

НАСЫЩЕННЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ НЕФТИ И ИХ СИНТЕЗ

Ю. К. Юрьев и Э. Г. Розанцев

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	168
I. Синтетические методы получения насыщенных циклических сульфидов	169
1. Действие сульфидов щелочных металлов на δ - и ϵ -дигалогениды	169
2. Каталитическое превращение γ - и δ -оксидов в насыщенные циклические сульфиды	174
3. Восстановление и каталитическое гидрирование тиофенов	177
4. Восстановление сульфонов	178
5. Интрамолекулярная циклизация	179
6. Восстановление карбонильных производных циклических сульфидов	181
7. Другие методы	182
II. Спектры сульфидов ряда тиофана и пентаметиленсульфида	187
1. УФ-спектры	187
2. Спектры комбинационного рассеяния	188
3. ИК-спектры	189

ВВЕДЕНИЕ

Высокое содержание серы в нефти характерно для многих месторождений. Так, калифорнийская нефть (месторождение Санта Мария Вэли) содержит 4,5% общей серы, венесуэльская (Боскан) — 4,8%¹, иракская — до 7,8%². В нефтях СССР высокое содержание серы наблюдается в месторождениях Башкирской и Татарской АССР, Куйбышевской области и особенно Южного Узбекистана, где, например, учкизыльская нефть содержит 6,3% общей серы³. Эта сера в основном входит в состав сераорганических соединений — главным образом циклических и алифатических сульфидов.

Со времени Мэбери, впервые выделившего из североамериканской нефти насыщенные циклические сульфиды общей формулы $C_nH_{2n}S$ ^{4,5}, последние были обнаружены во всех сернистых нефтях, например, тиофан был найден в нефтях Ирана^{6,7}, Турции⁸, США⁹, Мексики¹⁰⁻¹³ и СССР^{3,14,15}. Благодаря применению солей ртути^{16,17,18}, двуокиси серы, окиси алюминия¹⁹, силикагеля²⁰⁻²² и фтористоводородной кислоты²³ наряду с методами спектрометрии, термодиффузии и точной ректификации стало возможным выделение из нефти и идентификация многих гомологов тиофана и пентаметиленсульфида.

Физические свойства всех циклических сераорганических соединений, обнаруженных в нефти до 1951 г., приведены Харту²⁴. Было отмечено, что установление строения насыщенных циклических сульфидов, выделенных из нефти, наталкивается на большие трудности из-за отсутствия синтетических модельных соединений²⁵.

Из иранской нефти выделены и идентифицированы тиофан, 2-метил- и 3-метилтиофан, 2-этилтиофан, 2,3-диметил- и 2,4-диметилтиофан, 2,3,4-триметил- и 2,3,5-триметилтиофан, пентаметиленсульфид, 2-метил-, 3-метил- и 4-метилпентаметиленсульфид^{7,26}, а также тиаадамантан²⁷, из нефти Кувейта — пентаметиленсульфид и 3-бутилпентаметиленсульфид²⁸. Точно установлена структура следующих девяти насыщенных циклических сульфидов, выделенных из нефти США (месторождение

Уассон): тиофана, 2-метил- и 3-метилтиофанов, пентаметиленсульфида, *цис*- и *транс*-2, 5-диметилтиофанов, 2-метил-, 3-метил- и 4-метилпентаметиленсульфидов⁹. В СССР из нефти Южного Узбекистана был выделен 2-метилтиофан³, из нефти Ишимбаевского месторождения — 2,5-диметилтиофан²⁹, из нефти Туймазинского месторождения — 3-бутилтиофан³⁰.

Таким образом, насыщенные циклические сульфиды являются составной частью всех сернистых нефтей. Поскольку в СССР уже к 1955 г. более половины всей добываемой в стране составляли сернистые нефти Урало-Волжского нефтеносного района³¹, то сераорганические соединения этого типа следует изучать столь же глубоко, как и углеводороды. Работы в этом направлении должны послужить основой для наиболее рационального и эффективного использования предоставляемых природой готовых сераорганических соединений в сельском хозяйстве и промышленности³²⁻³⁷.

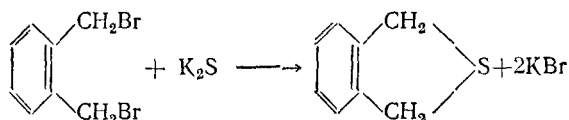
1. СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

В отечественной и в зарубежной литературе для обозначения тетрагидротиофенов наибольшее распространение приобрело название «тиофаны», поэтому мы будем большей частью применять к ним это последнее название.

Из существующих методов синтеза насыщенных циклических сульфидов наиболее общими следует признать следующие.

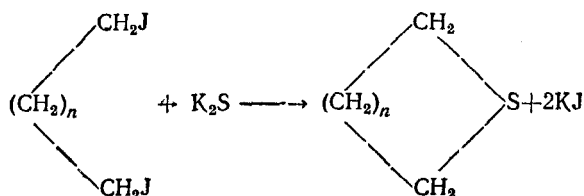
1. Действие сульфидов щелочных металлов на δ - и ε -дигалогениды

В 1884 г. Лезер³⁸ и немного позднее Хьельт³⁹ действием сернистого калия на *о*-оксидиленидбромид получили 3,4-бензотиофан:



При использовании сернистого натрия это вещество было получено затем Брауном, Байером и Кайзером⁴⁰.

Первый синтез самого тиофана и пентаметиленсульфида был осуществлен лишь в 1910 г. При взаимодействии спиртовых растворов 1,4-дийодбутана и 1,5-дийодпентана с сернистым калием Браун и Трюмплер получили с высоким выходом тиофан и, соответственно, пентаметиленсульфид⁴¹:

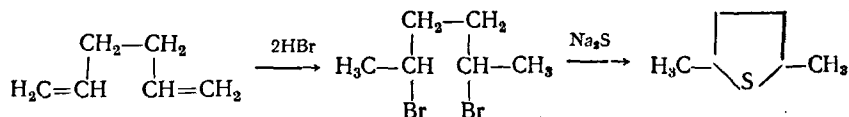


где $n=2,3$.

Аналогичным путем был получен 2-метилтиофан⁴².

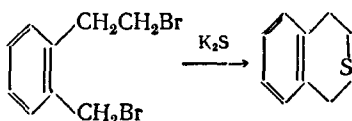
В 1916 г. Гришкевич-Трохимовский подробно изучил реакции α,ω -дигалогидных соединений с сульфидом натрия в водно-спиртовых раство-

рах. Этим способом он получил большое число насыщенных циклических сульфидов в том числе несколько гомологов тиафана и пентаметиленсульфида⁴³. В синтезе 2,5-диметилтиофана этот автор исходил из мезо-2,5-дибромгексана, который, в свою очередь, был получен присоединением бромистого водорода к диаллилу⁴⁴.

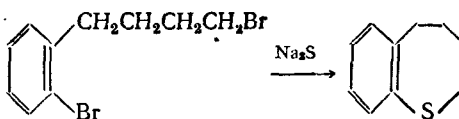


При таком способе получения 2,5-дибромгексана наряду с кристаллическим дибромидом получается жидкий изомер, причем Вислиценус еще в 1901 г. показал, что твердый дибромид является мезоформой, а жидкий — рацематом⁴⁵.

Браун и Цобель при действии сульфида калия на соответствующий дибромид получили 3,4-бензопентаметиленсульфид⁴⁶:



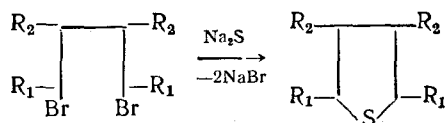
Аналогичным путем Браун, Байер и Кайзер получили 2,3-бензогексаметиленсульфид (гомотиохроман) с 40% выходом из 2(δ-бромбутил)-бромбензола⁴⁰:



В 1930 г. положено начало интенсивному изучению возможностей очистки нефтяных фракций от сульфидов, тиафанов и пентаметиленсульфида²⁰. К этому времени относятся работы Боста и Конна по исследованию свойств органических сульфидов, в том числе тиафана и пентаметиленсульфида. На примере этих соединений были отработаны методики получения сульфонов, двойных соединений с сулемой и йодной ртутью, а также галоидоводородных солей метилтетра- и метилпентаметиленсульфония. Сами методики синтеза циклических сульфидов были значительно улучшены⁴⁷⁻⁴⁹.

В 1938 г. Мюллер с сотрудниками при действии сульфида натрия на α,ω-дигалондные соединения получили ряд макроциклических сульфидов общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{S}$ ($n=12-14$)^{50, 51}, а позднее гекса-, окта- и нонаметиленсульфиды⁵¹.

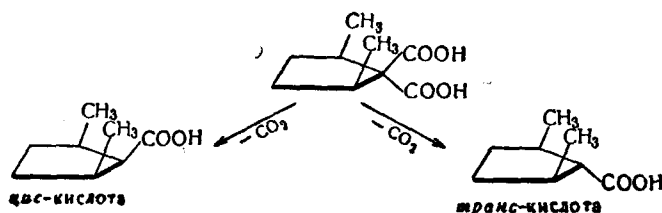
Марвел и Вильямс с целью получения новых циклических сульфидов осуществили сложным путем синтез 3,4- и 2,5-дипропилтиофана с выходами соответственно 77,5 и 77%⁵²:



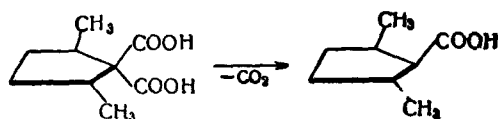
где $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{C}_3\text{H}_7$; $\text{R}_1=\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{R}_2=\text{H}$.

В 1951 г. Уайтхед, Ден и Фидлер опубликовали интересную работу по синтезу гомологов тиофана и пентаметиленсульфида действием сульфида натрия на 1,4- и 1,5-дибромиды. Наряду с уже известными ранее тиофаном, 2-метил- и 3-метилтиофаном, пентаметиленсульфидом и 2-метилпентаметиленсульфидом были впервые получены 3-метил- и 4-метилпентаметиленсульфид, а также *цис*- и *транс*-2,5-диметилтиофан⁵³.

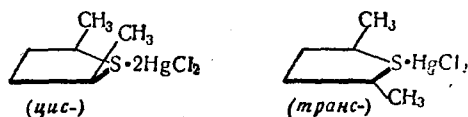
Выше отмечалось, что твердый 2,5-дибромгексан является мезоформой, а жидкий рацематом⁴⁵. Конденсацией мезо-2,5-дибромгексана с динатриймалоновым эфиром и последующим омылением продукта реакции получается *цис*-2,5-диметилциклопентан-1,1-дикарбоновая кислота: при декарбоксилировании ее были получены две кислоты с различающимися температурами плавления, что доказывало *цис*-конфигурацию исходной кислоты:



Конденсация рацемического 2,5-дибромгексана с динатриймалоновым эфиром дает *транс*-2,5-диметилциклопентан-1,1-дикарбоновую кислоту, из которой при декарбоксилировании получается лишь одна кислота, а именно *транс*-2,5-диметилциклопентанкарбоновая кислота:



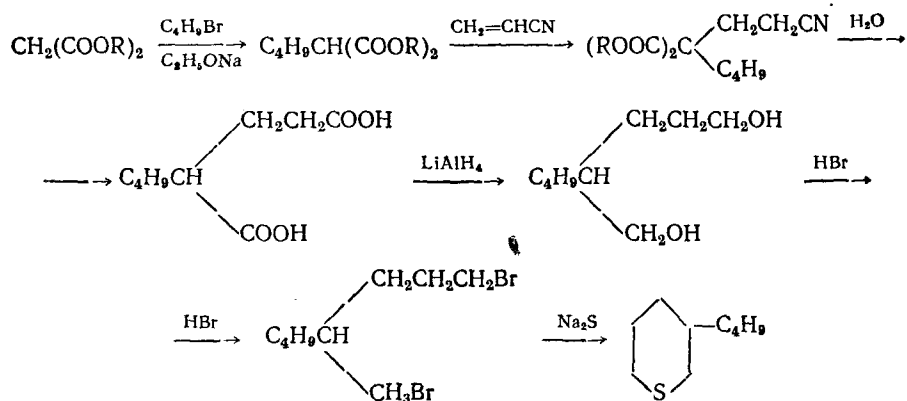
Эти данные позволяют сделать заключение, что 2,5-диметилтиофан, полученный действием сульфида натрия на мезо-2,5-дибромгексан является *цис*-формой, тогда как 2,5-диметилтиофан, полученный из рацемата 2,5-дибромгексана обладает *транс*-конфигурацией. Первый из них образует «меркурхлоридный комплекс» с двумя молекулами хлорной ртути (т. пл. 180°), тогда как второй — лишь с одной молекулой (т. пл. 110—111°)



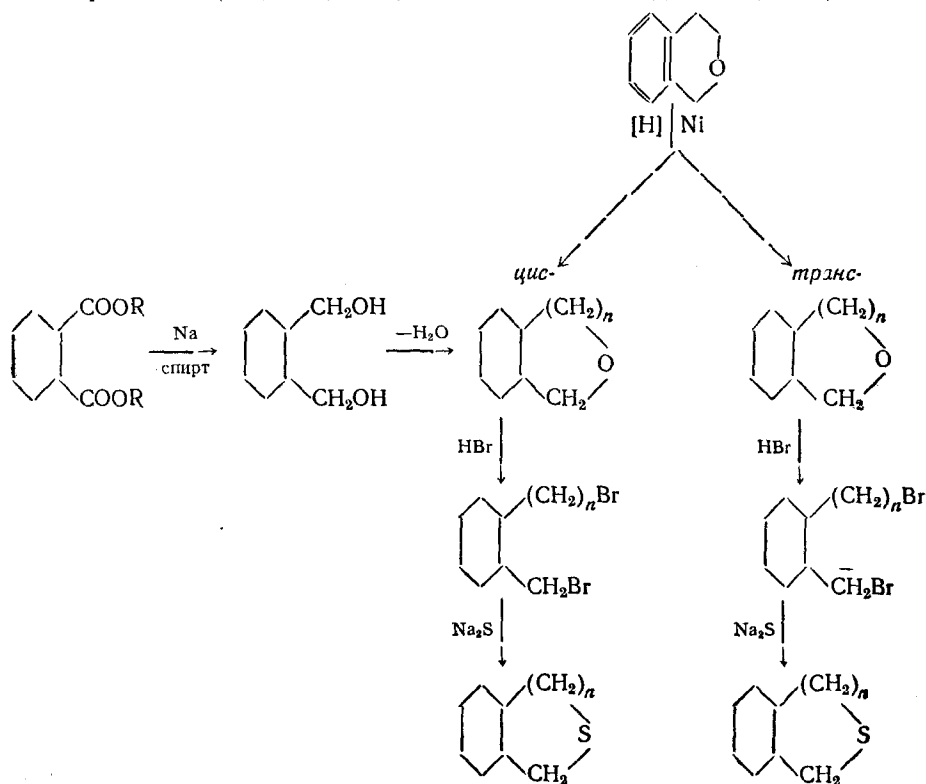
В связи с этим отметим, что «меркурхлоридный комплекс» 2,5-диметилтиофана (т. пл. 109—110°), полученный ранее Гришкевич-Трохимовским из мезо-2,5-дибромгексана⁴³, по температуре плавления соответствовал не *цис*-, а *транс*-2,5-диметилтиофану. По-видимому, состав и, следовательно, температуры плавления, «меркурхлоридных комплексов» находятся в зависимости от способов их получения.

Оболенцев и Дронов⁵⁴ аналогичным путем из 4,7-дибромдекана и сернистого натрия получили *цис*- и *транс*-изомеры 2,5-дипропилтиофана⁵².

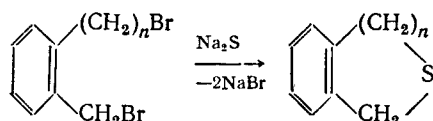
Эммот осуществил синтез 3-бутилпентаметиленсульфида (выход 22%) по следующей схеме²⁸:



В 1954 г. появилось несколько работ, посвященных синтезу разнообразных бициклических сульфидов, подобных по типу обнаруженным в нефти. Так, Бирч, Ден и Уайтхед следующим рядом реакций получили 2-тиагидринданы (*цис*- и *транс*-) и 2-тиадекалины (*цис*- и *транс*-)⁵⁵



Авторы разделяли стереоизомерные формы циклических окисей путем ректификации. При последующем превращении их в дибромиды, конфигурация последних каждый раз точно устанавливалась по методу Вислиценуса⁴⁵. Выходы бициклических сульфидов при таком способе получения высокие: *цис*-2-тиагидриндан был получен с выходом 75%, *транс*-изомер — с выходом 91%; *цис*- и *транс*-тиадекалины были получены с выходами 83,5% и 86,5% соответственно. Эти же авторы получили 2-тиаиндан и 2-тиатетралин с выходами 67% и, соответственно, 59%⁵⁶.



где $n = 1, 2$.

В 1955 г. Американский нефтяной институт, Национальное бюро стандартов и Горное бюро США приготовили в соответствии с планом 48А * 25 сернистых соединений высокой степени чистоты и в том числе триметиленсульфид, тиофан и пентаметиленсульфид.

В этом же году по решению VII национального химического конгресса Италии были начаты работы по синтезу разнообразных циклических сульфидов с целью их всестороннего изучения. В связи с этим Онеста и Феррети действием сульфида натрия на соответствующие дибромиды получили ряд 2-алкилтиофанов (алкил- C_3H_7 , C_4H_9 , $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$)⁵⁷.

Интересно отметить, что температуры плавления «комплексных соединений с хлорной ртутью», приводимые итальянскими авторами⁵⁷ не совпадают с аналогичными температурами плавления, приведенными ранее в литературе Юрьевым и Грагеровым⁵⁸ (табл. 1).

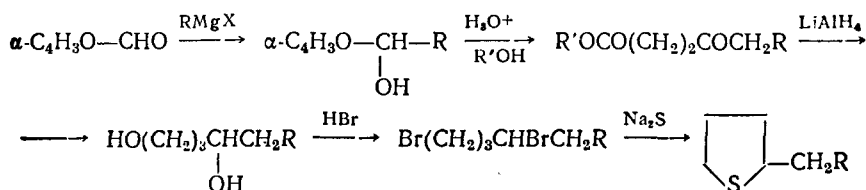
ТАБЛИЦА 1

«Меркурхлоридный комплекс»	Т. пл., °C	Ссылки на литературу
2-Пропилтиофана	132—133	57
2-Пропилтиофана	51—52	58
2-Бутилтиофана	111—113	57
2-Бутилтиофана	39,5—41	58

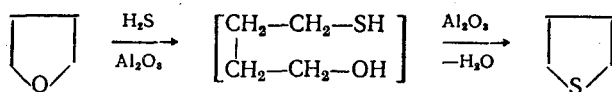
Неудовлетворительность объяснения расхождения в температурах плавления «меркурхлоридных комплексов»⁵⁹ вызвала появление специального исследования, которое показало, что состав двойных соединений моноалкилтиофанов с хлорной ртутью, а следовательно и температуры плавления последних зависят от способа получения комплекса⁶⁰. Аналогичный пример расхождения температур плавления «меркурхлоридных комплексов» мы уже рассматривали при обсуждении работы Уайтхеда с сотрудниками⁵³.

В 1958 г. Оболенцев, Бухаров, Позднякова, Алалыкина, Бакало и Потоцкая получили ряд сульфидов и в том числе насыщенные циклические сульфиды — 2-амилтиофан, пентаметиленсульфид и гексаметиленсульфид — действием сульфида натрия на соответствующие дигалогениды⁶¹.

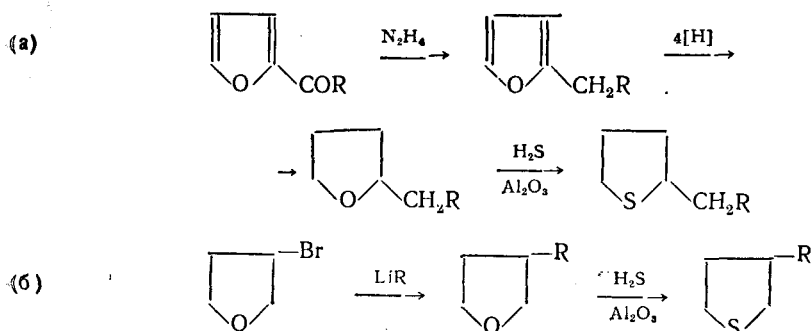
Позднее Оболенцев и Бухаров сообщили о синтезе десяти 2-алкил- и 2-аралкилтиофанов на основе фурурола⁶²:



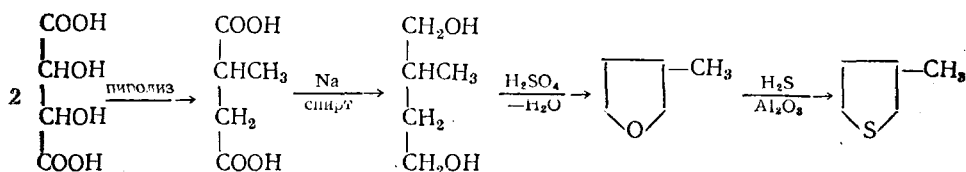
* В 1948 г. в Американском нефтяном институте возникли две темы 48 А и 48 Б, вызванные наличием в нефтях различных сераорганических соединений и широким развитием переработки высокосернистых нефтей. Работы по теме 48 А (синтез, очистка, свойства сернистых соединений нефти) проводятся на двух станциях Горного бюро — нефтяной и сланцевой экспериментальной станции в Ларамии (Вайоминг) и на нефтяной экспериментальной станции в Бартлесвилле (Оклахома). Группа в Ларамии занимается синтезом, очисткой и изучением свойств, в ее задачу входит синтез по 1,5 эталонов высокой степени чистоты (99,9 мол.%) и определение физических и термодинамических свойств, а также спектроскопических характеристик.



В дальнейшем эта реакция была распространена и на другие гомологи фуранидина^{58, 71-73}. Так, в 1949 г. Юрьев и Грагеров получили ряд 2-алкил- и 3-алкилтиофанов по следующим схемам^{58, 73}.

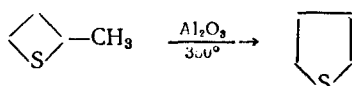


Таким путем Юрьев и Грагеров получили 2-этил-, 2-пропил- и 2-бутилтиофан, а также 3-метил-, 3-пропил- и 3-бутилтиофан. 3-Метилтиофан был получен следующим рядом реакций:



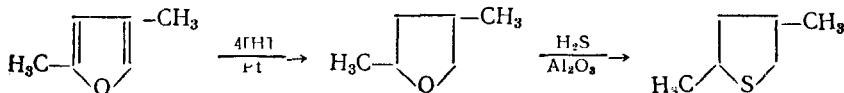
Изучая взаимные каталитические превращения фуранидина, тиофана и пирролидина, Юрьев и Бугоркова получили тиофан действием сероводорода на пирролидин с выходом 33,5%⁷⁴.

Юрьев, Дятловицкая и Леви осуществили интересный синтез тиофана путем контактной изомеризации 2-метилтриметиленсульфида при 350° в присутствии окиси алюминия⁷⁵:



При проведении фуранидона-3 над окисью алюминия при 350° в токе сероводорода Юрьев, Коробицына и Савина вместо ожидаемого тиофана-3 получили тиофан⁷⁶.

Юрьев, Кондратьева и Карташевский описали каталитический синтез 2,4-диметилтиофана из 2,4-диметилфуранидина с выходом 58%⁷⁷:



В то время как 3,3-диметилтиофан был получен Юрьевым, Кондратьевой и Садовой с выходом 73%⁷⁸, выход 2,2-диметилтиофана, по данным Юрьева, Кондратьевой и Акишина, составил всего 27%⁷⁹. Выход 2,5-диэтилтиофана, полученного Юрьевым, Кондратьевой, Акишиным и Дербеневой не превышал 12%⁸⁰. Эти результаты объясняются постепенным возрастанием стерического фактора в области гетероато-

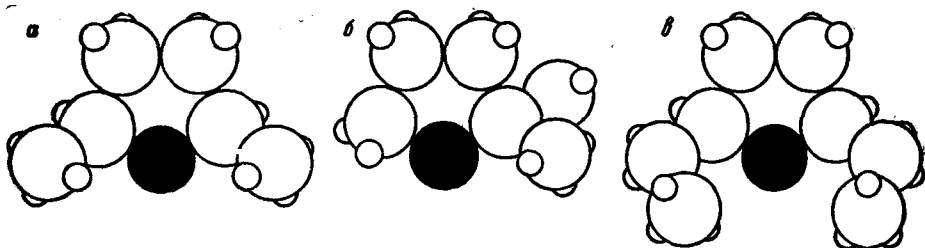
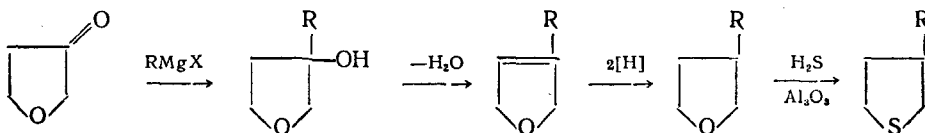


Рис. 1. *a* — 2,5-диметилтиофен (выход 68%); *b* — 2,2-диметилтиофен (выход 27%); *c* — диэтилтиофен (выход 12%)

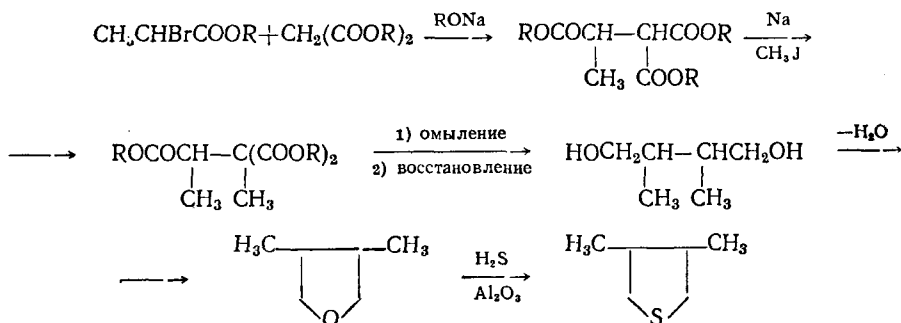
ма, возникающего при введении алкильных групп в фуранидиновый цикл (см. рис. 1).

В 1954 г. Юрьев, Лукина и сотрудники разработали общий метод синтеза 3-алкил-, а также 3-арилтиофанов на основе фуранидона-3, включающий следующий ряд реакций:



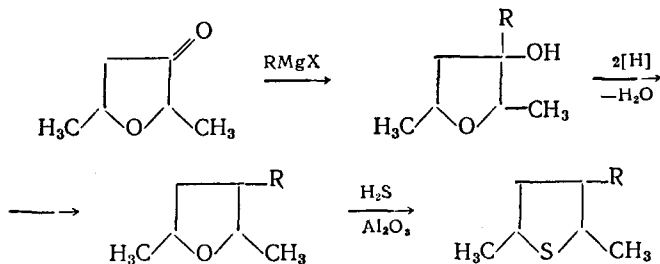
По этому методу авторы получили с выходами 64 и 58% соответственно 3-амил- и 3-фенилтиофан⁸¹, а позднее также 3-изоамил, 3-гексил- и 3-*p*-толилтиофан с выходами 60, 57 и 51%⁸².

Юрьев и Кондратьева осуществили синтез 3,4-диметилтиофана:



Выход 3,4-диметилтиофана составлял 71%, считая на 3,4-диметилфуранидин⁸³.

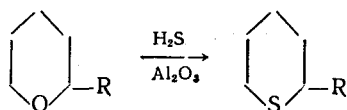
Позднее Юрьев, Розанцев и Годовикова предложили новый общий метод синтеза труднодоступных 2,3,5-замещенных тиофанов⁸⁴ действием сероводорода на 2,3,5-замещенные фуранидины⁸⁵, получаемые по схеме:



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

В другой работе Юрьев, Розанцев и Грибов описали синтез еще четырех гомологов 2,5-диметил-3-алкилтиофана (алкил = C_4H_9 , $i-C_4H_9$, C_5H_{11} , $i-C_5H_{11}$), полученных по тому же методу ⁸⁶.

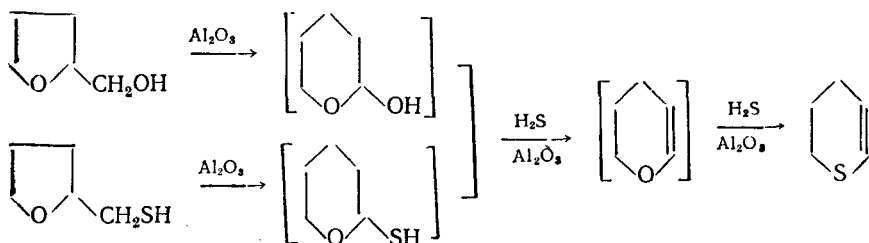
Синтез шестичленных насыщенных сульфидов — гомологов пентаметиленсульфида был осуществлен по аналогичному методу еще в 1939 г. Юрьевым, Первой и Сазоновой ⁸⁷. Позднее этим же методом Юрьев и Ревенко получили 2-алкилпентаметиленсульфиды ⁸⁸:



где $R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, i-C_3H_7, C_4H_9, i-C_4H_9$.

Наибольшую трудность представляли синтезы ненасыщенных циклических сульфидов с определенным положением двойной связи в цикле. Первый синтез Δ^2 -дигидротиопирана был осуществлен Юрьевым, Дубровиной и Трегубовым действием сероводорода на Δ^2 -дигидропиран при 300° в присутствии окиси алюминия ⁸⁹.

Юрьев и Вендельштейн получили Δ^2 -дигидротиопиран каталитическим превращением тетрагидрофурилового спирта под действием сероводорода при 300° (выход 27%) и при проведении тетрагидрофурфурилмеркаптана над окисью алюминия при 300° (выход 22%) ⁹⁰:



Интересно отметить, что в превращении тетрагидрофурилового спирта при 450° наряду с Δ^2 -дигидротиопираном получается смесь тиопирана и тетрагидротиопирана ⁹¹.

3. Восстановление и каталитическое гидрирование тиофенов

Поскольку многие гомологи тиофена не только известны, но и сравнительно доступны, то делались попытки гидрирования их в соответствующие тиофаны, однако вначале попытки такого рода оказались мало успешными ⁹²⁻⁹⁵.

В 1925 г. Фрике и Шпилькер показали, что при восстановлении бензотиофена натрием в кипящем спирте получается 2,3-бензотиофан с выходом 17% ⁹⁶⁻⁹⁷.

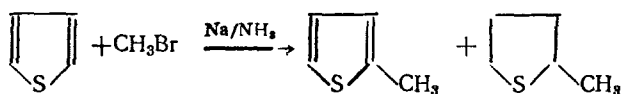
Мозинго с сотрудниками удалось осуществить гидрирование тиофена и ряда его производных под небольшим давлением водорода в присутствии палладиевых катализаторов; выход тиофана достигал 71% ⁹⁸⁻⁹⁹.

Позднее Уэндер, Левин и Орчин ^{100, 101} провели гидрирование гомологов тиофена в присутствии карбонила кобальта при 185° при повышенном давлении водорода, причем выходы тиофана, 2-метилтиофана, 2-этилтиофана и 2,5-диметилтиофана составляли, соответственно, 66, 77, 82 и 22%.

При попытке восстановить тиофен, 3-метилтиофен и 2,5-диметилтиофен водородом в момент выделения — натрием в жидком аммиаке —

Бирч и Мак Аллан получили смесь гомологов дигидро- и тетрагидро-тиофена¹⁰².

Циммершайд и Арнольд отмечали восстановление тиофенового цикла как побочный процесс при алкилировании тиофена в жидком аммиаке: при действии бромистого метила на металлизированный тиофен в жидком аммиаке наряду с 2-метилтиофеном был получен 2-метилтиофан с выходом 29%¹⁰³.

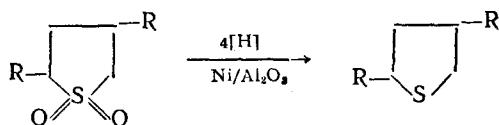


Гидрированием тиофена, 2-изобутил- и 2-изооктилтиофена с использованием в качестве катализаторов сульфидов никеля молибдена и вольфрама были получены тиофан, 2-изобутил- и 2-изооктилтиофан с выходами 59, 22,2 и 35% соответственно¹⁰⁴.

Бэйтеман и Шипли, применяя палладий на угле и палладий на сульфате бария, довольно успешно гидрировали гомологи дигидротиофена и дигидротиопирана¹⁰⁵.

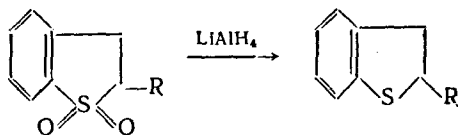
4. Восстановление сульфонов

В 1949 г. Мур и Тримбл осуществили каталитическое восстановление сульфонов тиофана и 2,4-диметилтиофана в присутствии никеля на окиси алюминия и получили соответственно тиофан и 2,4-диметилтиофан¹⁰⁶:



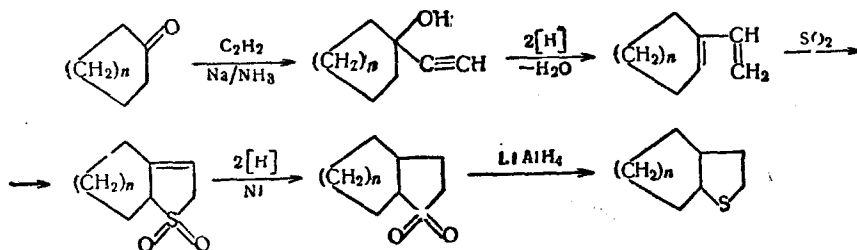
где R = H, CH₃.

Бордвелл и Мак Келлин¹⁰⁷ при восстановлении соответствующих сульфонов¹⁰⁸ алюмогидридом лития получили бензотиофан и 2-метилбензотиофан:



где R = H, CH₃.

Позднее Бирч, Ден, Хантер и Уайтхед описали синтез *цис*-2-тиабицикло [0,3,3] октана и 1-тиагидриндана (*цис*- и *транс*-) по следующей схеме¹⁰⁹:



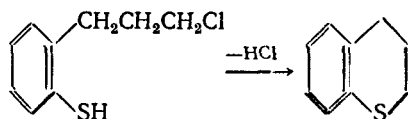
где n = 1,2.

Эти же авторы получили *цис*- и *транс*-3-тиабицикло [0,3,3]-октаны. Попытка синтезировать *транс*-2-тиабицикло [0,3,3]-октан¹¹⁰ путем изме-

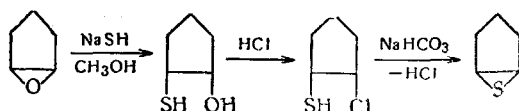
ризации соответствующего *цис*-сульфона¹¹¹ оказалась безуспешной, хотя этот метод был вполне удовлетворителен при получении *транс*-1-тиагидринана.

5. Интрамолекулярная циклизация

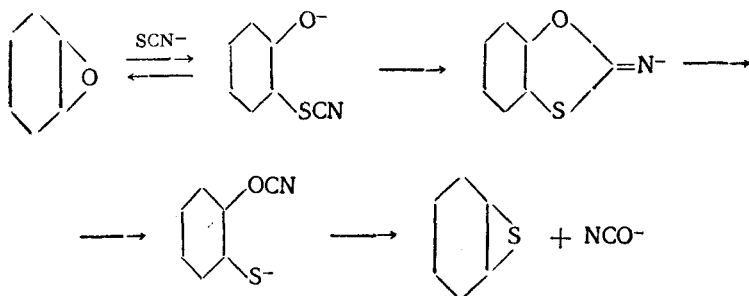
В 1910 г. Браун осуществил интрамолекулярную конденсацию 2-(γ -хлорпропил)-тиофенола⁴² и получил 2,3-бензотетрагидротиопиран:



Применяя аналогичный способ, Тамелен¹¹², исходя из окиси циклогексена и окиси цикlopентена, получил циклогексенсульфид (73%) и, соответственно, цикlopентенсульфид (75%):

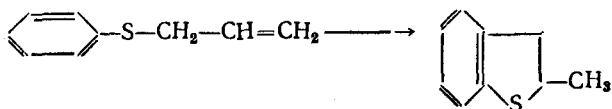


Кульвенор, Дэвис и Паусакер¹¹³ при действии на окись циклогексена роданистого калия или аммония в щелочной среде также получили циклогексенсульфид (60%). По тому же методу Снайдер, Стиварт и Циглер получили несколько гомологов этиленсульфида и в том числе циклогексенсульфид; авторы предложили следующий механизм этой реакции¹¹⁴:

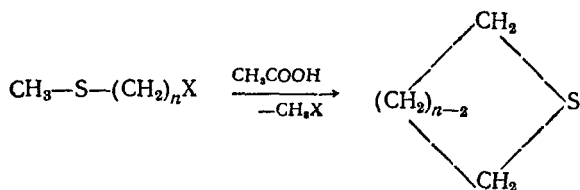


В литературе известно большое число гомологов этиленсульфида¹¹⁵⁻¹²⁰, однако, до настоящего времени в нефти они найдены не были. Тем не менее, они могут представлять известный интерес при изучении, например, спектральных особенностей циклических сульфидов или при расчете разнообразных физико-химических и термодинамических величин. То же замечание можно высказать и по поводу гомологов триметиленсульфида^{121, 122}.

Хурд и Грингард сообщили, что они выделили 2-метилбензотиофан из продуктов термической обработки фенилаллилсульфида¹²³:



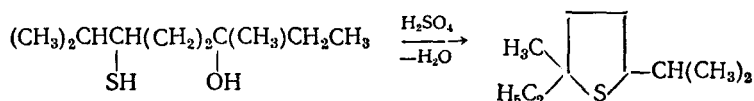
Беннет и Джаджен предложили метод получения макроциклических сульфидов путем отщепления галоидного метила от ω -галоидалкилметилсульфидов, например, нагреванием последних с уксусной кислотой или с йодистым натрием:



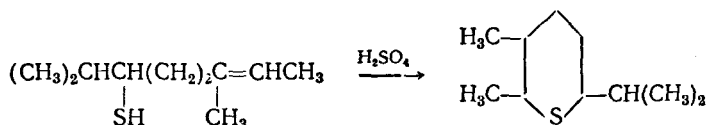
Авторы получили таким путем циклические сульфиды с 14, 16 и 18 метиленовыми звеньями ¹²⁴.

В 1951 г. группа американских исследователей сообщила о возможности получения сульфидов присоединением сероводорода к олефинам в присутствии бромистого алюминия или серной кислоты и последующего присоединения образовавшегося меркаптана к другой молекуле олефина ⁵⁹.

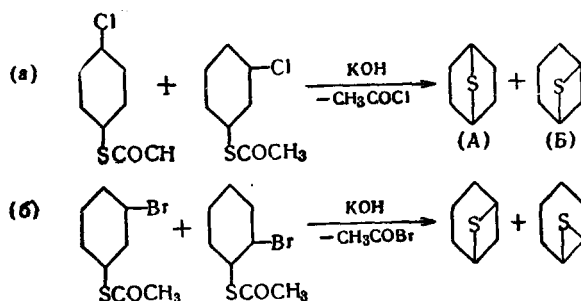
Бэйтеман и Глейцбрук применили эту реакцию для синтеза многих тиациклоалкенов, используя в качестве исходных соединений соответствующие меркаптокетоны ^{125, 126}. В дальнейшем Глейцбрук и Сейвиль распространили этот метод на 1,4-меркаптооксисоединения и синтезировали 2-метил-2-этил-5-изопропилтиофан ¹²⁷:



Бэйтеман, Глейцбрук и Мур показали, что интрамолекулярное присоединение тиольной группы к двойной связи также приводит к насыщенным циклическим сульфидам и получили по этому методу 2,3-диметил-6-изопропилпентаметиленсульфид ¹²⁸:

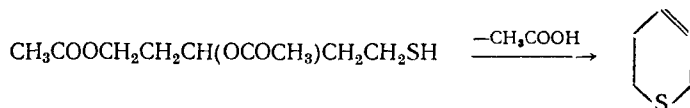


Метод интрамолекулярной конденсации применили в 1958 г. Бирч, Ден и Хантер при синтезе 7-тиабицикло [1,2,2] гептана (А) и 6-тиабицикло [1,1,3] гептана (Б):



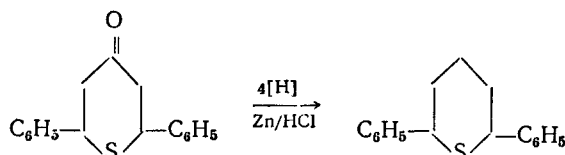
Получаемые смеси бициклических сульфидов разделялись путем азеотропной дистилляции и хроматографирования; побочно образовавшийся циклогексенсульфид [схема (б)] был идентифицирован спектроскопически ¹²⁹.

Ольсен и Рутланд предложили метод синтеза Δ^3 -дигидротиопиранов интрамолекулярной конденсацией 1,3-диацетокси-5-меркаптопентана с отщеплением уксусной кислоты: Δ^3 -дигидротиопиран был получен с выходом 37% ¹³⁰:

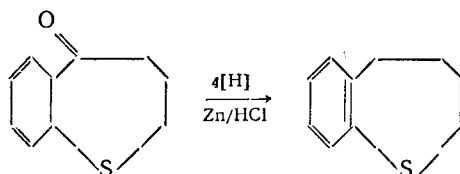


6. Восстановление карбонильных производных циклических сульфидов

Возможность синтеза циклических сульфидов из тиопирона и тетрагидротиопиранона-4 давно привлекала внимание исследователей ¹³¹⁻¹³⁸. Арндт и Шаудер восстановили 2,6-дифенилтетрагидротиопиранон-4 цинком в соляной кислоте в 2,6-дифенилтетрагидротиопиран ¹³⁵ с выходом 40%:

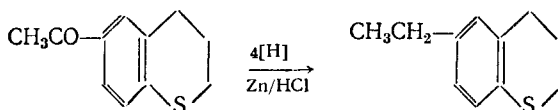


Каньян и Делюзарш ¹³⁷, а затем Трус и Милионис ¹⁰⁸ восстановлением 2,3-бензотиациклогептана-4 получили 2,3-бензотиациклогептан (гомотиохроман):

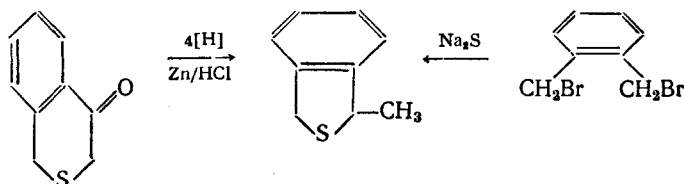


Крольфайфер, Шульце, Шлюмбом и Зоммермейер получили тиа-тетралин (тиохроман), а также 6-метилтиатетралин и 6,8-диметилтиатетралин ^{138, 139}.

6-Этилтиатетралин получили Каньян и Делюзарш восстановлением 6-ацетилтиатетралина по методу Клеменсена ¹⁴⁰:

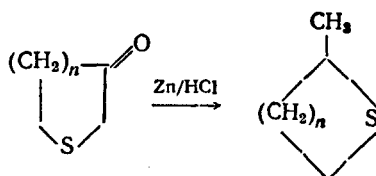


Браун и Вайсбах при попытке восстановить 3,4-бензотиопиранон-5 в условиях реакции Клеменсена получили 2-метил-3,4-бензотиофан, структура которого была подтверждена встречным синтезом ¹⁴¹:



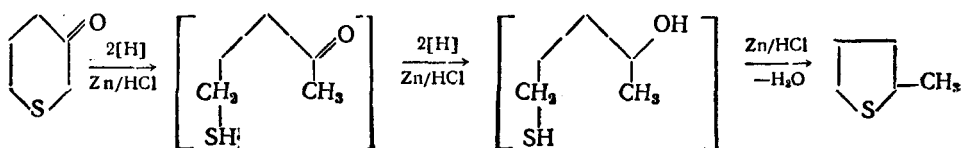
Интересно, что восстановление 3,4-бензотиопиранола-5 в этих же условиях привело к 3,4-бензотетрагидротиопирану, описанному ранее Брауном и Цобелем ⁴⁶.

Позднее Леонард и Фиджерес при восстановлении тетрагидротиопиранона-3 и тиациклогептанона-3 наблюдали такое же anomальное течение реакций, приводившее к 2-метилтиофану и, соответственно, 2-метилпентаметиленсульфиду¹⁴²:

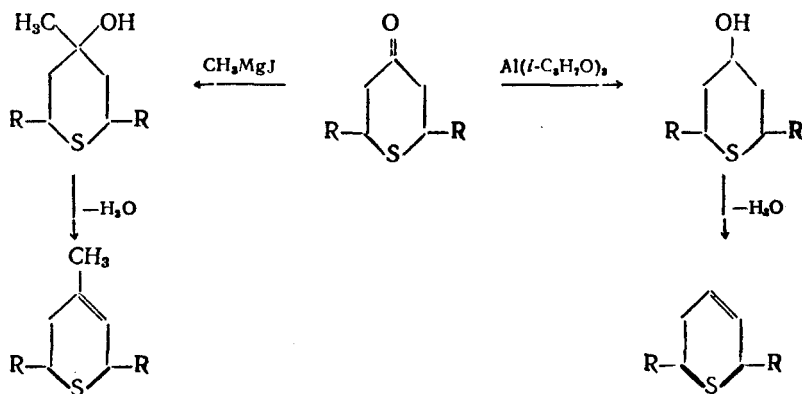


где $n=2,3$.

По-видимому, эта реакция протекает через стадию образования метил-ω-меркаптоалкилкетона, восстанавливающегося далее до соответствующего оксимеркаптана, который, отщепляя воду, дает циклический сульфид с меньшим на единицу числом звеньев в цикле^{143, 144}:



Нэйлор, используя тетрагидротиопиранон-4 и его гомологи, получил Δ³-дигидротиопиран и его гомологи⁹¹:

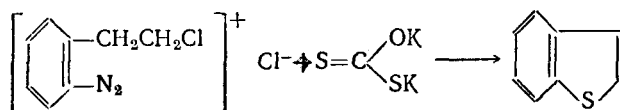


где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$.

Аналогично были получены 2,2,6,6-тетраметил- и 2,2,4,6,6-пентаметил-Δ³-дигидротиопирины.

7. Другие методы

Браун, Байер и Кайзер⁴⁰, а также Чаленджер и Клафем¹⁴⁵ описали получение 2,3-бензотиофана действием ксантогената калия на диазотированный 2-(β-хлорэтил)-анилин:



Это же соединение было получено аналогично Беннетом и Хейфецом при введении в реакцию диазотированного 2-(β-оксиэтил)-анилина¹⁴⁶.

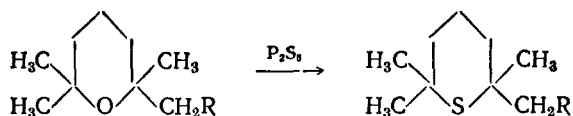
В 1947 г. Фэрмер и Шипли обнаружили, что при нагревании диеновых углеводородов с элементарной серой при 140° образовывались го-

мологи тиофана и пентаметиленсульфида: 2,2-диметил-5-изобутил- и 2,3-диметил-5-изобутилтиофан, 2,2,6,6-тетраметилпентаметиленсульфид, 2,2,6-триметил-6-этилпентаметиленсульфид и 2,3-диметил-6-изопропилпентаметиленсульфид. Кроме насыщенных циклических сульфидов в продуктах реакции были обнаружены ненасыщенные циклические сульфиды.

Образование циклических сульфидов авторы объясняли присоединением молекулы сероводорода по двойным связям диеновых углеводов¹⁴⁷. Строение этих соединений устанавливалось путем сравнения их спектров поглощения в инфракрасной области со спектрами синтетических модельных соединений¹⁴⁸. Трудности идентификации усугублялись тем, что некоторые из получающихся соединений содержали третичный атом углерода, связанный с серой, что не позволяло получать их твердые производные с хлорной ртутью¹⁴⁹.

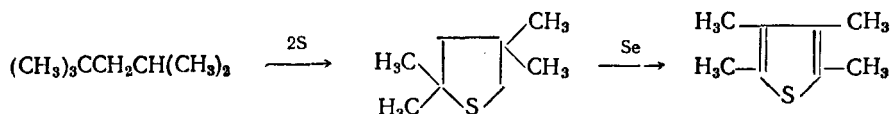
В том же году Нэйлор, присоединяя сероводород к гераниолу, дигидромирцену и 2,6-диметилоктадиену-2,6¹⁵⁰, синтезировал 2,2,6,6-тетраметил-2,2,6-триметил-6-этил- и 2,3-диметил-6-изопропилпентаметиленсульфид.

Нэйлор получил также 2,2,6,6-тетраметил и 2,2,6-триметил-6-этилпентаметиленсульфид действием пентасернистого фосфора на гомологи тетрагидропирана¹⁵¹:

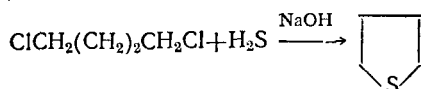


где R=H, CH₃.

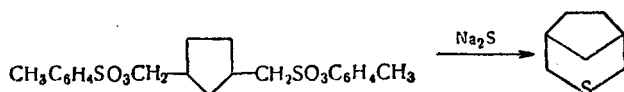
Фридман сообщил об интересном синтезе 2,2,4,4-тетраметилтиофана, осуществляемом простым кипячением 2,2,4-триметилпентана с серой, при дегидрировании полученного соединения селеном происходила изомеризация с образованием тетраметилтиофена¹⁵²:



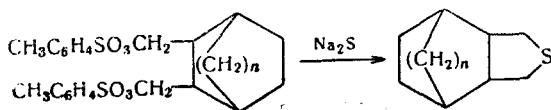
Удобным с препаративной точки зрения представляется синтез тиофана из 1,4-дихлорбутана и сероводорода в спиртовом растворе щелочи (выход 70%)¹⁵³:



Бирч и Ден вместо α,ω-дигалогенида в синтезе 6-тиабицикло [1, 2, 3] октана (цис-изомер) использовали *p*-толуолсульфонат циклопентандиола-1,3 и сернистый натрий: выход сульфида был 77%¹⁵⁴:

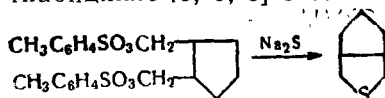


Аналогично Бирч, Хантер и Мак Аллан получили *эндо*-4,7-метано-*цис*-2-тиагидриндан (выход 18%) и *эндо*-4,7-этан-*цис*-тиагидриндан (выход 47%) по схеме¹⁵⁵:

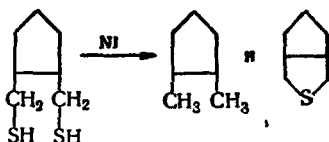


где $n=1,2$.

Действием сульфида натрия на *цис*- и *транс*-эфиры *p*-толуол-сульфокислоты и 1,2-диоксиметиленциклопентана Оуэн и Пето синтезировали стереоизомерные 3-тиабицикло [0, 3, 3] октаны*.



В этой работе показано также, что при действии скелетного никеля на *транс*-1,2-димеркаптометиленциклопентан наряду с 1,2-диметилциклопентаном получается *транс*-3-тиабицикло [0, 3, 3] октан¹⁶⁰



Таким образом, из существующих методов синтеза насыщенных циклических сульфидов основными следует признать два: взаимодействие α,ω -дигалогенидов с сульфидами калия или натрия и каталитическое превращение гомологов фуранидина и тетрагидропирана или α,ω -диолов в соответствующие им насыщенные циклические сульфиды под действием сероводорода при повышенной температуре.

В табл. 2 приведены физические свойства и выходы насыщенных циклических сульфидов ряда тиафана и пентаметиленсульфида, полученных по 1960 год включительно.

ТАБЛИЦА 2

Физические свойства и выходы насыщенных циклических сульфидов ряда тиафана и пентаметиленсульфида**

№ п/п	Название	Т. кип. °C (мм рт. ст.)	20° n_D	20° d_4^{20}	Выход в %	Ссылка на литературу
1.	Тиафан	121,1 (760) 120—120,5 (767)	1,5047 1,5054	0,9998 0,9961	91 90,5	18, 21, 41—43 47, 48, 53, 64, 65, 68, 69, 74—76, 92—95, 98—101, 104, 106, 153, 202, 208, 209, 210—217
2.	2-Метилтиофан	132,4 (760) 131,2—131,9 (747)	1,4909 1,4927	0,9552 0,9553	90 69	42, 43, 53, 67, 77, 95, 101, 103, 142, 151, 189, 200, 218,
3.	3-Метилтиофан	138,2 (760) 136,9—137,3 (747)	1,4924 1,4932	0,9634 0,9630	82 81	43, 53, 58, 73, 200
4.	2, 2-Диметилтиофан	138—138,8 (750)	1,4807	0,9220	27	79
5.	2, 4-Диметилтиофан	147—148 (742)	1,4818	0,9265	58	77, 106
6.	2, 5-Диметилтиофан	140,2—140,8 (758)	1,4822	0,9220	68	71, 199, 204
7.	<i>Цис</i> -2,5-Диметилтиофан	60 (45)	1,4799	0,9222	73	43, 53
8.	<i>Транс</i> -2,5-Диметилтиофан	58 (44)	1,4776	0,9188	—	53
9.	3,3-Диметилтиофан	144—145 (755)	1,4861	0,9374	73	78
10.	2-Этилтиофан	156,8—156,4 (745)	1,4900	0,9433	71	58, 72, 73, 101, 205
11.	3-Этилтиофан	164,5—165,4 (750)	1,4911	0,9497	80	58, 73, 205

* Интересно, что циклические сульфиды этого типа не подчиняются правилу Ауверса-Скита^{156—159}.

** При наличии ряда ссылок на литературу в табл. 2 жирным шрифтом обозначаются те, по которым приводятся константы и выходы циклических сульфидов.

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

№ п/п	Название	Т. кип. °C (мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %	Ссылки на литературу
12.	2-Пропилтиофан	180,4 (766) 179,3—179,8 (743)	1,4859 1,4862	0,9259 0,9308	62 63	7, 58, 63, 73
13.	3-Пропилтиофан	187,1—187,6 (733)	1,4886	0,9375	72	58, 73
14.	2, 3, 5-Триметилтиофан	162—163 (751)	1,4786	0,9104	56	84
15.	2-Бутилтиофан	201,5—202 (753)	1,4862	0,9221	60	7, 58, 63, 73
16.	2-Изобутилтиофан	192,5 (766)	1,4800	0,9114	58	7, 63
17.	2-Трет.-бутилтиофан	186—187 (760)	1,4850	—	60	104
18.	2,5-Диэтилтиофан	183,5—184,5 (760)	1,4825	0,9104	12	80
19.	2, 2, 4, 4-Тетраметилтиофан	т. пл. 158—161°	—	—	—	152
20.	2,5-Диметил-3-этилтиофан	172—173 (744)	1,4782	0,9094	56,5	84
21.	3-Бутилтиофан	209,5—209,9 (733)	1,4868	0,9271	79	8, 73
22.	2-Изоамилтиофан	218,4 (764)	1,4821	0,9193	56	7, 63
23.	2,5-Диметил-3-пропилтиофан	197—198 (747)	1,4770	0,8989	52	84
24.	3-Амилтиофан	92—93 (10)	1,4870	0,9151	64	81
25.	3-Изоамилтиофан	87—88 (10)	1,4868	0,9196	60	82
26.	3-Фенилтиофан	112—113 (5)	1,6000	1,1009	58	81
27.	2,5-Дипропилтиофан	74—75 (1)	1,4795	0,8955	77	52
28.	Цис-2,5-Дипропилтиофан	78,5—79,5 (4)	1,4786	0,8979	—	54
29.	Транс-2,5-Дипропилтиофан	78,5—79,5 (4)	1,4770	0,8944	—	54
30.	2-Метил-2-этил-5-изопропилтиофан	87 (10)	1,4765	—	77	127
31.	2,5-Диметил-3-бутилтиофан	210—211 (748)	1,4557	0,8930	26	86
32.	2,5-Диметил-3-изобутилтиофан	208—209 (752)	1,4740	0,8922	36	86
33.	3-Гексилтиофан	121—122 (16)	1,4870	0,9170	57	82
34.	3,4-Дипропилтиофан	65—66 (1)	1,4830	0,9129	77,5	52
35.	3-р-Толилтиофан	127,5—128 (4)	1,5847	1,0645	51	82
36.	2,5-Диметил-3-амилтиофан	237—238 (765)	1,4734	0,8868	22	86
37.	2,5-Диметил-3-изоамилтиофан	233—234 (752)	1,4736	0,8862	19	86
38.	2-Изооктилтиофан	252—253 (760)	1,4801	—	—	104
39.	7-Тиабицикло [1,2,2] гептан	164 (765)	1,517 в ди- бутил- суль- фиде	—	низкий	129
40.	Цис-1-тиапенталан	87,7—88 (25)	1,52424	1,0419	63	109
41.	Цис-2-тиапенталан	88,3—88,5 (25)	1,52328	1,0427	79	109, 160
42.	Транс-2-тиапенталан	95,5—96 (28)	1,52099	1,0294 (30°)	76	109, 160
43.	1-Тиаиндан	235,68 (760)	—	1,1398	26	40, 56, 107, 145, 146
44.	2-Тиаиндан	241,5 (760)	—	1,1446 (25°)	67	38—40, 56
45.	Цис-1-тиагидриндан	102—102,5 (20)	1,52716	1,0383	54	169

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

№ пп	Название	Т. кип. °С (мм. рт. ст.)	20° n_D	20 d_4	Выход в %	Ссылки на литературу
46.	Транс-1-тиагидриндан	102,7—103,7 (21)	1,52115	1,0209	55	109
47.	Цис-2-тиагидриндан	108,5 (21)	1,53215	1,0430	75	55
48.	Транс-2-Тиагидриндан	104,6—105,6 (20)	1,52481	1,0203	91	55
49.	2-Метил-1-тиаиндан	т. пл. 114—115°	—	—	49	*206
50.	3-Метил-1-тиаиндан	96,5—97 (6)	1,5969	1,0980	67	206, 207
51.	1-Метил-2-тиаиндан	т. пл. 115—116°	—	—	70	141
52.	Цис-4,7-эндометилен-2—тиагидриндан	т.пл. 123, 5— 125°	—	—	18	155
53.	Цис-4,7-Эндоэтилен-2-тиагидриндан	т. пл. 56—58°	—	—	47	155
54.	Пентаметиленсульфид	141,6 (760)	1,5067	0,9855	80	21, 28, *41—43, 47, *46, 51, 53, 61, 87, 142, 151, 167, 202, 203
55.	2-Метилпентаметиленсульфид	151—151,5 (750)	1,4906	0,9427	55,5	13, 48, 53, 88, *142
56.	3-Метилпентаметиленсульфид	157,9 (760)	1,4922	0,9473	82	53
57.	4-Метилпентаметиленсульфид	54 (22)	1,4923	0,9471	80	53
58.	2-Этилпентаметиленсульфид	107,5—108,5 (45)	1,4874	0,9427	50	88
59.	2-Пропилпентаметиленсульфид	89—89,5	1,4860	0,9164	48	88
60.	2-Изопропилпентаметиленсульфид	80—81 (18)	1,4849	0,9141	50	88
61.	2-Бутилпентаметиленсульфид	85,5—86 (10)	1,4838	0,9086	30	88
62.	2-Изобутилпентаметиленсульфид	79—80 (10)	1,4828	0,9063	31	88
63.	3-Бутилпентаметиленсульфид	218 (760)	1,4884	—	22	28
64.	2,2,6,6-Тетраметилпентаметиленсульфид	65 (12)	1,4763	—	низкий	150, 151
65.	2,6,6-Триметил-2-этилпентаметиленсульфид	87 (13)	1,4849	—	26	127, 150, 151
66.	2,3-Диметил-6-изопропилпентаметиленсульфид	86—89 (8)	1,4805	—	—	150
67.	2,6-Дифенилпентаметиленсульфид	т. пл. 98°	—	—	40	135
68.	6-Тиабицикло [1,1,3] гептан	175 (775)	1,519 в ди- бутил- суль- фиде	—	низкий	129
69.	6-Тиабицикло [1,2,3] октан	т. пл. 174—175°	—	—	77	154
70.	1-Тиатетралин	т. пл. 128—130°	—	—	85	42, 56, 139
71.	2-Тиатетралин	164,7 (760)	—	1,1328	59	46, 56
72.	Транс-1-Тиадекалин	80—82 (2)	1,5210	—	—	7
73.	Цис-2-Тиадекалин	122,5—123,25 (20)	1,53346	1,0350	83,5	55
74.	Транс-2-Тиадекалин	115,5—116,5 (20)	1,52173	1,0058	86,5	55
75.	6-Метил-1-тиатетралин	137 (12)	1,600	1,086	—	139
76.	6-Этил-1-тиатетралин	163—164 (23) (23°)	1,5845	—	—	137
77.	6,8-Диметил-1-тиатетралин	146—147 (12)	1,594	1,075	—	139

II. СПЕКТРЫ СУЛЬФИДОВ РЯДА ТИОФАНА И ПЕНТАМЕТИЛЕНСУЛЬФИДА

1. УФ-спектры

В противоположность простым спиртам и эфирам, которые в области спектра, доступной кварцевым спектрографам, практически прозрачны и потому используются как растворители,— диалкилсульфиды имеют полосы поглощения в области больших длин волн ¹⁶¹⁻¹⁶⁴.

Фехнель и Кэрмак исследовали большое число УФ-спектров диалкилсульфидов и показали, что они дают узкую полосу поглощения вблизи 2100 Å ($I_{\text{гс}} \sim 3$); с разветвлением алкильных цепей, связанных с серой, увеличивается интенсивность поглощения, а максимум поглощения сдвигается в длинноволновую область (табл. 3) ¹⁶⁵.

ТАБЛИЦА 3

УФ-спектры алкилсульфидов (в этаноле)

Соединение	Полоса поглощения (mμ)		Инфлексия кривой (mμ)	
	λ_{max}	ϵ_{max}	λ	ϵ
Диметилсульфид	210	1020	229	140
Диэтилсульфид	210	1800	229	140
Дибутилсульфид	210	1200	229	14
Диизопропилсульфид	211	2100	—	5
Ди-трет.-бутилсульфид	213	2600	—	—
Тиофан	210	1100	239	55
Пентаметиленсульфид	210	1800	229	180

До 1954 г. было снято не более 20 УФ-спектров алкилсульфидов ¹⁶⁶ в том числе, спектры тиофана ¹⁸ и пентаметиленсульфида ¹⁷. Использование электронных спектров поглощения для идентификации сераорганических соединений в нефтепродуктах может быть лишь весьма ограниченным. Так, по данным Оболенцева и Любопытовой ^{168, 169} УФ-спектры 2-алкилтиофанов (алкил = C_3H_7 , $i\text{-C}_4\text{H}_9$, C_5H_{11} , $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $i\text{-C}_6\text{H}_{13}$) почти не отличаются от аналогичных спектров диалкилсульфидов; они характеризуются лишь инфлексией в области 230—235 mμ и настолько одинаковой интенсивностью во всех точках спектра, что практически налагаются (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Сравнение интенсивностей поглощения в УФ-спектрах
поглощения тиофанов

Соединения	Логарифмы коэффициентов молекулярного поглощения			
	225 mμ	230 mμ	235 mμ	245 mμ
Тиофан	2,56	2,12	1,87	1,60
2-Пропилтиофан	2,47	2,02	1,96	1,63
2-Изобутилтиофан	2,54	2,05	1,79	1,58
2-(3-Метилбутил)-тиофан	2,51	2,03	1,81	1,61

УФ-спектры 2-фенилалкилтиофанов отличаются от аналогичных спектров 2-алкилтиофанов. Полоса поглощения фенилтиофана начинается около 310 mμ. Тонкая структура спектра, свойственная ароматическим углеводородам, не наблюдается, а интенсивность поглощения несколько выше, чем у алкилтиофанов. УФ-спектры 2-фенилэтил- и 2-фенилпропилтиофанов почти идентичны.

Используя метод косвенного определения алифатических сульфидов в нефтепродуктах по спектрам поглощения их йодных комплексов^{170–172} авторы показали, что этот метод имеет преимущество перед методом потенциометрического титрования для количественного определения сульфидной серы^{173, 174}.

2. Спектры комбинационного рассеяния

Юрьев, Татевский и Грагеров опубликовали данные по спектрам комбинационного рассеяния тиюфана и его восьми гомологов 2- и 3-алкилтиофанов¹⁷⁵.

Повторявшаяся во всех исследованных спектрах характеристическая частота 690 см^{-1} , как тогда предполагалось, могла быть вызвана полносимметричными колебаниями цикла тиюфана. Однако оказалось, что в аналогичных спектрах сульфидов с открытой цепью атомов углерода также имеются интенсивные частоты в области $600\text{—}700\text{ см}^{-1}$ ^{176–179}, относящиеся к валентным колебаниям C—S связи. Это отнесение и экспериментально установленная характеристичность были подтверждены теоретическим расчетом частот молекулы метилмеркаптана¹⁸⁰, а затем простейших органических сульфидов и дисульфидов^{181–184}.

Группой исследователей было показано, что частота 690 см^{-1} и ряд других частот в области $600\text{—}740\text{ см}^{-1}$ в спектрах комбинационного рассеяния циклических сульфидов должны быть отнесены к характеристическим валентным колебаниям C—S связи молекулы циклического сульфида^{185–189}.

Окончательная интерпретация частот в спектрах комбинационного рассеяния циклических сульфидов ряда тиюфана и пентаметиленсульфида стала возможной в результате детального изучения молекулы циклопентана, выбранной в качестве структурной модели молекулы тиюфана¹⁹⁰; при этом оказалось, что циклопентановое кольцо искажено и существует в нескольких энергетически близких формах, т. е. искажение циклопентанового кольца имеет неопределенный характер¹⁹⁰.

При переходе от циклопентана к тиюфану, т. е. при замене метиленового звена на атом серы должна резко нарушиться симметрия молекулы. Поскольку разница в массах атома серы и метиленовой группы велика, а упругие колебания C—S связи по сравнению с колебаниями связи C—C малы, то взаимодействие связи C—S с другими связями должно уменьшаться и таким образом должны появиться условия для проявления характеристичности C—S связи. В то же время колебания кольца в молекуле тиюфана, по-видимому, сильно искажены и их роль настолько снижена, что они практически не проявляются в спектрах. По мнению некоторых авторов, спектры комбинационного рассеяния не дают возможности идентифицировать и устанавливать наличие в молекуле сернистого соединения такого важного структурного фрагмента, как цикл тиюфана¹⁹¹.

Валентные колебания C—S связей в спектрах комбинационного рассеяния тиюфанов проявляются в области $600\text{—}700\text{ см}^{-1}$ и, например, в спектрах 2,5-диметилтиюфана¹⁸⁹ и 2,3,5-триметилтиюфана⁸⁴ в этой области обнаружены три линии. В области 1450 см^{-1} находятся, очевидно, деформационные колебания метиленовых и метильных групп молекулы тиюфана; так, частоте 1451 см^{-1} 2,3,5-триметилтиюфана соответствует частота 1448 см^{-1} в спектре 2,5-диметилтиюфана.

Валентные C—H колебания метиленовых и метильных групп проявляются в области $2870\text{—}3174\text{ см}^{-1}$. Для спектров 2,5-диметил- и 2,3,5-триметилтиюфанов характерно, например, наблюдаемое в этой области расщепление частот, которое вызывается эффектами поворотной изомерии и ферми-резонанса^{192, 193}.

Использование результатов, полученных при изучении спектров комбинационного рассеяния насыщенных циклических сульфидов, для аналитических целей, затруднительно еще и потому, что при переходе от одного гомолога к другому большинство линий в спектрах часто меняют свое значение; кроме того, сами спектры в большинстве случаев сопровождаются значительным фоном.

3. ИК-спектры

Поскольку спектры комбинационного рассеяния оказались бессильны идентифицировать кольцо насыщенных циклических сульфидов, были предприняты попытки привлечь для этой цели инфракрасные спектры поглощения. Связи C—S в ИК-спектрах органических сульфидов очень трудно идентифицировать, так как соответствующие им полосы поглощения чрезвычайно мало интенсивны и положение полос довольно непостоянно¹⁸⁴.

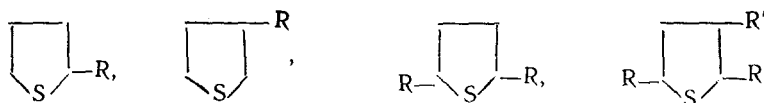
Вопрос об отнесении полос C—S рассматривали многие исследователи. Так, например, Томпсон приводит для этой группировки интервал частот 600—700 см^{-1} ¹⁹⁵, а Колтун считает, что эта область охватывает частоты от 675 до 760 см^{-1} ¹⁹⁶. Шеппард подразделяет область 600—700 см^{-1} следующим образом¹⁸⁷.

	$\text{CH}_3\text{—S}$	685—705 см^{-1}
Первичные	$\text{R—CH}_2\text{—S}$	630—660 см^{-1}
Вторичные	R, R'CH—S	600—630 см^{-1}
Третичные	R, R', R''C—S	570—600 см^{-1}

Отметим, что такое деление интервала частот справедливо лишь для насыщенных сульфидов с открытой цепью атомов углерода.

ИК-спектры тиюфана^{18, 51, 190, 197} и пентаметиленсульфида^{51, 142, 167, 198} изучались в ряде работ. Так, Леонард и Фиджерес опубликовали ИК-спектрограммы 2-метилтиофана, 2-метилпентаметиленсульфида и гексаметиленсульфида¹⁴². Глейцбрук и Сейвиль использовали для анализа смесей сульфидов ИК-спектры эталонов гомологов тиюфана и пентаметиленсульфида¹²⁷. Были сняты также ИК-спектры нескольких циклических сульфидов ряда 2-алкилтиофана (алкил- C_3H_7 , C_4H_9 , *i*- C_4H_9 , *i*- C_5H_{11})⁶³.

Для выявления возможных аналитических признаков в спектрах гомологов тиюфана типа:



Юрьев, Розанцев и Егоров исследовали ИК-спектры индивидуальных представителей ряда 2-алкилтиофана (алкил = C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9), ряда 3-алкилтиофана (алкил = C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} , *i*- C_5H_{11} , C_6H_{13}), спектр 2,5-диметилтиофана и спектры сульфидов ряда 2,5-диметил-3-алкилтиофана (алкил = CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , *i*- C_4H_9 , C_5H_{11} , *i*- C_5H_{11}).

Интересно отметить, что в ИК-спектрах изученных соединений частота колебаний C—S связей 2-алкилтиофанов ниже (715—730 см^{-1}), чем в спектрах 3-алкилтиофанов (730—750 см^{-1}). Характеристическая полоса, отвечающая колебаниям углеродного скелета молекулы тиюфана для моноалкилтиофанов имеет частоту порядка 1260 см^{-1} , для триалкилтиофанов — порядка 1250 см^{-1} ¹⁹⁹.

Юрьев, Розанцев и Егоров описали ИК-спектры 2-метил и 3-метилтиофанов, 3-фенил- и 3-толилтиофанов, а также спектры 2,5-диметил-3-фенил- и 2,5-диметил-3-бензилтиофанов²⁰⁰.

ИК-спектры различных бициклических и трициклических сульфидов были опубликованы в многочисленных работах Бирча с сотрудниками 26, 55, 56, 109, 129, 155.

Сравнительное изучение ИК-спектров различных 2-алкилпентилен-сульфидов, произведенное Юрьевым, Пентиным и Ревенко, позволило выявить ряд полос, характерных для 2-алкилпентаметиленсульфидов (алкил = CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , *i*- C_3H_7 , C_4H_9 , *i*- C_4H_9)²⁰¹.

ИК-спектры, изученные на большом числе гомологов и производных тиофана и пентаметиленсульфида, могут быть с успехом использованы при решении конкретных задач группового анализа и идентификации отдельных представителей сераорганических соединений, содержащихся в нефтях.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Tait, 25 Years of Progress in Petroleum Technology, New York, ACS Meeting, 151, Sept. 1951.
2. В. Л. Нельсон, Г. Т. Фомбона, Л. И. Кордеро, IV Международный нефть. конгресс, Москва, 1956, 6, 49.
3. С. Л. Гусинская, Состав и свойства высокомолекулярной части нефти, Изд. АН СССР, Москва, 1958, стр. 344.
4. C. Maberly, H. Smith, Am. Chem. J., 13, 89 (1891).
5. C. Maberly, W. Quayle, Там же, 35, 404 (1906).
6. E. Thierry, J. Chem. Soc., 127, 2756 (1925).
7. S. Birch, J. Inst. Petrol., 39, 185 (1953).
8. G. Schiemann, O. Finke, Rev. fac. Sci. univ. Istanbul, 190, 30 (1954).
9. C. Thompson, H. Coleman, H. Rall, H. Smith, Anal. Chem., 27, 175 (1955).
10. Von J. Teutch, Petr. Ztschr., 30, 1 (1934).
11. O. Polly, A. Birnes, W. Bradley, Ind. Eng. Chem., 34, 755 (1942).
12. W. Friedman, C. Canseco, Petrol. Ref., 22, 1 (1943).
13. W. Friedman, C. Rodriguez, Там же, 25, 53 (1946).
14. Н. Д. Зелинский, Ю. К. Юрьев, Изв. АН СССР, ОХН, 1934, 135.
15. С. С. Наметкин, А. С. Соснина, Ж. прикл. химии, 7, 123 (1934).
16. F. Challenger, J. Haslam, R. Bramhall, J. Walkden, J. Inst. Petrol., 12, 106 (1926).
17. S. Birch, D. McAllan, Там же, 37, 433 (1951).
18. W. Haines, R. Helm, C. Bailey, J. Ball, J. Phys. Chem., 58, 270 (1954).
19. C. Karr, W. Weatherford, R. Coppel, Ann. Chem., 26, 252 (1954).
20. P. Borgstrom, R. Rost, J. McIntire, Ind. Eng. Chem., 22, 87 (1930).
21. D. Haresnape, F. Fidler, R. Lowry, Там же, 41, 2691 (1949).
22. А. Т. Святошенко, А. С. Некрасов, ДАН, 97, 95 (1954).
23. A. Lien, D. McCaulay, B. Evering, Ind. Eng. Chem., 41, 2698 (1949).
24. H. Hartough, Thiophene and Derivatives, Interscience Publishers Inc., New York, 1952, стр. 78 (1952).
25. R. Brown, S. Meyerson, Ind. Eng. Chem., 44, 2620 (1952).
26. S. S. Birch, T. Collum, R. Dean, R. Denyer, Там же, 47, 240 (1955).
27. S. Birch, T. Collum, R. Dean, R. Denyer, Nature, 170, 629 (1952).
28. R. Emmott, J. Inst. Petrol., 39, 695 (1953).
29. С. С. Наметкин, А. С. Соснина, ДАН, 63, 391 (1948).
30. Р. Д. Оболенцев, Б. В. Айвазов, ДАН, 113, 614 (1957).
31. Р. Д. Оболенцев, Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, Уфа, 1958, стр. 187.
32. H. Koch, J. Chem. Soc., 1949, 387.
33. E. De Ong, Ind. Eng. Chem., 22, 836 (1930).
34. Герм. пат. 532325 (1927); С. А., 26, 267 (1932).
35. Англ. пат. 298511 (1927); С. А., 23, 3061 (1929).
36. Ам. пат., 191707 (1933); С. А., 27, 4539 (1933).
37. F. Challenger, Man. Chem., 25, 151 (1954).
38. G. Leser, Ber., 17, 1824 (1884).
39. E. Hjelt, Ber., 22, 2904 (1889).
40. J. Von Braun, O. Bayer, W. Kaiser, Ber., 58, 2166 (1925).
41. J. Von Braun, A. Trümpler, Ber., 43, 545 (1910).
42. J. Von Braun, Ber., 43, 3220 (1910).
43. Е. Гришкевич-Трохимовский, ЖРХО, 48, 880 (1916).
44. Н. Я. Демьянов, ЖРХО, 22, 117 (1890).
45. J. Wislicenus, Ber., 34, 2565 (1901).
46. J. Von Braun, F. Zobel, Ber., 56, 2142 (1923).
47. R. Bost, M. Conn, Ind. Eng. Chem., 23, 93 (1931).
48. R. Bost, M. Conn, Oil and Gas J., 32, 17 (1933).

49. R. Bost, M. Conn, Ind. Eng. Chem., 25, 526 (1933).
50. A. Müller, A. Schütz, Ber., 71, 692 (1938).
51. A. Müller, E. Funder-Fritzsche, W. Konar, E. Rinterschacher-Wlasak, Monatsh., 84, 1206 (1953).
52. C. Marvel, W. Williams, J. Am. Chem. Soc., 61, 2714 (1939).
53. E. Whitehead, R. Dean, F. Fidler, Там же, 73, 3632 (1951).
54. Р. Д. Оболенцев, В. И. Дронов, Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, Москва, 1959, стр. 200.
55. S. Birch, R. Dean, E. Whitehead, J. Org. Chem., 19, 1449 (1954).
56. S. Birch, R. Dean, E. Whitehead, J. Inst. Petrol., 40, 76 (1954).
57. R. Onesta, A. Ferretti, Gaz. Chim. ital., 85, 1185 (1955).
58. Ю. К. Юрьев, И. П. Грагеров, ЖОХ, 19, 725 (1949).
59. A. van Riemsdijk, Stennis, H. Waterman, J. Inst. Petrol., 37, 265 (1951).
60. Р. Д. Оболенцев, В. Г. Бухаров, Н. К. Файзуллина, Химия сера- и азот-органических соед., содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, Уфа, 1960, стр. 51.
61. Р. Д. Оболенцев, С. В. Нетунская, Л. К. Гладкова, В. Г. Бухаров, А. В. Машкина, Там же, 1958, стр. 87.
62. Р. Д. Оболенцев, В. Г. Бухаров, Там же, 1959, стр. 9.
63. Г. Роберти, Р. Онеста, А. Феррети, IV Международный нефтяной конгресс. Москва, 1956, 6, 153.
64. Ю. К. Юрьев, М. Д. Прокина, ЖОХ, 7, 1868 (1937).
65. Ю. К. Юрьев, В. А. Тронова, ЖОХ, 21, 256 (1951).
66. И. Я. Постовский, Н. П. Беднягина, М. А. Михайлова, ДАН, 44, 403 (1944).
67. Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 8, 1934 (1938).
68. Ю. К. Юрьев, Х. М. Миначев, К. А. Самурская, ЖОХ, 9, 1712 (1939).
69. Ю. К. Юрьев, Н. Г. Медовщиков, ЖОХ, 9, 628 (1939).
70. Ю. К. Юрьев, Уч. зап. МГУ, изд. МГУ, 1945, 79, стр. 1.
71. Ю. К. Юрьев, В. А. Тронова, Н. А. Львова, З. Я. Букшпан, ЖОХ, 11, 1128 (1941).
72. Ю. К. Юрьев, В. Н. Гусев, В. А. Тронова, П. П. Юрилин, ЖОХ, 11, 344 (1941).
73. И. П. Грагеров, Канд. диссертация, МГУ, Москва, 1949.
74. Ю. К. Юрьев, А. А. Бугоркова, ЖОХ, 19, 720 (1949).
75. Ю. К. Юрьев, С. В. Дятловицкая, И. С. Леви, Вестник МГУ, 1952, № 12, 55.
76. Ю. К. Юрьев, И. К. Коробицина, Л. А. Савина, ДАН, 86, 91 (1952).
77. Ю. К. Юрьев, Г. Я. Кондратьева, А. И. Карташевский, ЖОХ, 22, 513 (1952).
78. Ю. К. Юрьев, Г. Я. Кондратьева, Н. К. Садовая, ЖОХ, 23, 844 (1953).
79. Ю. К. Юрьев, Г. Я. Кондратьева, П. А. Акишин, ЖОХ, 23, 1944 (1953).
80. Ю. К. Юрьев, Г. Я. Кондратьева, П. А. Акишин, А. А. Дербенева, ЖОХ, 22, 339 (1952).
81. Ю. К. Юрьев, Е. М. Лукина, ЖОХ, 24, 1449 (1954).
82. Ю. К. Юрьев, Е. М. Лукина, Ю. М. Поликарпов, В. П. Волков, ЖОХ, 26, 553 (1956).
83. Ю. К. Юрьев, Г. Я. Кондратьева, ЖОХ, 24, 1645 (1954).
84. Ю. К. Юрьев, Э. Г. Розанцев, С. Н. Годовикова, Вестн. МГУ, 1958, № 1, 183.
85. Ю. К. Юрьев, Э. Г. Розанцев, С. Н. Годовикова, ЖОХ, 28, 2168 (1958).
86. Ю. К. Юрьев, Э. Г. Розанцев, Б. Г. Грибов, Хим. наука и пром., 3, № 6, 830 (1958).
87. Ю. К. Юрьев, Е. Я. Первова, В. А. Сазонова, ЖОХ, 9, 590 (1939).
88. Ю. К. Юрьев, О. М. Ревенко, ЖОХ, 31, 1883 (1961).
89. Ю. К. Юрьев, Т. Б. Дубровина, Е. П. Трегубов, ЖОХ, 16, 843 (1946).
90. Ю. К. Юрьев, Е. Г. Вендельштейн, ЖОХ, 22, 687 (1952).
91. R. Naylor, J. Chem. Soc., 1949, 2749.
92. Б. Л. Молдавский, Н. Прокопчук, Ж. прикл. химии, 5, 619 (1932).
93. Б. Л. Молдавский, З. И. Кумари, ЖОХ, 4, 298 (1934).
94. Б. Л. Молдавский, З. И. Кумари, ЖОХ, 4, 307 (1934).
95. М. Г. Гониикберг, В. В. Киселева, Я. Л. Гольдфарб, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 257.
96. F. Fricke, G. Spilker, Ber., 58, 1589 (1925).
97. R. Fricke, G. Spilker, Ber., 59, 349 (1926).
98. R. Mazingo, S. Harris, D. Volf, C. Hoffhine, Jr. Faston, K. Folkers, J. Am. Chem. Soc., 67, 2092 (1945).
99. R. Mazingo, S. Harris, G. Arth, K. Folkers, Англ. пат. 637623, 31/V (1950).
100. J. Wender, R. Levine, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., 72, 4375 (1950).
101. H. Greenfield, S. Metline, M. Orchin, J. Wender, J. Org. Chem., 23, 1054 (1958).
102. S. Birch, D. McAllan, J. Chem. Soc., 1951, 3411.
103. W. Zimmerschied, R. Arnold, Ам. пат. 2609375 (1952).
104. G. Hatch, N. Fishkill, Ам. пат. 2648675 (1953).

105. L. Bateman, F. Shipley, J. Chem. Soc., **1958**, 2888.
106. R. Moore, R. Trimble, Ам. пат. 2471077 (1949).
107. F. Bordwell, W. McKellin, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2251 (1951).
108. W. Truce, J. Milionis, Там же, **74**, 974 (1952).
109. S. Birch, R. Dean, H. Hunter, E. Whitehead, J. Org. Chem., **20**, 1178 (1955).
110. S. Birch, R. Dean, E. Whitehead, Chem and Ind., **1956**, № 19, 409.
111. E. Eigenberger, J. prakt. Chem., **131**, 289 (1931).
112. E. Tamelen, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3444 (1951).
113. C. Culvenor, W. Davies, K. Pausacker, J. Chem. Soc., **1946**, 1050.
114. H. Snyder, J. Stewart, J. Ziegler, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2672 (1947).
115. Франц. пат. 797621 (1936).
116. J. Coltof, Ам. пат. 2183860 (1939).
117. W. Lagier, F. Signaigo, Ам. пат. 2396957 (1946).
118. W. Davies, W. Savage, J. Chem. Soc., 1950, 317.
119. G. Guthrie, Jr. Scott, Gay Waddington, W. Huffman, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2795 (1952).
120. H. Thomson, D. Dupe, Trans. Faraday Soc., **36**, 805 (1940).
121. G. Bennett, A. Hock, J. Chem. Soc., **1927**, 2496.
122. D. Scott, H. Finke, W. Hubbard, J. McCullough, C. Katz, M. Gross, J. Messerly, R. Pennington, Guy Waddington, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2795 (1953).
123. C. Hurd, H. Greengard, Там же, **52**, 3356 (1930).
124. G. Bennett, H. Gudgeon, J. Chem. Soc., **1938**, 1891.
125. L. Bateman, R. Glazebrook, Chem. and Ind., **49**, 1093 (1951).
126. L. Bateman, R. Glazebrook, J. Chem. Soc., **1958**, 2834.
127. R. Glazebrook, R. Saville, Там же, **1954**, 2094.
128. L. Bateman, R. Glazebrook, C. Moore, Там же, **1958**, 2846.
129. S. Birch, R. Dean, N. Hunter, J. Org. Chem., **23**, 1026 (1958).
130. S. Olsen, C. Rutland, Ber., **86**, 391 (1953).
131. F. Arndt, N. Bekir, Ber., **63**, 2393 (1930).
132. G. Bennett, L. Scoria, J. Chem. Soc., **1927**, 194.
133. F. Arndt, F. Nachtwey, J. Pusch, Ber., **58**, 1633 (1925).
134. F. Krollpfeiffer, H. Schultze, Ber., **56**, 1819 (1923).
135. F. Arndt, E. Schauder, Ber., **63**, 313 (1930).
136. E. Fehnel, P. Lackey, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2473 (1951).
137. P. Cagniant, A. Deluzarche, C. r., **223**, 677 (1946).
138. F. Krollpfeiffer, H. Schultze, E. Schlumbohm, E. Sommermeyer, Ber., **58**, 1654 (1925).
139. F. Krollpfeiffer, Ber., **58**, 1677 (1925).
140. P. Cagniant, A. Deluzarche, C. r., **233**, 1012 (1946).
141. J. Von Braun, K. Weissbach, Ber., **62**, 2416 (1939).
142. N. Leonard, J. Figueras, J. Am. Chem. Soc., **74**, 917 (1952).
143. T. Bacchetti, A. Fieccchi, Gaz. chim. ital., **83**, 1031 (1953).
144. T. Bacchetti, A. Fieccchi, Там же, **83**, 1037 (1953).
145. F. Challenger, P. Clapham, J. Chem. Soc., **1948**, 1615.
146. G. Bennett, M. Hafez, Там же, **1941**, 287.
147. E. Farmer, F. Shipley, Там же, **1947**, 1519.
148. N. Sheppard, G. Sutherland, Там же, **1947**, 1540.
149. S. Birch, D. McAllan, J. Inst. Petrol., **37**, 443 (1951).
150. R. Naylor, J. Chem. Soc., **1947**, 1532.
151. R. Naylor, Там же, **1947**, 1106.
152. W. Friedmann, J. Inst. Petrol., **37**, 40 (1951).
153. M. Servigne, E. Szarvasi, L. Neuvy, C. r., **238**, 2169 (1954).
154. S. Birch, R. Dean, Ann., **585**, 234 (1954).
155. S. Birch, N. Hunter, D. McAllan, J. Org. Chem., **21**, 970 (1956).
156. K. Auwers, Ann., **420**, 91 (1920).
157. A. Skita, Ann., **431**, I (1923).
158. K. Auwers, F. Dersch, J. prakt. Chem., (2), 124 (1930).
159. K. Auwers, F. Dersch, Там же, (2), 209 (1930).
160. L. Owen, A. Peto, Chem. and Ind., **1955**, № 15, 65.
161. H. Ley, B. Arends, Ztschr. phys. Chem., **B 15**, 311 (1932).
162. B. Sjöberg, Там же, **52**, 209 (1942).
163. H. Möhler, T. Lorge, Helv. Chim. Acta, **23**, 194 (1940).
164. А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, ИЛ, Москва, 1957, стр. 92.
165. E. Fehnel, M. Carmack, J. Am. Chem. Soc., **71**, 84 (1949).
166. А. Е. Миллер, IV Междунар. нефт. конгресс, Москва, **6**, 61 (1956).
167. W. Haines, R. Helm, G. Cook, J. Ball, J. Phys. Chem., **60**, 549 (1956).
168. Р. Д. Оболенцев, Н. С. Любопытова, Химия сераорганических соед., содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, Уфа, **1958**, стр. 105.
169. Р. Д. Оболенцев, Н. С. Любопытова, Там же, 1959, стр. 30.
170. S. Hastings, Anal. Chem., **25**, 420 (1953).

171. S. Hastings, J. Franklin, J. Schiller, F. Matsen, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2900 (1953).
172. H. Druschel, J. Miller, Anal. Chem., **27**, 495 (1955).
173. J. Sease, T. Lee, G. Holzman, E. Swirft, C. Nieman, Там же, **20**, 431 (1948).
174. В. Г. Лукьянича, ДАН, **102**, 1123 (1955).
175. Ю. К. Юрьев, В. М. Татевский, И. П. Грагеров, ЖФХ, **22**, 783 (1948).
176. J. Hibben, The Raman effect and its chemical applications, 256, New York, 1939.
177. Е. И. Гурьянова, ЖФХ, **17**, 65 (1942).
178. Е. И. Гурьянова, Я. К. Сыркин, ЖФХ, **17**, 105 (1943).
179. Р. Е. Черницкая, Я. К. Сыркин, **44**, 402 (1944).
180. С. И. Рыскина, ЖФХ, **22**, 21 (1948).
181. D. Scott, H. Finke, M. Gross, G. Guthrie, H. Huffman, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2424 (1950).
182. D. Scott, H. Finke, T. McCullough, M. Gross, K. Williamson, Guy Waddington, H. Huffman, Там же, **73**, 262 (1951).
183. D. Scott, H. Finke, W. Hubbard, J. McCullough, G. Oliver, M. Gross, C. Katz, K. Williamson, Guy Waddington, H. Huffman, Там же, **74**, 4656 (1952).
184. D. Scott, H. Finke, W. Hubbard, J. McCullough, C. Katz, M. Gross, J. Messerly, R. Pennington, Guy Waddington, Там же, **75**, 2795 (1953).
185. П. А. Акишин, Н. Г. Рамбиди, К. Ю. Новицкий, Ю. К. Юрьев, Вестн. МГУ, **1954**, № 3, 77.
186. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952, стр. 359.
187. N. Scheppard, Trans. Faraday Soc., **46**, 429 (1950).
188. П. А. Акишин, Н. Г. Рамбиди, ДАН, **102**, 747 (1955).
189. П. А. Акишин, Н. Г. Рамбиди, Ю. К. Юрьев, Вестн. МГУ, **1956**, № 5, 61.
190. W. Hubbard, H. Finke, D. Scott, J. McCullough, C. Katz, M. Gross, J. Messerly, R. Pennington, Guy Waddington, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6025 (1952).
191. J. Kilpatrick, K. Pitzer, R. Spitzer, Там же, **69**, 2483 (1947).
192. E. Fermi, Ztschr. phys., **71**, 250 (1931).
193. D. Dennison, Phys. Rev., **41**, 304 (1932).
194. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, Москва, 1957, стр. 406.
195. H. Thompson, J. Chem. Soc., **1948**, 328.
196. N. Colthup, J. Opt. Soc. Am., **40**, 397 (1950).
197. H. Tschamler, H. Voetter, Monatsh., **83**, 302 (1952).
198. H. Voetter, H. Tschamler, Там же, **84**, 134 (1953).
199. Ю. К. Юрьев, Э. Г. Розанцев, Ю. П. Егоров, Вестн. МГУ, **1958**, № 6, 215.
200. Ю. К. Юрьев, Э. Г. Розанцев, Ю. П. Егоров, Там же, **1961**, № 2, 65.
201. Ю. К. Юрьев, Ю. А. Пентин, О. М. Ревенко, Нефтехимия, **1**, № 2, 163 (1961).
202. D. Tarbell, C. Weaver, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2939 (1941).
203. H. Clarke, J. Chem. Soc., **101**, 1788 (1912).
204. Ю. К. Юрьев, Г. Я. Кондратьева, А. А. Дербенева, Уч. зап. МГУ, **132**, 216 (1950).
205. Physical properties of chem. compounds, Publ. Am. Chem. Soc., Washington, 1955, стр. 432.
206. Е. Н. Караулова, Д. Ш. Мейланова, Г. Д. Гальперн, ДАН, **123**, 99 (1958).
207. Е. Н. Караулова, Д. Ш. Мейланова, Г. Д. Гальперн, ЖОХ, **29**, 662 (1959).
208. T. Takahashi, K. Ueda, T. Ichimoto, Pharm. Bull. (Japan), **3**, 80 (1955).
209. H. De Vries Robles, Rec. Trav. Chim., Pays-Bes, **58**, 111 (1939).
210. Ю. К. Юрьев, В. А. Тронова, ЖОХ, **10**, 31 (1940).
211. Physical properties of chem. compounds, Washington, 1955, стр. 429.
212. G. Sumrell, E. Hornbaker, J. Org. Chem., **23**, 1218 (1958).
213. S. Kunichika, S. Oka, M. Vokoi, T. Nakashima, J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sect., **56**, 931 (1953).
214. E. Pipparelli, A. Balducci, T. Floris, Ann. Chim., **46**, 112 (1956).
215. J. Hirao, H. Naita, J. Pharm. Soc. (Japan), **74**, 446 (1954).
216. L. Gattermann, Ann., **393**, 230 (1912).
217. E. Maxted, J. Chem. Soc., **1947**, 624.
218. Н. И. Шуйкин, В. А. Тулупов, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 213.
219. F. Holliman, F. Mann, J. Chem. Soc., **1945**, 37.