлорзамещенные β,β' -дифенилвиниловые эфиры синтезированы Шонбергом¹³¹ по схеме:



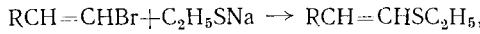
где Ar=C₆H₅, 2,4,6-Cl₃C₆H₂.

Имеется еще ряд работ¹³²⁻¹⁴⁰, в которых описано образование замещенных виниловых эфиров; однако они не имеют практического значения.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛАЛКИЛ(АРИЛ)СУЛЬФИДОВ

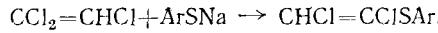
1. СИНТЕЗ ИЗ ГАЛОИДАЛКЕНИЛОВ

Реакцией галоидных винилов с тиолятами были получены незамещенные винилсульфиды^{3, 141}, а из более сложных винилгалогенидов — замещенные винилсульфиды^{142, 143}:

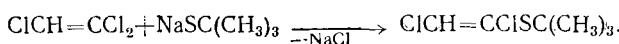


где R=CH₃, C₅H₁₁.

Взаимодействием трихлорэтилена с фенолятами были синтезированы α,β -дихлорвиниларилсульфиды^{144, 145}:

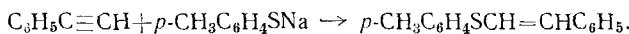


Но в реакции трихлорэтилена с этилтиолятом натрия¹¹⁴ и тетрахлорэтоксикарбонатом натрия¹⁴⁶ с *p*-тиокрезолятом натрия вместо соответствующих хлорвинилсульфидов получены продукты дальнейшего замещения атомов хлора на этилмеркапто- и *p*-толилмеркаптогруппы. В подобных же условиях трихлорэтилен и трет.-бутилтиолят натрия взаимодействуют с образованием продукта замещения одного атома хлора, т. е. α,β -дихлорвинил-трет.-бутилсульфида¹⁴⁷ по схеме:



2. ВИНИЛИРОВАНИЕ ТИОЛОВ

Взаимодействию тиолов с замещенными ацетиленами в щелочной среде посвящен ряд работ Труса с сотрудниками^{148–152}. Установлено, что реакция имеет нуклеофильный характер и проходит стереонаправленно, в результате чего получаются, как правило, *цик*-изомеры, например, *цик*- β -*p*-толилмеркаптостиrol по уравнению:



Авторы использовали в основном ацетилены, содержащие в качестве заместителей электроноакцепторные группы, в частности C_6H_5 , COOR , COC_6H_5 облегчающие присоединение тиолов, которое в щелочной среде приводит к β -замещенным винилсульфидам^{148–153}, т. е. к продуктам присоединения против правила Марковникова. В случае применения ацетиlena, не содержащего электроноакцепторной группы, присоединение приводит к «нормальным» продуктам реакции. Так, авторы этой статьи показали, что реакция метилацетилена с тиолами приводит к образованию α -метилзамещенных винилсульфидов:



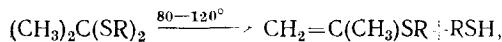
где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 , C_4H_9 , C_6H_5 , т. е. продуктов присоединения по правилу Марковникова.

Ряд α,β -дихлорвиниларильтиолов был синтезирован взаимодействием дихлорацетиленов с тиофенолами¹⁵⁴:



3. РАЗЛОЖЕНИЕ МЕРКАПТОЛОВ

Принципиально этим методом можно получать различные замещенные в винильном радикале сульфиды^{155–157}, однако относительно алкилзамещенных сульфидов данные ограничены синтезом изопропенилэтил- и бутилсульфидов^{158–160}, полученных термическим разложением ацетонмеркаптолов:

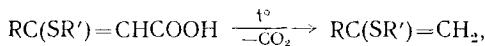


где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_4H_9 .

Трудность расщепления меркапталей и меркаптолов объясняется не только большей их устойчивостью по сравнению с ацеталами и кеталами¹⁵⁷, но и тем, что направление термического распада для сернистых соединений иное, чем для соответствующих кислородных соединений. В частности, соединения типа $\text{Ar}_2\text{C}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ претерпевают распад с выделением $\text{Ar}_2\text{C}=\text{S}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$ и смолы¹⁶¹.

4. РАЗЛОЖЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ α,β -НПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ

Термическое разложение непредельных кислот по схеме:



где $\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 , $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$, C_6H_5 , приводит к получению α -замещенных винилалкил(арил)сульфидов^{155, 162, 163}. Этот метод, несмотря на сложность получения исходных непредельных кислот, в ряду сернистых соединений имеет большее практическое значение, чем в ряду кислородных соединений.

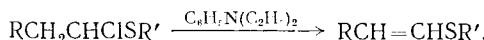
5. СИНТЕЗ ИЗ ГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫХ СУЛЬФИДОВ

Этот метод, так же как и в кислородном ряду, основан на способности галоидов, находящихся в α -положении, отщепляться под воздей-

ствием оснований. Варьируя исходные компоненты в первой стадии:



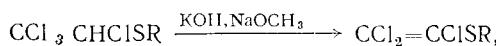
можно получать разнообразные β -замещенные винилсульфиды¹⁶⁴:



Если α -хлорсульфиды перевести бромированием в α,β -дибромсульфиды и отщеплять от последних элементы галоидоводорода, то получаютсya β -бромвинилсульфиды¹⁶⁵:



От полигалоидсульфидов¹⁶⁶ или α,β -дибромэтилвинилсульфида¹⁶⁷ отщепление галоидоводорода можно проводить неорганическими основаниями, например¹⁶⁶:

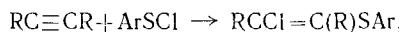


где R=CH₃, C₂H₅, C₆H₅, CH₂C₆H₅.

Интересно отметить, что подобное же различие в действии щелочей, наблюдается и в кислородном ряду (см. стр. 498).

6. ПОЛУЧЕНИЕ β -ГАЛОИДВИНИЛСУЛЬФИДОВ

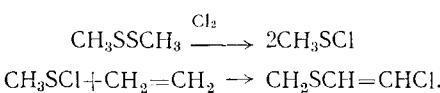
Присоединение сульфенхлоридов к ацетиленам является методом синтеза β -хлорвениларилсульфидов^{150, 154, 168, 169}:



где R=H, алкил, арил.

Этим методом из α -хлор и β -хлорэтилсульфенилхлорида были получены α -хлорэтил- и β -хлорэтил- β -хлорвенилсульфиды^{170, 171}.

Простейшие β -хлорвенилалкилсульфиды, вероятно, можно получать по способу, приведенному в предыдущем разделе, но описанные в литературе β -хлорвенилсульфиды получены более сложными путями. Так, β -хлорвенилметилсульфид выделен с незначительным выходом в результате следующих превращений¹⁷²:



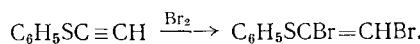
Другие представители β -хлорвенилсульфидов были изолированы из продуктов хлорирования предельных сульфидов^{173, 174}.

Для ряда β -хлор- и β -бромвениларилсульфидов разработан метод получения по схеме^{175, 177}:



Кислота разлагается с образованием β -галоидвенилсульфида при простом смешении с водой.

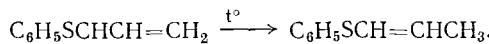
В работе этих же химиков описано получение α,β -дибромвенилсульфива¹⁷⁷:



7. ОТДЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Интересен специфический для сернистых соединений способ получения пропенилалкил(арил)сульфидов. В результате изучения клайзеновской перегруппировки аллиларилсульфидов было установлено¹⁷⁸⁻¹⁸¹, что аллильная перегруппировка, характерная для аллилариловых эфиров¹⁸²

не присуща сернистым соединениям. Оказалось, что при кипячении аллилфенилсульфидов со спиртовым раствором щелочи или без него получается пропенилфенилсульфид, но не аллилтиофенол:



Подобным же образом изомеризуются аллилалкилсульфиды. Ввиду того, что исходные аллилалкил(арил)сульфиды легко синтезировать из бромистого аллила и соответствующего тиолята, а перегруппировка проходит с достаточно хорошими выходами, этим путем можно синтезировать разнообразные пропенилалкил(арил)сульфиды.

Трудно доступный иными путями α -хлор- β,β' -дифенилвинилсульфид ¹³¹ был синтезирован по той же схеме, что и для кислородных соединений (см. стр. 499).

III. РЕАКЦИИ И СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

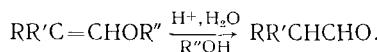
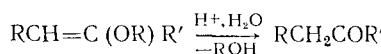
1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Замещенные виниловые эфиры представляют собой бесцветные, прозрачные жидкости, часто с приятным эфирным запахом, полигалоидзамещенные эфиры слезоточивы. Высшие эфиры — маслянистые жидкости или твердые вещества, хорошо растворимы в обычных органических растворителях. Низшие — обладают анестезирующим действием ^{183, 184}.

Замещенные виниловые эфиры подобно незамещенным виниловым эфирам ^{185, 186}, дают со спиртами азеотропные смеси. Азеотропная смесь эфира со спиртом выкипает при более низкой температуре и имеет меньший показатель преломления, чем чистый эфир. Например, для плохо очищенного изопропенилэтилового эфира указаны ¹⁸⁷ т. кип. 52,5—53,5°, n_D^{20} 1,3805, в то время как чистый эфир имеет ⁵⁷ т. кип. 61°, n_D^{20} 1,3918. Для очистки эфира от спирта, часто сопутствующего эфиру в результате реакции получения, эфир следует многократно промыть раствором щелочи, водой, сушить над поташом и едким кали и перегнать. Для более тщательной очистки эфир нужно обработать на холода (можно в диэтиловом эфире) металлическим натрием. (Подобная очистка неприменима к неустойчивым α - и α,β -галоидзамещенным эфирам).

2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Гидролиз. Эфиры имеют ясно выраженный непредельный характер, быстро обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата. Свойство виниловых эфиров легко и количественно гидролизоваться в водных кислых растворах широко применяют в лабораторной практике для установления строения эфиров. При гидролизе α - и α,β -замещенных виниловых эфиров образуются кетоны ^{41, 42, 83, 89, 176}, а из β - и β,β' -замещенных эфиров — альдегиды ^{9, 10, 88, 89, 95}:



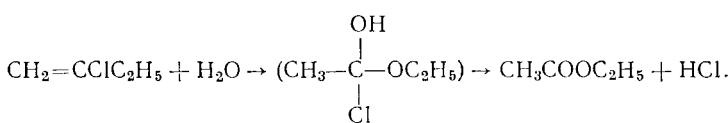
Определив константы выделенных кетонов и альдегидов или их производных (гидразонов, семикарбазонов и т. п.), устанавливают строение гидролизуемого эфира. Гидролиз алкилзамещенных виниловых эфиров проходит количественно в разбавленных кислотах или при пропускании паров воды и эфира над кислыми катализаторами (WO_3 на Al_2O_3 ¹⁸⁸, W_2O_5 на Al_2O_5 ¹⁸⁹, алюмосиликаты, окись серебра ¹⁹⁰, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ¹⁹¹). Вы-

делившийся альдегид или кетон можно определить количественно, а затем рассчитать количество прогидролизованного эфира и таким образом определить чистоту исходного винилового эфира.

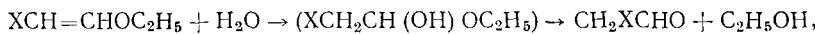
Скорость гидролиза зависит от строения насыщенного радикала, связанного непосредственно с кислородом, и от количества и природы заместителей в винильной группе. Так как гидролиз, катализируемый кислотами, протекает через стадию присоединения протона к полярной части молекулы¹¹², то влияние заместителей на скорость гидролиза будет зависеть от того, как они поляризуют молекулу эфира: т. е. облегчают присоединение протона или затрудняют его. Строение конечного продукта гидролиза непредельного эфира зависит от направления распада промежуточного образующего полуацетала, что также зависит от природы и положения заместителей. Сказанное можно подтвердить на примере гидролиза α -метилзамещенных виниловых эфиров. Введение электронодонорного заместителя в α -положение приводит к некоторой поляризации, способствующей присоединению протона, и, следовательно, ускоряющей гидролиз по сравнению с гидролизом незамещенного эфира. Действительно, из данных, полученных при гидролизе винилфенилового и изопропенилфенилового эфиров, видно¹⁹¹, что гидролиз α -метилзамещенного эфира проходит полнее при одинаковых условиях опыта.

Замещенные винилариловые эфиры⁴⁴ гидролизуются значительно труднее замещенных винилалкиловых эфиров. Аналогичное различие имеет место и при гидролизе незамещенных эфиров.

В свете вышеприведенных рассуждений, интересно отметить различие в гидролизе α - и β -галоидзамещенных эфиров. α -Хлорвинилэтиловый эфир бурно реагирует с водой, образуя уксусноэтиловый эфир¹²⁷:



β -Галоидвинилэтиловый эфир не гидролизуется водой даже при кипении¹¹⁰, а в кислой среде распадается при продолжительном нагревании на галоидацетальдегид и спирт^{110, 113, 125}, т. е. β -галоидэфиры гидролизуются труднее, чем незамещенные виниловые эфиры, не говоря уже об α -хлорэфирах:



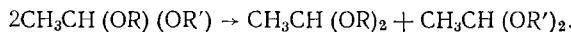
где $\text{X} = \text{Cl, Br}$.

Подобно α -хлорвинилэтиловому эфиру гидролизуются α, β -дихлор- и α, β, β' -трихлорвинилалкиловые эфиры, образуя хлор- и дихлорацетаты¹⁹²⁻¹⁹⁵. Но α -хлор- β, β' -дифенилвинилфениловый эфир¹³¹ переходит при гидролизе в дифенилуксусную кислоту. β, β' -Дихлорвинилэтиловый эфир, подобно β -хлорвинилэтиловому эфиру, гидролизуется в дихлорацетальдегид¹³⁸.

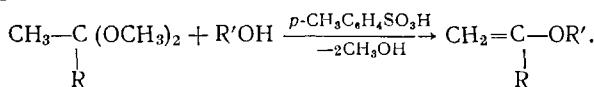
Присоединение спиртов. В ряде работ, относящихся к незамещенным виниловым эфирам, показано, что присоединение спиртов к эфирам проекает весьма энергично с выделением тепла, причем реакция происходит как в присутствии катализаторов (хлориды металлов, кислоты), так и без катализаторов — под влиянием нагревания. При этом образуются ацетали самого разнообразного строения: симметричные диалкил-^{1, 196} и диарилацетали¹⁹⁷, несимметричные диалкил-^{1, 196} и алкиларилацетали¹⁹⁷⁻²⁰¹. Известно, что незамещенные виниловые эфиры легко получаются реакцией винилирования, а присоединение спиртов к эфирам проходит почти количественно, вследствие чего этот способ получения ацеталей является препартивным методом.

Относительно присоединения спиртов к замещенным эфирам дело обстоит несколько иначе. Хотя спирты присоединяются к ним также легко, как и к незамещенным эфирам⁴², однако эта реакция незамещенных эфиров имеет меньшее значение, так как сами эфиры часто получают из ацеталей и кеталей. Кроме того, реакция присоединения спиртов к α -замещенным эфирам имеет ряд особенностей, ограничивающих ее препаративное значение, как это будет показано далее.

Известно, что ацетали обладают склонностью к диспропорционированию^{1, 196}, в результате чего смешанный ацеталь при простой перегонке образует два симметричных ацетала:



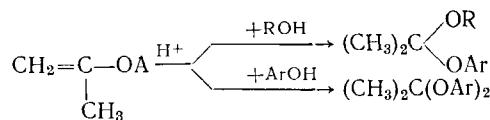
Диспропорционирование происходит тем легче, чем больше разница в молекулярных весах радикалов R и R'^{201–203}. У кеталей склонность к диспропорционированию выражена гораздо сильнее, чем у ацеталей^{205, 206}. Например, вследствие большей подвижности аллоксигруппы кеталей можно получить алкилзамещенные эфиры, исходя из диметилкеталей и спиртов⁵³:



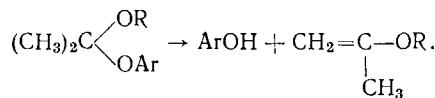
Диметилацетали $RCH(OCH_3)_2$ в подобных условиях не дают виниловых эфиров, соответствующих добавляемому спирту.

Очевидно склонность к диспропорционированию является причиной того, что в литературе почти не описаны смешанные диалкилкетали²⁰⁵.

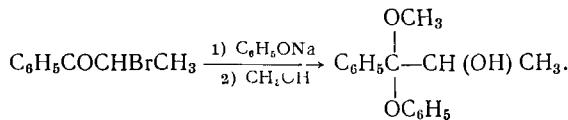
В свете вышеизложенного интересны результаты исследований²⁰⁶ по присоединению спиртов и фенолов к а-метилзамещенным виниловым эфирам с целью получения алкилариловых и диариловых кеталей ацетона:



Диа哩кетали ацетона были выделены с хорошими выходами, но осуществить синтез алкиларилкеталей не удалось, так как образующийся кеталь распадается с выделением фенола и изопропенилалкилового эфира:



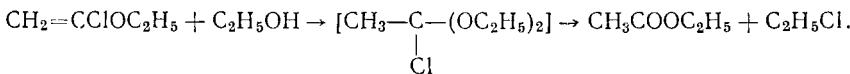
Смешанные алкиларилкетали жирного ряда в литературе не описаны. Известны только метилфенилкетали жирноароматических β -кетоспиртов^{207–209}, впервые синтезированные Темниковой и Мюхюрдари²⁰⁷ по схеме:



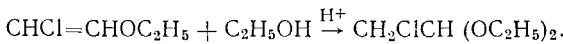
Полученные смешанные кетали являются устойчивыми соединениями благодаря присутствию фенильной и гидроксильной электроноакцепторных групп.

В заключение отметим особенности присоединения спиртов к галоид-замещенным виниловым эфирам. α -Хлорвинилэтиловый эфир бурно реа-

гирует со спиртом, образуя ацетат¹²⁷:

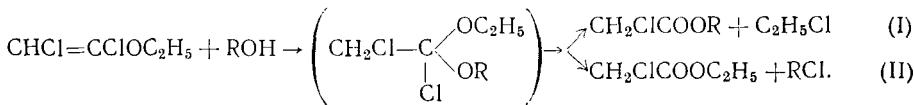


β -Хлорвинилэтиловый эфир присоединяет спирт в присутствии кислот (серной или соляной)^{113, 125}:

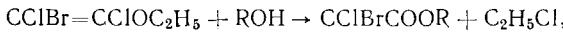


Из β,β' -дихлорвинилметилового эфира был получен дихлорацеталь при нагревании реагентов в присутствии хлористого водорода в течение 3 часов при 100°⁷⁹.

При алкоголизе α,β -дихлорвинилэтилового эфира, как и в случае α -хлорвинилэтилового эфира, получаются ацетаты^{22, 23}, причем строение ацетата зависит от направления распада промежуточно образующегося ацетала²³:



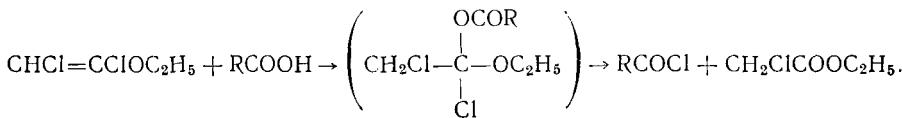
В реакции с метиловым спиртом преобладает распад по второму направлению, для остальных спиртов и фенолов — по первому. α,β -Дихлор- β -бромвинилэтиловый эфир реагирует со спиртами труднее, чем α,β -дихлорвинилэтиловый эфир¹²⁰:



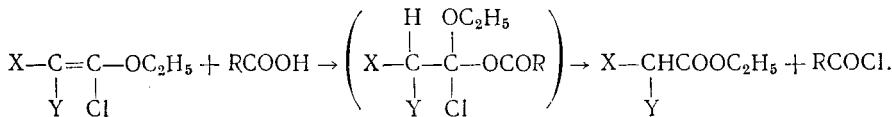
где R = алкил, арил.

Присоединение кислот. Взаимодействие органических кислот с алкилзамещенными виниловыми эфирами в литературе не описано. Можно полагать, что присоединение кислот к замещенным эфирам будет отличаться от подобной реакции с незамещенными эфирами в той же степени, как это происходит и в реакции со спиртами.

Галоидзамещенные эфиры реагируют с кислотами по схеме, совпадающей со схемой взаимодействия эфиров со спиртами. Так, уксусная, хлоруксусная и бензойная кислоты присоединяются к α,β -дихлорвинилэтиловому эфиру следующим образом²³:



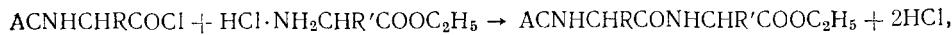
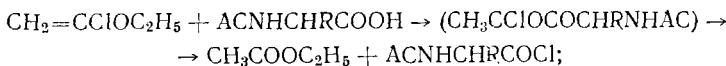
В случае нафтойной и анисовой кислот реакция сопровождается выделением хлористого этила. Взаимодействие галоидзамещенных эфиров с органическими кислотами можно представить в общем виде следующей схемой:



1) X=H; Y=Cl²³, 2) X=H, Y=H²¹⁰; 3) X=Br; Y=Cl¹²⁰.

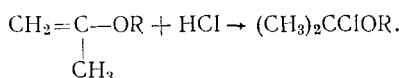
Реакция по указанной схеме может быть использована для промышленного получения хлорангидридов. Например, Хеслинг и Аренс при-

менили ее для получения пептидов²¹¹:



где АС=бензилоксикарбонил или фталил.

Присоединение галоидов водорода. Присоединение галоидов водорода к незамещенным винилалкиловым эфирам и винилариловым эфирам подробно изучено и применяется как промышленный метод получения α -хлорэфиров¹. Для замещенных эфиров эта реакция описана лишь в единичных случаях. Авторы данного обзора проводили присоединение галоидов водорода к α -метилзамещенным винилалкиловым эфирам с целью получения α -хлоризопропилалкиловых эфиров:



Однако в результате реакции выделены продукты распада α -хлорэфира:



Подобный распад был отмечен ранее рядом авторов^{204, 212}.

При гидрохлорировании изопропенилариловых эфиров авторы получили α -хлоризопропилариловые эфиры²¹³, более стойкие, чем α -хлоризопропилалкиловые эфиры, но менее устойчивые, чем α -хлорэфиры, полученные при гидрохлорировании винилфенилового эфира²¹⁴.

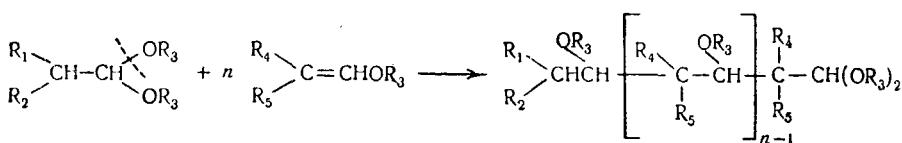
Тенденцию α -хлорэфиров, имеющих α -хлоризопропильную группу, к распаду отметили также Холл и Сайрель²¹⁵, которые при хлорировании дизопропилового эфира, в условиях описанных для получения α -хлорэтилового эфира хлорированием диэтилового эфира, не выделили даже следов α -хлорэфира.

Присоединение галоидов водорода к α -галоидвинилалкиловому эфиру приводит к получению очень устойчивого α, α' -дигалоидэтилалкилового эфира^{218, 211}, который перегоняется и хранится без разложения.

Описано также присоединение хлористого водорода к β -хлорвинил-этиловому эфиру²¹⁶.

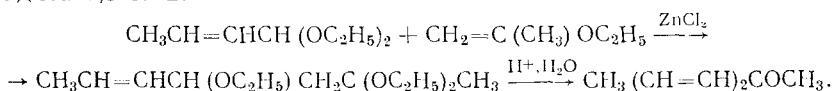
Присоединение галоидов. Присоединение галоидов по двойной связи замещенных эфиров изучено мало. Описаны случаи присоединения брома к α -этилвинилметиловому эфиру¹⁰¹, хлора к α, β -дихлорвинилфениловому эфиру^{24, 25}, брома и хлора к α, β, β' -трихлорвинилэтиловому эфиру²¹⁷. Реакция экзотермична и ведется при охлаждении в условиях, аналогичных условиям, указанным для галоидирования незамещенных эфиров¹.

Реакция с ацеталиями и кеталиями. Присоединение виниловых эфиров к ацеталиям в присутствии эфира трехфтористого бора подробно изучено Хоглиным и Хиршем²¹⁸, которые показали, что реакция идет по схеме:

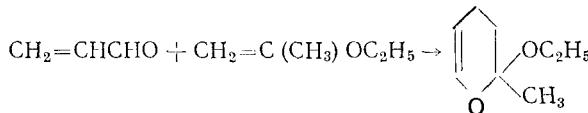


Впоследствии эта реакция была применена в многочисленных синтезах для удлинения цепи полиеновых альдегидов и кетонов²¹⁹. При этом показано, что в реакцию конденсации с ацеталиями можно вводить как β -замещенные виниловые эфиры (например, пропенилметиловый и про-

пенилэтиловый эфиры^{218, 220}, β -этилвинилэтиловый и β -этил- β -бутилвинилэтиловый эфиры²¹⁸, β -бромвинилэтиловый эфир²²¹), так и α -алкилзамещенные эфиры, хотя последние в реакции с ацеталиями менее активны^{59, 220, 223}. В отличие от незамещенных и β -алкилзамещенных виниловых эфиров, образующих ацетали альдегидов, α -алкилзамещенные эфиры в результате конденсации с ацеталиями и последующего их гидролиза позволяют переходить от альдегидов к кетонам, например²²³, из ацеталия кротонового альдегида реакцией с изопропенилэтиловым эфиром был получен кеталь 4-этоксигептен-5-он-2, который после гидролиза дает гептадиен-3,5-он-2:



Диеновый синтез. Простые виниловые эфиры были применены в качестве филодиеновой компоненты в реакции диенового синтеза с цикло-пентадиеном^{224, 225}, циклонами^{226, 227}, гексахлорцикlopентадиеном²²⁵, акролеином и кротоновым альдегидом^{228, 229}, причем оказалось, что виниловые эфиры вступают в конденсацию значительно труднее, чем α, β -непредельные карбонилсодержащие соединения. Относительно замещенных виниловых эфиров известно, что β -замещенные эфиры в диеновый синтез не вступают¹⁸⁷, а конденсация α -замещенных эфиров проходит с меньшими выходами по сравнению с незамещенными эфираами^{187, 229}. Осуществлен диеновый синтез с акролеином²²⁹ α -алкилзамещенных эфиров (изопропенилэтилового и *n*-бутилциклогексенилового):



Описана реакция α -метил- и α -фенилваниловых эфиров с циклонами¹⁸⁷.

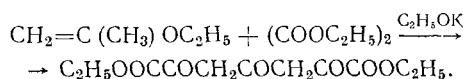
Полимеризация простых виниловых эфиров, так же, как реакции присоединения, осуществляется в результате возникновения карбониевого иона в присутствии кислых катализаторов (SnCl_2 , SnCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3 , BF_3), применяемых как в растворителях, так и без последних. Относительно α -алкилзамещенных имеются данные, что в присутствии указанных катализаторов они дают всякие полимеры^{230–232}. Авторы^{206, 233} исследовали полимеризацию α -метилзамещенных виниловых эфиров и показали, что они имеют повышенную реакционную способность по сравнению с незамещенными виниловыми эфираами. Это проявляется прежде всего в том, что в оптимальных условиях полимеризация эфиров протекает при более низких температурах, чем это установлено для соответствующих винилалкиловых эфиров¹. Причину этого авторы усматривают в различной устойчивости оксониевых комплексов, образующихся при взаимодействии эфиров с ионными катализаторами за счет эфирного атома кислорода.

β -Галоидзамещенные виниловые эфиры также полимеризуются под влиянием ионных катализаторов^{110, 112, 125}, хотя несколько труднее, чем незамещенные виниловые эфиры. α -Хлор (бром)винилэтиловый эфир самопроизвольно полимеризуется при хранении^{113, 125}.

Отдельные реакции замещенных виниловых эфиров. Кроме описанных выше реагентов, к двойной связи замещенных виниловых эфиров могут быть присоединены самые разнообразные соединения, например, водород^{57, 74, 84}, озон^{57, 102, 107}, амины¹¹², хлорангидриды органических кислот^{101, 204}, соли ртути⁹².

В силу легкости присоединения спиртов по двойной связи и образования кеталей, α -замещенные эфиры можно применять вместо кеталей

и кетонов. Например, описана конденсация изопропенилэтилового эфира с эфиром щавелевой кислоты²³⁴, причем в аналогичных условиях вместо изопропенилэтилового эфира можно применять ацетон:



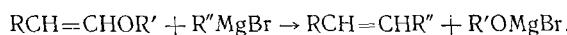
С этой же точки зрения интересен случай получения изопрена из этилена и изопропенилэтилового эфира или диэтилкетала ацетона²³⁵.

За последние годы была исследована реакция замещенных виниловых эфиров с реагентом Гриньяра^{102, 105, 107}. Было найдено, что арилмагнийбромиды при взаимодействии с α -фенилзамещенными эфирами образуют замещенные этилены¹⁰⁵:

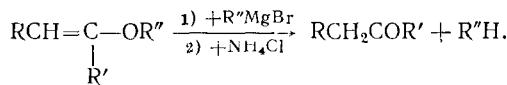


где R=алкил, арил.

По той же схеме были получены этиленовые углеводороды из β -алкилзамещенных виниловых эфиров и алкилмагнийбромидов¹⁰⁷:



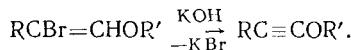
Иначе реагируют α, β -диалкилзамещенные виниловые эфиры¹⁰². В этом случае реагент Гриньяра расщепляет углерод-кислородную связь эфирной группы, в результате чего из эфира образуется кетон:



Из реакций, характерных для некоторых замещенных эфиров, отметим термическую перегруппировку α -фенилзамещенных эфиров^{50, 89, 236}:



и способность β -бромзамещенных виниловых эфиров отщеплять галогеноводород при нагревании с едким кали^{33, 112, 115, 116, 124–125, 127}:



IV. РЕАКЦИИ И СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛСУЛЬФИДОВ

1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Винилсульфиды — жидкости с неприятным запахом, не растворимые в воде, смешиваются с обычными органическими растворителями. При хранении на воздухе, особенно на свету, желтеют, поэтому их лучше всего хранить в темноте и в запаянных ампулах.

2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

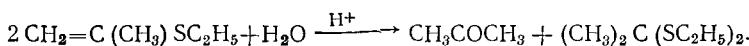
Винилсульфиды устойчивы в щелочной среде и разлагаются в кислой. Бромную воду обесцвечивают. Реакции винилсульфидов аналогичны реакциям виниловых эфиров, но сернистые соединения менее активны в реакциях присоединения, в связи с чем возникло представление, что двойная связь в винилсульфидах имеет несколько менее нуклеофильный характер по сравнению с простыми виниловыми эфирами²³⁷. С другой стороны, известно, что винилалкилсульфиды отличаются от своих кислородных аналогов большей склонностью к реакциям, протекающим по радикальному механизму^{3, 4, 5, 238}, что особенно ясно проявляется в реакции присоединения меркаптанов к винилсульфидам против правила Марковникова и в радикальной полимеризации²³⁷. Эти представления

возникли из данных, полученных в результате систематического изучения свойств незамещенных винилсульфидов. Относительно реакций замещенных винилсульфидов сведений в литературе меньше из-за трудной доступности сульфидов этого ряда, но имеющийся материал подтверждает вышеприведенные закономерности.

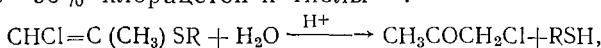
В данной главе опущены разделы, касающиеся реакции полимеризации и диенового синтеза^{237, 239, 240}, вследствие того что для замещенных винилсульфидов они не описаны.

Накопилось сравнительно много данных о галоидзамещенных винилсульфидах, обладающих рядом своеобразных свойств по сравнению с кислородными аналогами. Некоторые важные свойства сульфидов обусловлены природой атома серы (окисление в S-окиси и сульфоны, обесцвечивание, расщепление спиртовым раствором суплемы) и не имеют аналогий с кислородными соединениями.

Гидролиз. Известно, что винилсульфиды реагируют с водой в кислой среде менее активно, чем виниловые эфиры. Так, например, при гидролизе $\text{CH}_2=\text{CHSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ ²⁴¹ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$ ²⁴² разбавленной соляной кислотой в первую очередь гидролизу подвергаются эфирные группы с образованием, соответственно, $\text{CH}_2=\text{CHSCH}_2\text{CHO}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CHO}$. Применение более жестких условий, приводит к гидролизу алкилмеркаптогруппы. В отличие от реакций с кислородными аналогами, гидролиз осложняется тем, что образующиеся из α -замещенных сульфидов в кислой среде меркапталы или меркаптолы являются соединениями устойчивыми в кислом водном растворе, в противоположность ацеталим и кеталим. Вследствие этого при гидролизе изопропенилэтилсульфида авторы, наряду с ацетоном, выделили диэтилмеркаптол ацетона:



Естественно, что образование побочных продуктов исключает применение гидролиза для количественного определения винилсульфидов. Но для качественного определения, для подтверждения строения замещенных сульфидов, эта реакция может быть использована¹⁷⁹. Если не происходит образования меркапталей или меркаптолов, при гидролизе выделяются тиолы и карбонильные соединения. Так, при гидролизе изопропенил- и пропенилфенилсульфида нами получены ацетон и пропионовый альдегид, идентифицированные в виде 2,4-динитрофенилгидразонов. Бем и Гран при гидролизе β -хлор- α -метилванилсульфидов выделили с выходом 80—90% хлорацетон и тиолы¹⁷³:



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

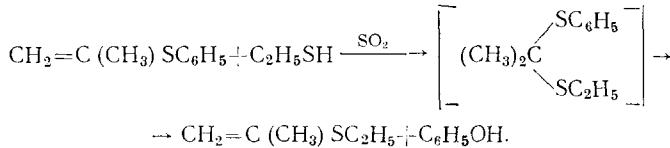
Присоединение спиртов и тиолов. При изучении реакции присоединения спиртов к винилсульфидам под влиянием кислых катализаторов установлено²³⁸, что образующиеся монотиоацетали, например, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SC}_2\text{H}_5$ неустойчивы и склонны к диспропорционированию и переэтерификации еще в большей степени, чем смешанные ацетали^{1, 196}. В литературе нет сведений относительно присоединения спиртов к замещенным винилсульфидам, но, очевидно, что продукты присоединения спиртов к α -алкилзамещенным винилсульфидам (смешанные монотиоацетали) будут менее стойкими, чем монотиоацетали.

Винилсульфиды присоединяют меркаптаны в присутствии кислых катализаторов в соответствии с правилом Марковникова^{4, 237}. Авторы показали, что аналогично проходит присоединение к α -метилзамещенным винилсульфидам:



где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$.

К изопропенилфенилсульфиду этилмеркаптан присоединяется также в соответствии с правилом Марковникова, но образующийся этилфенилмеркаптол разлагается по схеме, аналогичной схеме разложения смешанных алкиларилкеталей ацетона²⁰⁶, в результате чего авторы выделили изопропенилэтилсульфид и тиофенол:

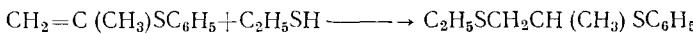


Для винилсульфидов, в отличие от кислородных аналогов, характерна склонность к свободно-радикальным превращениям, что проявляется на примере реакции присоединения меркаптанов к винильсульфидам. В работах Шостаковского и Прилежаевой показано, что эта реакция идет по радикальному механизму, причем достаточно следов перекиси, чтобы реакция прошла почти количественно при простом смешении реагентов^{4, 5, 238}. Авторы исследовали присоединение меркаптанов к изопропенилалкилсульфидам и обнаружили, что реакция несколько затруднена, очевидно, вследствие наличия α -метильной группы:

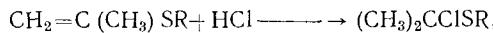


где R = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉.

Так, для синтеза 1,2-дибутилмеркаптопропана необходимо добавление радикального катализатора (динитрила азоизомасляной кислоты) и нагревание, тогда как 1,2-дибутилмеркаптоэтан получается при простом смешении реагентов⁵. Применяя динитрил азоизомасляной кислоты, авторы присоединили тиолы к изопропенилсульфиду и пропенилфенилсульфиду, получив при этом изомерные сульфиды:



Присоединение галоидводородов. Взаимодействие винилалкилсульфидов с галоидводородами проходит в условиях, описанных для гидрогалоидирования простых виниловых эфиров, т. е. при низкой температуре и перемешивании, причем получаются продукты присоединения в соответствии с правилом Марковникова²³⁸. Авторы изучали реакцию гидрохлорирования α -метилзамещенных винилсульфидов:

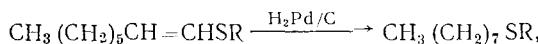


где R — алкил, арил. При этом оказалось, что α -хлоризопропилалкилсульфиды менее устойчивы, чем α -хлорсульфиды общей формулы RCHClSR^{164, 173, 238, 243} и разлагаются при температуре ниже нуля в сложную смесь продуктов, из которых удалось выделить тиол.

α -Хлоризопропиларилсульфиды более устойчивы, чем соответствующие алкильные соединения, но при перегонке и они частично разлагаются.

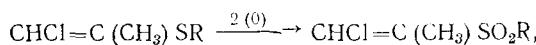
Гидрирование сульфидов. Гидрирование органических сульфидов над окисями или сульфидами тяжелых металлов при высоких температурах обычно сопровождается гидрогенолизом (с разрывом связи C—S). Для присоединения водорода без разрыва C—S-связи применяют палладий на угле, в присутствии которого непредельные сульфиды быстро и количественно гидрируются на холода^{178, 179, 244}. Например, β -алкилвинилсульфиды при энергичном встряхивании в атмосфере водорода количе-

ственно гидрируются в 2—4 часа²⁴⁴:



где R=CH₃, C₆H₅.

Окисление в сульфоны. Окисление сульфидов в сульфоны широко применяется в химии замещенных виниловых сульфидов как для идентификации сульфидов в виде кристаллических сульфонов, так и для активации двойной связи молекулы электроноакцепторной SO₂-группой в целях использования непредельных сульфонов для дальнейших превращений (например, в диеновом синтезе, полимеризации). Для получения сульфонов обычно применяют 30%-ную перекись водорода в ледяной уксусной кислоте на холоду (при окислении алкилсульфидов^{147, 150}) и при нагревании (для арилсульфидов^{145, 149, 154, 180, 245, 246}). Хорошие результаты получены при окислении моноперекисью фталевой кислоты в эфире на холоду^{164, 173, 178}. Например, 2-метилхлорвинилсульфиды окислены моноперекисью фталевой кислоты в сульфоны с выходом 70—80%^{163, 173}:



где R=CH₃, C₆H₅.

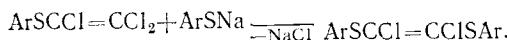
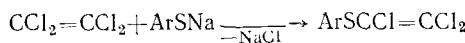
При окислении в более мягких условиях вместо сульфонов можно получать сульфоксиды. Так, при 28—30° перекись водорода окисляет α,β-дихлорвинил-трет.-бутилсульфид в сульфон, а при 0° — в сульфоксид¹⁴⁷.

Некоторые реакции β-галоидзамещенных винилсульфидов. Подобно β-галоидвениловым эфирам β-галоидвенилсульфиды под влиянием щелочей отщепляют молекулу галоидводорода с образованием алкил(арил)меркаптоацетиленов^{165, 175}:



где R=алкил, арил; X=Cl, Br.

Интересно, что при R=арил, отщепление идет чрезвычайно легко при сравнительно низких температурах¹⁷⁵. β-Хлор в β-хлорвинилсульфидах обладает повышенной реакционной способностью в реакциях нуклеофильного обмена (по сравнению с хлором в β-хлорвениловых эфирах), подобно общеизвестной подвижности заместителей, находящихся в β-положении к атому серы. В щелочной среде β-атом хлора обменивается на алкилмеркапто-¹⁶⁵ и арилмеркаптогруппы^{143, 146, 247}, нафтоксигруппу¹⁷⁴ и аминогруппу²⁴⁸. Легкость обмена β-хлора особенно ярко проявляется в реакции полихлорэтиленов с арилтиолами в щелочной среде. Так, в реакции тетрахлорэтилена с p-толуолтиолом главным продуктом реакции является не α,β,β'-трихлорвинилтолилсульфид, а α,β-дихлор-α',β'-дитолилмеркаптоэтилен¹⁴⁶:



В β-хлорвинилсульфонах нуклеофильная реакционная способность β-хлора больше, чем в β-хлорвинилсульфидах²⁴⁸.

Реакции сульфидов, протекающие с разрывом С—S-связи. К замещенным винилсульфидам применима реакция обессеривания, проходящая при кипячении сульфида со скелетным никелем^{180, 245}. По образующимся углеводородам можно судить о строении исходного сульфида.

Винилсульфиды взаимодействуют со спиртовым раствором сулемы с разрывом С—S-связи, в отличие от реакции винилалкиловых эфиров с ртутными солями, при которой ртутные соли присоединяются по двой-

ной связи с последующим образованием меркурированного ацетальдегида или кетона⁹². В винилсульфидах действие ртути направляется на второй реакционный центр молекулы — на атом серы, в результате чего происходит отделение меркаптанного остатка. Как показано в работах Шостаковского и Прилежаевой^{4, 5, 237, 238, 249}, расщепление винилсульфидов спиртовым раствором суплемы проходит при комнатной температуре:



Реакция проходит количественно, вследствие чего применяется для анализа винилсульфидов.

Авторы применили к α -метилзамещенным винилсульфидам реакцию разложения спиртовым раствором суплемы. При этом оказалось, что для количественного разложения изопропенилалкил- и арилсульфидов реакцию с суплемой необходимо вести при нагревании, т. е. в условиях несколько более жестких, чем для незамещенных винилсульфидов. Расщепление изомерных пропенил- и изопропенилфенилсульфидов проходит с различной скоростью. Так, при слиянии раствора суплемы с изопропенилфенилсульфидом осадок фенилмеркурхлорида выпадает через 30 сек., а с пропенилфенилсульфидом — через 10—15 мин. На медленное и не полное разложение пропенилфенилсульфида указано также в работе Карапуловой с сотрудниками¹⁸¹. Учитывая имеющиеся данные¹⁷³, сульфиды по возрастанию трудности их разложения суплемой можно расположить в ряд: винилалкил- > изопропенилалкил- > винилфенил- > изопропенилфенил- > пропенилфенилсульфид.

В заключение следует отметить, что замещенные виниловые соединения, содержащие в своем составе кислород, серу или азот, вступают в реакции с разнообразными соединениями с подвижными атомами водорода в молекуле; они найдут применение в химии высокомолекулярных соединений, в процессах полимеризации и сополимеризации, и их значение в этих отраслях будет возрастать по мере развития химии этих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, 1952 г.
2. J. W. Sorenhaug, M. H. Bigelow, Acetylen and Monoxide Chemistry, New York, 1949, стр. 32.
3. W. Reppe, Lieb. Ann., **601**, 81 (1956).
4. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 526.
5. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 906.
6. А. А. Петров, Усп. химии, **21**, 452 (1952).
7. И. Назаров, С. М. Макин, В. К. Крупцов, В. А. Миронов, ЖОХ, **29**, 111 (1959).
8. А. М. Бутлеров, ЖРХО, **2**, 192 (1870).
9. А. П. Эльтеков, ЖРХО, **9**, 163 (1877).
10. М. Шешуков, ЖРХО, **16**, 495 (1884).
11. Г. В. Исаагулянц, ДАН АрмССР, **1**, 13 (1944).
12. J. Niederg, E. Stogch, J. Chem. Soc., **55**, 284 (1933).
13. Англ. пат. 332605, С., **1930**, II, 2572.
14. Франц. пат. 684722, С. А., **24**, 5306 (1930).
15. E. Erlenmeyer, Ber., **14**, 1868 (1891).
16. J. V. Nef, Lieb. Ann., **308**, 264 (1899).
17. A. Sabanejeff, там же, **216**, 277 (1882).
18. M. Slimmer, Ber., **36**, 289 (1903).
19. T. Jacobs, R. Cramer, F. T. Weiss, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1849 (1940).
20. Англ. пат. 617820; С. А., **43**, 7045 (1949).
21. Швед. пат. 249117; С. А., **43**, 7966 (1949).
22. A. Geuther, F. Brockhoff, J. Prakt. Chem., (2), **7**, 101 (1873).
23. H. Crompton, P. Z. Vanderstichele, J. Chem. Soc., **117**, 691 (1920).
24. E. Ziegler, W. Klementschitz, Monatsh., **81**, 1113 (1950).
25. E. Ziegler и сотрудники, Там же, **83**, 1 (1952).
26. A. Sabanejeff, P. Dworkowitsch, Lieb. Ann., **216**, 279 (1882).

27. А. Е. Фаворский, ЖРХО, **19**, 414 (1887).
 28. А. Е. Фаворский, ЖРХО, **20**, 518 (1888).
 29. Сборник избранных трудов академика А. Е. Фаворского к 55-летию научной деятельности, М., Изд. АН СССР, 1940, стр. 32.
 30. С. Монгей, Bull. Soc. chim. (3), **31**, 526 (1904).
 31. К. Auwers, Ber., **44**, 3514 (1911).
 32. C. Dufraisse, R. Chauix, Bull. Soc. Chim., (4), **39**, 905 (1926).
 33. T. A. Jacobs, W. R. Scott, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5500 (1953).
 34. S. I. Miller, G. Shkapenko, там же, **77**, 5038 (1955).
 35. S. I. Miller, там же, **78**, 6091 (1956).
 36. A. Z. Henne, M. Nager, там же, **74**, 650 (1952).
 37. J. V. Nef, Lieb. Ann., **308**, 318 (1899).
 38. E. Ott, C. Dittus, Ber., **76**, 80 (1943).
 39. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, Усп. химии, **28**, 1066 (1959).
 40. A. Treibs, Angew. Chem. (A), **60**, 289 (1948).
 41. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, ЖОХ, **23**, 1153 (1953).
 42. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, ЖОХ, **23**, 1320 (1953).
 43. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, ЖОХ, **27**, 355 (1957).
 44. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, ЖОХ, **28**, 1253 (1958).
 45. Д. А. Франк-Каменецкий, В. Г. Маркович, ЖОХ, **12**, 619 (1942).
 46. Я. М. Слободин, ЖОХ, **6**, 1892 (1936).
 47. Ам. пат. 2594706; С. А., **47**, 1180 (1953).
 48. L. N. Owen, J. Chem. Soc., **1945**, 385.
 49. L. Claisen, Ber., **36**, 3664 (1903).
 50. L. Claisen, Ber., **29**, 2931 (1896).
 51. L. Claisen, Ber., **31**, 1019 (1898).
 52. A. Johannisian, E. Akinian, С., **1930**, II, 552.
 53. D. B. Killian, G. F. Hennion, J. A. Niewland, J. Am. Chem. Soc., **57**, 544 (1935).
 54. Англ. пат. 603471; С. А., **43**, 1050 (1949).
 55. Нем. пат. 525836, С., **1931**, II, 1191.
 56. Франц. пат. 703509, С., **1931**, II, 1191.
 57. H. R. Stocker, R. H. Hall, J. Chem. Soc., **1953**, 2052.
 58. И. Н. Назаров, С. М. Макин, В. К. Крупцов, В. А. Миронов, ЖОХ, **2**, 111 (1959).
 59. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, ЖОХ, **29**, 2079 (1959).
 60. C. D. Hurd, M. A. Rollack, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1905, (1938).
 61. С. Монгей, Bull. Soc. chim. (3), **31**, 499 (1904).
 62. Sig mund, R. Uchani, Monatsh., **51**, 234 (1929).
 63. А. Е. Арбузов, Б. М. Михайлов, ЖОХ, **6**, 390 (1936).
 64. C. A. Mackenzie, J. H. Stocker, J. Org. Chem., **20**, 1695 (1955).
 65. З. М. Утинцева, Уч. зап. Каз. гос. ун-та, **101**, № 3, Сб. студ. работ **1941**, № 2, 64.
 66. А. Киггман, Bull. Soc. Chim., (5), **6**, 848 (1939).
 67. Герм. пат. 614462, С., **1935**, II, 2246.
 68. D. B. Killian, C. F. Hennion, J. A. Niewland, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1384 (1934).
 69. Франц. пат. 710602, С., **1932**, I, 1438.
 70. Герм. пат. 560354, С., **1932**, II, 3960.
 71. М. Г. Воронков, ЖОХ, **20**, 2060 (1956).
 72. J. Dechamps, M. Rathy, P. Pineau, С. г., **238**, 2006 (1954).
 73. М. Г. Воронков, ЖФХ, **22**, 975 (1948).
 74. R. H. Hall, A. R. Philpotts, E. S. Stern, W. Thain, J. Chem. Soc., **1951**, 3341.
 75. P. Mastaglio, A. Floc'h, Bull. Soc. chim., France, **21**, 51 (1954).
 76. E. Fiecher, Monatsh., **51**, 240 (1929).
 77. Ам. пат. 2578724, С. А., **46**, 6666 (1952).
 78. J. F. Arens, J. Vegter, T. de Boer, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **77**, 753 (1958).
 79. S. M. McElvan, M. J. Curry, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3784 (1948).
 80. Яп. пат. 158 (1958); С. А., **52**, 19953 (1958).
 81. L. Claisen, Ber., **29**, 1005 (1886).
 82. S. Ruhemann, E. Wragg, J. Chem. Soc., **79**, 1190 (1901).
 83. С. Монгей, С. г., **138**, 286 (1904).
 84. M. A. Dolliver и другие, J. Am. Chem. Soc., **60**, 440 (1938).
 85. S. Ruhemann, F. Beddow, J. Chem. Soc., **77**, 984 (1900).
 86. S. Ruhemann, F. Beddow, там же, **77**, 1119 (1900).
 87. A. E. Tschitschibabin, J. Prakt. Chem., (2), **74**, 423 (1906).
 88. W. M. Laufer, M. A. Spielman, J. Am. Chem. Soc., **53**, 1533 (1931).
 89. W. M. Laufer, M. A. Spielman, там же, **55**, 4923 (1933).
 90. L. C. Swallen, C. E. Boord, там же, **52**, 651 (1930).

91. Н. В. Dynstra, J. F. Lewis, C. E. Boord, там же, **52**, 3396 (1930).
92. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Н. И. Верещагина, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 67.
93. М. Ф. Шостаковский, М. Мамедов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1636.
94. М. Ф. Шостаковский, М. Мамедов, ЖОХ, **29**, 3922 (1959).
95. А. А. Петров, ЖОХ, **4**, 1217 (1934).
96. В. И. Исагулянц, И. С. Максимов, ДАН АрмССР, **22**, 203 (1956); ЖПХ, **30**, 775 (1957).
97. М. В. Лихошерстов, С. В. Алексеев, ЖОХ, **4**, 1281 (1934).
98. В. И. Исагулянц, И. С. Максимов, ДАН, **114**, 102 (1957); ЖПХ, **31**, 1578 (1958).
99. M. L. Scherill, G. F. Walter, J. Am. Chem. Soc., **58**, 742 (1936).
100. C. G. Schmitt, C. E. Boord, там же, **54**, 758 (1932).
101. R. Pineau, J. rech. Centre nat. rech. Scient., 1951, № 14, 302.
102. C. M. Hill, R. M. Prigmore, G. J. Moore, J. Am. Chem. Soc., **77**, 352 (1955).
103. S. Winstein, L. L. Ingraham, там же, **77**, 1738 (1955).
104. M. Tiffenau, C. r., **145**, 813 (1907).
105. C. M. Hill, R. A. Walker, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1663 (1951).
106. H. Böhme, H. Bentler, Ber., **89**, 1468 (1956).
107. C. M. Hill, R. Woodberry, D. S. Simmons, M. E. Hill, L. Haynes, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4602 (1958).
108. J. L. E. Erickson, M. Z. Woskow, Org. Chem., **23**, 670 (1958).
109. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ЖОХ, **17**, 565 (1947).
110. А. Е. Фаворский, М. Н. Щукина, ЖОХ, **15**, 385 (1945).
111. М. Ф. Шостаковский, Ю. Б. Каган, Ф. П. Сидельковская, ЖОХ, **17**, 963 (1947).
112. М. Н. Щукина, ЖОХ, **18**, 1350 (1948).
113. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 394.
114. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Синтезы органических соединений, М., Изд. АН СССР, сб. 2, 144 (1952).
115. J. Ficini, Bull. Soc. Chim., **21**, 1367 (1954).
116. J. F. Arends, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **74**, 271, (1955).
117. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, В. П. Виноградов, ЖОХ, **28**, 460 (1958).
118. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, ЖОХ, **20**, 620 (1950).
119. L. Godetouy, C. r., **102**, 869 (1886).
120. I. A. Smith, J. Chem. Soc., **1927**, 1099.
121. T. L. Jacobs, W. R. Scott, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5500 (1953).
122. F. Neher, W. Foster, там же, **31**, 413 (1909).
123. F. Neher, C. L. Fleese, там же, **48**, 2416 (1926).
124. T. L. Jacobs, R. Gramer, J. E. Hanson, там же, **64**, 223, (1942).
125. D. A. Van Dorf, J. F. Arends, O. Stepheson, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **70**, 289 (1951).
126. E. Victoria, там же, **24**, 291 (1905).
127. А. Е. Фаворский, М. Н. Щукина, ЖОХ, **15**, 394 (1945).
128. R. Broekema, S. Van Der Werf, J. F. Arends, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **77**, 258, (1958).
129. A. J. Birch, J. Chem. Soc., **1947**, 1647.
130. M. S. Newman, A. Kucher, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4204 (1951).
131. A. Schönberg, L. Varga, Lieb. Ann., **483**, 176 (1930).
132. W. Wislecenus, E. A. Bihuber, Ber., **51**, 1366 (1918).
133. E. Späth, Monatsh., **36**, 1 (1915).
134. J. Ficini, A. Normant, C. r., **237**, 731 (1953).
135. A. Geuther, E. Fischer, Jahr. bericht. Fortschritte der Chemie, **1864**, 316.
136. A. Geuther, Ztschr. für Chem., **1871**, 128.
137. L. Непу, Ber., **12**, 1839 (1879).
138. G. Oddo, E. Mameli, Gazz. chim. ital., **33**, 11, 383 (1903).
139. А. Сабанеева, ЖРХО, **17**, 173 (1885).
140. J. V. Nef, Lieb. Ann., **298**, 334 (1897).
141. D. Strömholt, Ber., **33**, 840 (1900).
142. J. Loewenich, J. Losen, A. Dietrichs, Ber., **60**, 950 (1927).
143. W. E. Truce, M. M. Boudakian, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2748 (1956).
144. N. W. Cusa, H. McCombie, J. Chem. Soc., **1937**, 767.
145. F. Montanari, G. Modene, Gazz. chim. ital., **86**, 432 (1956).
146. W. E. Truce, R. Kassinger, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6450 (1958).
147. H. J. Backer, J. Strating, J. F. A. Hazenberg, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **72**, 813 (1953).
148. W. E. Truce, J. A. Simms, M. M. Boudakian, J. Am. Chem. Soc., **78**, 695 (1956).
149. W. E. Truce, J. A. Simms, там же, **78**, 2756 (1956).
150. W. E. Truce, H. E. Hill, M. M. Boudakian, Там же, **78**, 2760 (1956).
151. W. E. Truce, R. F. Heine, Там же, **79**, 1770 (1957).

152. W. E. Truce, R. F. Heine, Там же, **79**, 5311 (1957).
 153. E. P. Kohler, H. Potter, Там же, **57**, 1316 (1935).
 154. F. Montanari, A. Negri, Gazz. chim. ital., **87**, 1061 (1957).
 155. R. Escales, E. Baumann, Ber., **19**, 1787 (1886).
 156. T. Posner, Ber., **32**, 2801 (1900).
 157. D. S. Tarbell, D. P. Harnisch, Chem. Rev., **49**, 67 (1951).
 158. P. J. Wiezewich, L. B. Turner, P. K. Florich, Ind. Eng. Chem., **25**, 295 (1933).
 159. Ам. пат. 2066191; С. А., **31**, 1038 (1937).
 160. A. Sporzyński, C., **1936**, II, 1704.
 161. A. Schönberg, O. Schütz, Ber., **62**, 2322 (1929).
 162. W. Autenrith, Lieb. Ann., **254**, 222 (1889).
 163. S. Ruhe, H. E. Stapleton, J. Chem. Soc., **77**, 1179 (1900).
 164. Н. Вöhme, H. Bentler, Ber., **86**, 1464 (1956).
 165. J. F. Arends, T. Doornbos, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **75**, 481 (1956).
 166. Н. Вöhme, H. D. Lohmeyer, I. Wickop, Lieb. Ann., **587**, 51 (1954).
 167. E. Angeletti, F. Montanari, A. Negri, Gazz. chim. ital., **87**, 1086 (1957).
 168. N. Kharasch, S. J. Asson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1081 (1953).
 169. F. Montanari, Gazz. chim. ital., **86**, 406 (1956).
 170. R. C. Fuson, C. C. Price и другие, J. Org. chem., **1946**, 469.
 171. A. Brintzinger, H. Ellwanger, Ber., **87**, 300 (1954).
 172. K. R. Brower, I. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5787 (1951).
 173. H. Böhme, H. J. Gran, Lieb. Ann., **577**, 68 (1952).
 174. W. E. Lawson, T. P. Dawson, J. Am. Chem. Soc., **49**, 3119 (1927).
 175. E. Angeletti, F. Montanari, A. Negri, Gazz. chim. ital., **87**, 1115 (1957).
 176. В. И. Исагулянц, ДАН АрмССР, **1**, 13 (1944).
 177. F. Montanari, A. Negri, Boll. sci. Fas. chem. ind., Bologna, **14**, 68 (1956).
 178. D. S. Tarbell, M. A. McCall, J. Am. Chem. Soc., **74**, 48 (1952).
 179. D. S. Tarbell, W. E. Lovett, Там же, **78**, 2259 (1956).
 180. Е. Н. Карапова, Д. Ш. Мейланова, Г. Д. Гальперн, ДАН, **113**, 1280 (1957).
 181. Е. Н. Карапова, Д. Ш. Мейланова, Г. Д. Гальперн, Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, М. Изд. АН СССР, 1959, стр. 164.
 182. Д. С. Тарбелл, Органические реакции, М. Изд. АН СССР, сб. 2, 1957, стр. 7.
 183. J. C. Krantz и другие, С. А., **37**, 4799 (1943).
 184. C. D. Leake, Mei Iü Chen, C., **1931**, I, 2081.
 185. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, ЖОХ, **17**, 1129 (1947).
 186. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, ЖПХ, **26**, 1074 (1953).
 187. В. С. Абрамов, А. П. Пахомов, ЖОХ, **24**, 1198 (1954).
 188. Англ. пат. 630926; С. А., **44**, 4021 (1950).
 189. Ам. пат. 2533172; С. А., **45**, 367 (1951).
 190. Ам. пат. 2662919; С. А., **49**, 367 (1955).
 191. Л. Х. Фрейдлин, В. З. Шарф, ДАН, **124**, 849 (1959).
 192. Герм. пат. 209268; С., I, 1785 (1909).
 193. Франц. пат. 375167; С. А., **2**, 2600 (1908).
 194. Герм. пат. 210502; С., II, 78 (1909).
 195. Н. Сгомроп, Р. М. Тріффітт, J. Chem. Soc., 119, 1874 (1921).
 196. И. А. Шихнев, Н. В. Комаров, И. Асланов, Усп. химии, **27**, 1504 (1954).
 197. М. Ф. Шостаковский, М. Г. Зеленская, ЖПХ, **25**, 1221 (1952).
 198. E. Levas, M. Levas, C. r., **228**, 100 (1949).
 199. М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **20**, 608 (1950).
 200. М. Ф. Шостаковский, А. В. Калабина, А. Д. Даринев, ЖОХ, Сб. 2, 1297 (1953).
 201. М. Ф. Шостаковский, Б. М. Михайлов, Н. Н. Овчинникова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 1039.
 202. М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев, В. И. Беляев, А. Д. Матвеева, ДАН, **94**, 261 (1954).
 203. М. Ф. Шостаковский, М. Р. Кубибеков, ЖОХ, **28**, 578 (1958).
 204. А. А. Ваиш, G. F. Неппіон, J. Am. Chem. Soc., **60**, 569 (1938).
 205. H. W. Post, Там же, **55**, 4176 (1933).
 206. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, ЖОХ, **28**, 2344 (1958).
 207. Т. Темникова, С. Мюхюрдаи, ЖОХ, **24**, 1819 (1954).
 208. Г. А. Угольникова, ЖОХ, **27**, 343 (1957).
 209. Г. А. Угольникова, Вестник ЛГУ, **1957**, № 10, 106.
 210. Ch. R. Rix, J. F. Arends, Proc. koninkl. Nederl. Akad. Wetenschap., **56**, 372 (1953).
 211. L. Heslinga, J. F. Arends, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **76**, 982 (1957).
 212. F. Straus, H. G. Weber, Lieb. Ann., **498**, 101 (1932).
 213. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, ЖОХ, **28**, 2341 (1958).

214. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ЖОХ, **20**, 1326 (1950).
 215. G. E. Hall, I. Sirel, J. Am. Chem. Soc., **74**, 836 (1952).
 216. L. Godefroy, C. r., **102**, 869 (1886).
 217. J. Busch, Ber., **11**, 445 (1878).
 218. R. J. Hoaglin, D. H. Hirsh, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3468 (1949).
 219. Л. А. Яновская, Усп. химии, **28**, 948 (1959).
 220. O. Isler, H. Lindlar, M. Moutavon, R. Rüegg, P. Zeller, Helv. Chim. Acta, **39**, 249 (1956).
 221. Япон. пат. 4678, РЖХим., **1959**, 12753 II.
 222. O. Isler, M. Moutavon, R. Rüegg, P. Zeller, Lieb. Ann., **603**, 129 (1957).
 223. И. Н. Назаров, И. И. Назарова, И. В. Горгов, ДАН, **122**, 82 (1958).
 224. А. Ф. Платэ, Т. А. Меровиц, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 219.
 225. А. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Т. М. Ушакова, Там же, **1957**, 1245.
 226. В. С. Абрамов, Там же, **1945**, 330; **1944**, 60.
 227. В. С. Абрамов, Л. А. Шапшинская, ЖОХ, **22**, 1450 (1952).
 228. C. W. Smith, D. G. Norton, S. A. Ballard, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5267 (1951).
 229. R. L. Lougley, W. S. Emerson, Там же, **72**, 3079 (1950).
 230. Англ. пат. 378644, С, **1932**, II, 3183.
 231. C. E. Schildknecht, Vinyl and Related Polymer, London, **1952**, стр. 617.
 232. C. E. Schildknecht, Ind. Eng. Chem., **50**, 107 (1958).
 233. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, ЖОХ, **26**, 1679 (1956).
 234. W. Wislicenus, K. Schöllkopf, J. prakt. Chem., **95**, 297 (1917).
 235. Ам. пат. 2415878, С. А., **41**, 3810 (1947).
 236. L. Claisen, E. Haase, Ber., **33**, 3778 (1900).
 237. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, Изд. АН СССР, 1959, стр. 337.
 238. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 154.
 239. K. Alder, H. F. Rieckert, E. Windemuth, Ber., **71**, 2451 (1938).
 240. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Т. М. Ушакова, ДАН, **118**, 520 (1958).
 241. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. Т. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 1245.
 242. J. E. Arens, A. C. Herman, J. A. S. Weiland, Proc. koninkl. Ned. Akad. Wetenschap, **58**, 78 (1955).
 243. H. Böhme, H. Fischer, R. Frank, Lieb. Ann., **563**, 54 (1949).
 244. L. Bateman, F. W. Shipley, J. Chem. Soc., **1958**, 2888.
 245. N. Kharasch, S. J. Assony, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3390 (1955).
 246. F. Montanari, Gazz. chim. ital., **86**, 406 (1956).
 247. F. Montanari, Там же, **86**, 420 (1956).
 248. F. Montanari, Там же, **86**, 415 (1956).
 249. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 517.

Ин-т органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР