

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 -окисей 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, учкизильская 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- trimethyl- и 2,3,5-trimethylтиофан, 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, *цикло*- 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.

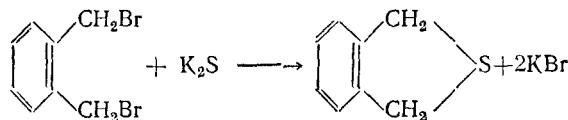
I. СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

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.

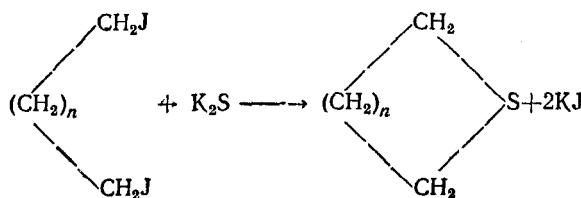
1. Действие сульфидов щелочных металлов на δ - и ϵ -дигалогениды

В 1884 г. Лезер³⁸ и немного позднее Хельльт³⁹ действием сернистого калия на *o*-оксилилендибромид 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:

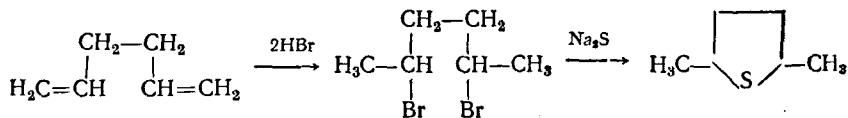


где $n=2,3$.

Аналогичным путем был получен 2-метилтиофан⁴².

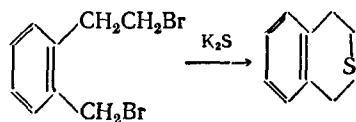
В 1916 г. Гришкевич-Трохимовский подробно изучил реакции α,ω -дигалоидных соединений с сульфидом натрия в водно-спиртовых растворах.

рах. Этим способом он получил большое число насыщенных циклических сульфидов в том числе несколько гомологов тиофана 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.

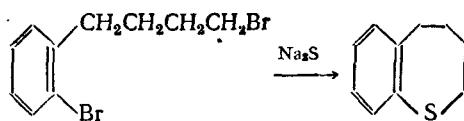


При таком способе получения 2,5-дибромгексана наряду с кристаллическим дибромидом получается жидкий изомер, причем Вислиценус еще в 1901 г. показал, что твердый дибромид является мезоформой, а жидкий — рацематом⁴⁵.

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



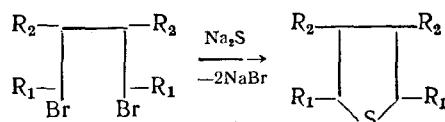
Аналогичным путем Браун, Байер и Кайзер получили 2,3-бензогексаметиленсульфид (гомотиохроман) с 40% выходом из 2(δ-бромуэтил)бромбензола⁴⁰:



В 1930 г. положено начало интенсивному изучению возможностей очистки нефтяных фракций от сульфидов, тиофанов и пентаметиленсульфида²⁰. К этому времени относятся работы Боста и Конна по исследованию свойств органических сульфидов, в том числе тиофана 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-дигалоидные соединения получили ряд макроциклических сульфидов общей формулы $C_nH_{2n}S$ ($n=12-14$)^{50, 51}, а позднее гекса-, окта- и nonаметиленсульфиды⁵¹.

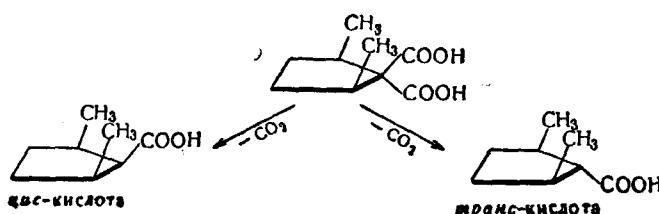
Марвел и Вильямс с целью получения новых циклических сульфонов осуществили сложным путем синтез 3,4- и 2,5-дипропилтиофана с выходами соответственно 77,5 и 77%⁵²:



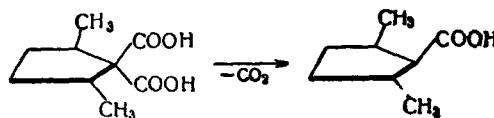
где $R_1=H$, $R_2=C_3H_7$; $R_1=C_3H_7$, $R_2=H$.

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.

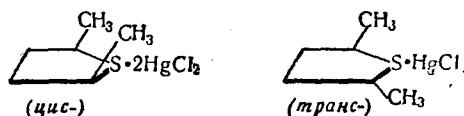
Выше отмечалось, что твердый 2,5-дибромгексан является мезоформой, а жидкий рацематом⁴⁵. Конденсацией мезо-2,5-дибромгексана с динатриймалоновым эфиром и последующим омылением продукта реакции получается *цис*-2,5-диметилцикlopентан-1,1-дикарбоновая кислота: при декарбоксилировании ее были получены две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



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



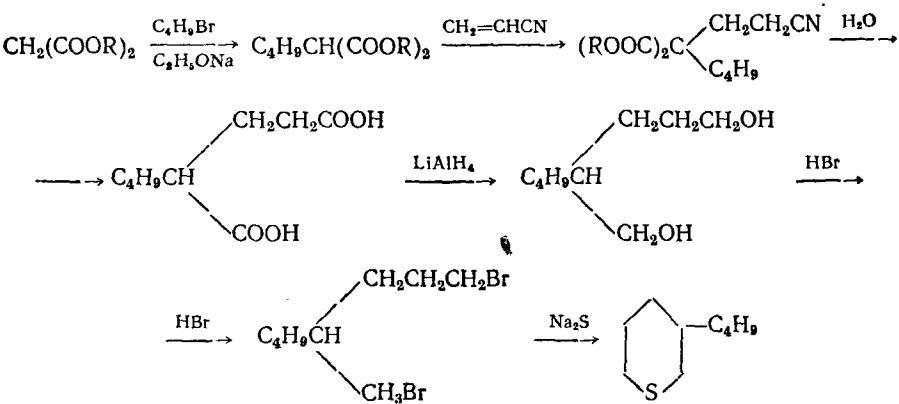
Эти данные позволяют сделать заключение, что 2,5-диметилтиофан, полученный действием сульфида натрия на мезо-2,5-дибромгексан является *цис*-формой, тогда как 2,5-диметилтиофан, полученный из рацемата 2,5-дибромгексана обладает *транс*-конфигурацией. Первый из них образует «меркурхлоридный комплекс»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



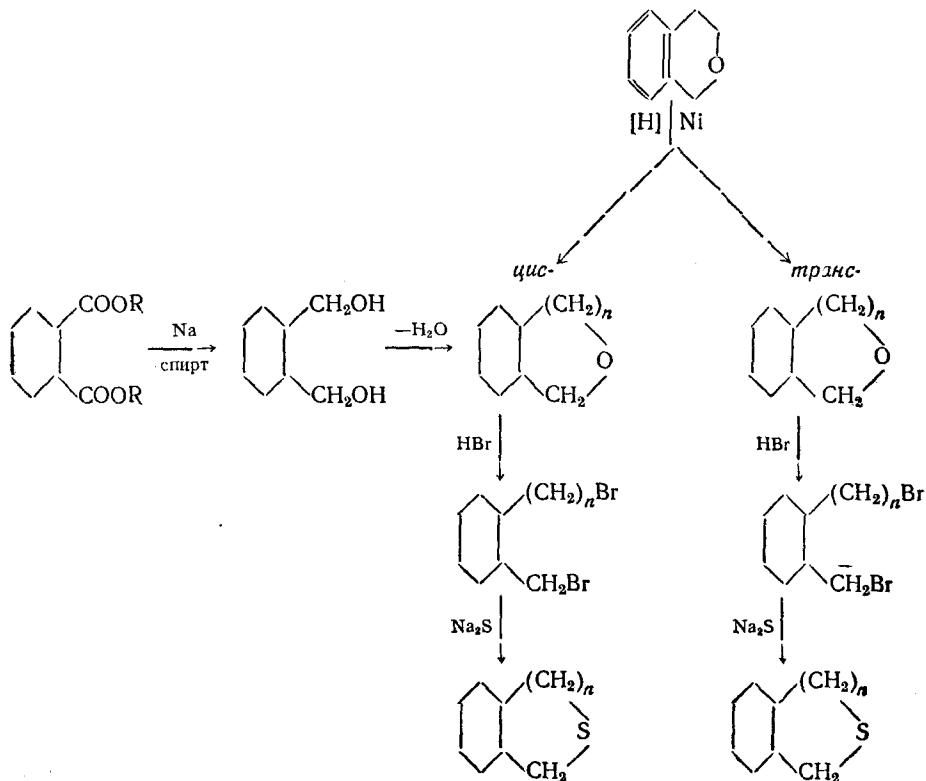
В связи с этим отметим, что «меркурхлоридный комплекс» 2,5-диметилтиофана (т. пл. 109—110°), полученный ранее Гришевич-Трохимовским из мезо-2,5-дибромгексана⁴³, по температуре плавления соответствовал не *цис*-, а *транс*-2,5-диметилтиофану. По-видимому, состав и, следовательно, температуры плавления,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

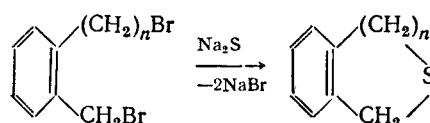
Эммот осуществил синтез 3-бутилпентаметиленсульфида (выход 22%) по следующей схеме²⁸:



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-тиагидриданы (*цис*- и *транс*-) и 2-тиадекалины (*цис*- и *транс*-)⁵⁵



Авторы разделяли стереоизомерные формы циклических окисей путем ректификации. При последующем превращении их в дигалогиды, конфигурация последних каждый раз точно устанавливалась по методу Вислиценуса⁴⁵. Выходы бициклических сульфидов при таком способе получения высокие: *цис*-2-тиагидридан 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-тианидан 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.

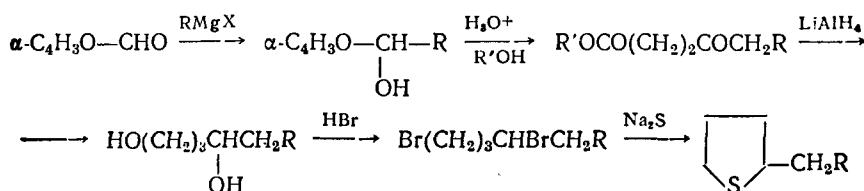
В этом же году по решению VII национального химического конгресса Италии были начаты работы по синтезу разнообразных циклических сульфидов с целью их всестороннего изучения. В связи с этим Онеста и Феррети действием сульфида натрия на соответствующие дигалогениды получили ряд 2-алкилтиофанов (алкил- C_3H_7 , C_4H_9 , *i*- C_4H_9 , *i*- C_5H_{11}) ⁵⁷.

Интересно отметить, что температуры плавления «комплексных соединений с хлорной ртутью», приводимые итальянскими авторами ⁵⁷ не совпадают с аналогичными температурами плавления, приведенными ранее в литературе Юрьевым и Грагеровым ⁵⁸ (табл. 1).

Неудовлетворительность объяснения расхождения в температурах плавления «меркурхлоридных комплексов» ⁵⁹ вызвала появление специального исследования, которое показало, что состав двойных соединенийmonoалкилтиофанов с хлорной ртутью, а следовательно и температуры плавления последних зависят от способа получения комплекса ⁶⁰. Аналогичный пример расхождения температур плавления «меркурхлоридных комплексов» мы уже рассматривали при обсуждении работы Уайтхеда с сотрудниками ⁵³.

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 дигалогениды ⁶¹.

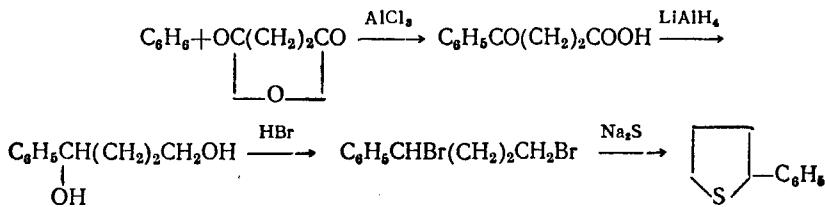
Позднее Оболенцев и Бухаров сообщили о синтезе десяти 2-алкил- и 2-аралкилтиофанов на основе фурфурола ⁶²:



* 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 Ларами (Вэйоминг) и на нефтяной экспериментальной станции в Бартлесфилле (Оклахома). Группа в Ларами занимается синтезом, очисткой и изучением свойств, в ее задачу входит синтез по 1,5 л эталонов высокой степени чистоты (99,9 мол. %) и определение физических и термодинамических свойств, а также спектроскопических характеристик.

где $R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, i-C_3H_7, i-C_4H_9$, трет.- C_4H_9 ,
 $i-C_5H_{11}, i-C_6H_{17}, C_6H_5CH_2, C_6H_5CH_2CH_2$.

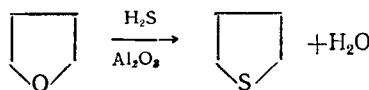
Эти же авторы получили 2-фенилтиофан по несколько иной схеме:



Следует отметить, что данные Онеста и Феррети о температуре кипения 2-бутилтиофана^{57, 63} не подтвердились: температура кипения этого соединения, приведенная в работе Оболенцева и Бухарова совпадает с температурой кипения, указанной ранее в работе Юрьева и Грагерова⁵⁸ и отвечает действительности.

2. Катализическое превращение γ -и δ -окисей в насыщенные циклические сульфиды

В 1937 г. Юрьев и Прокина⁶⁴ получили тиофан с высоким выходом при пропускании фуранидина (тетрагидрофурана) в токе сероводорода через трубку, наполненную окисью алюминия и нагретую до 400°



Юрьев и Тронова пропускали фуранидин над пиритом (FeS_2) и легкими гидролизующимися сульфидом алюминия, однако, в интервале температур от 350 до 600° серусодержащие гетероциклы не образовывались. Когда же над сульфидом алюминия была проведена смесь фуранидина с водой, то при 300 и 350° был получен тиофан с выходом 32,5% и, соответственно, 30,5%⁶⁵.

Принципиально новая реакция открыла возможность систематического синтеза и детального изучения этой важнейшей группы насыщенных циклических сульфидов. Эта реакция перебросила мост от кислородсодержащих насыщенных гетероциклических соединений к сернистым, показала их генетическую взаимосвязь и позволила подойти к разгадке сложных природных процессов, ведущих к образованию серусодержащих гетероциклических соединений нефти*.

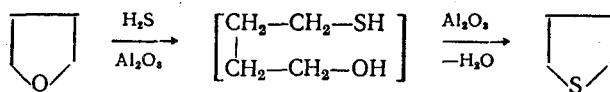
Таким же путем Юрьев осуществил синтез 2-метилтиофана с 69% выходом из 2-метилфуранидина⁶⁷.

Юрьев, Миначев и Самурская⁶⁸ установили, что 1-меркапто-4-оксибутан** в контакте с окисью алюминия при повышенной температуре практически количественно образует тиофан.

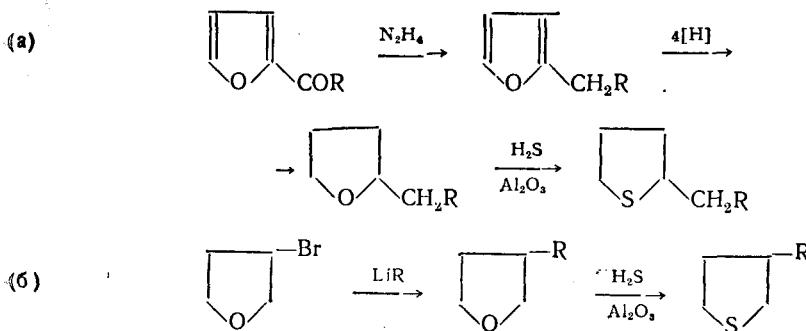
Последней реакцией был подтвержден механизм катализического превращения фуранидина в тиофан под действием сероводорода, предложенный Юрьевым^{64, 68, 70} и включающий промежуточное образование 1,4-меркаптооксисоединения (1-меркаптобутанола-4), возникающего в результате раскрытия цикла фуранидина по углерод-кислородной связи и присоединения элементов сероводорода:

* Постовский, Беднягина и Михайлова⁶⁶, а также Бирч⁷ полагают, что в природных условиях кислородные и азотистые гетероциклические соединения могут превращаться в циклические сульфиды по реакции Юрьева.

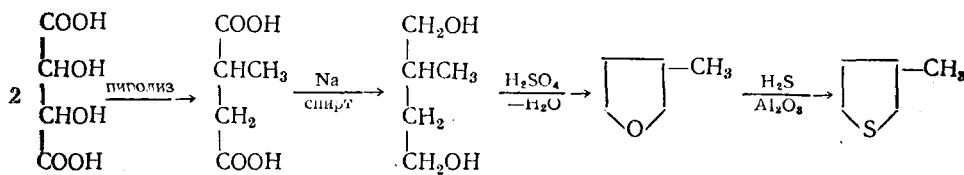
** 1,4-диолы⁶⁹ и тетраметиленхлоргидрин в этих условиях при действии сероводорода также превращаются в тиофаны.



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}.

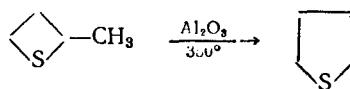


Таким путем Юрьев и Грагеров получили 2-этил-, 2-пропил- и 2-бутилтиофан, а также 3-метил-, 3-пропил- и 3-бутилтиофан. 3-Метилтиофан был получен следующим рядом реакций:



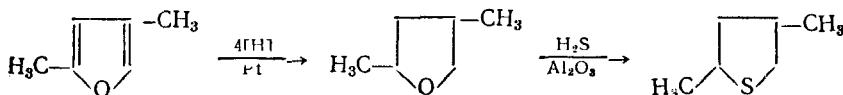
Изучая взаимные каталитические превращения фуранидина, тиофана и пирролидина, Юрьев и Бугоркова получили тиофан действием сероводорода на пирролидин с выходом 33,5%⁷⁴.

Юрьев, Дятловичская 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 тиофанона-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-

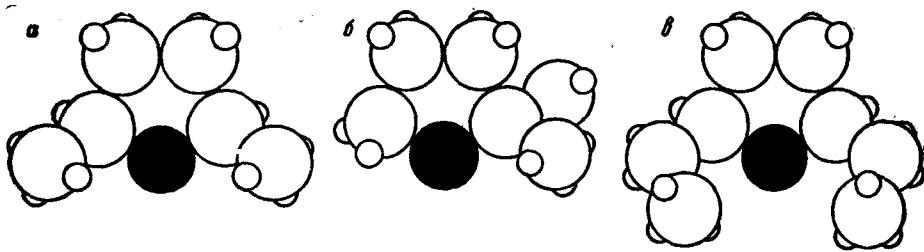
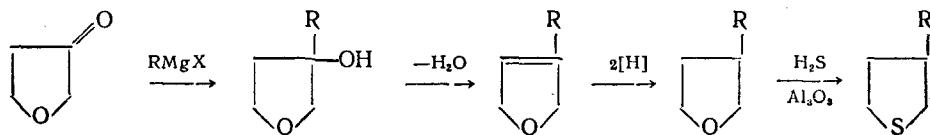


Рис. 1. *a* — 2,5-диметилтиофен (выход 68%); *б* — 2,2-диметилтиофан (выход 27%); *в* — диэтилтиофан (выход 12%)

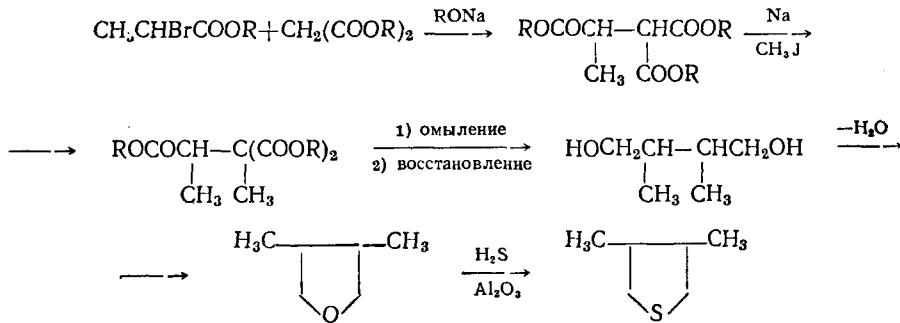
ма, возникающего при введении алкильных групп в фуранидиновый цикл (см. рис. 1).

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:



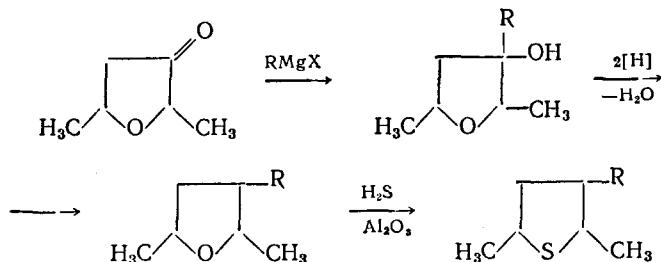
По этому методу авторы получили с выходами 64 и 58% соответственно 3-амил- и 3-фенилтиофан⁸¹, а позднее также 3-изоамил, 3-гексил- и 3-*p*-толилтиофан с выходами 60, 57 и 51%⁸².

Юрев и Кондратьева осуществили синтез 3,4-диметилтиофана:



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

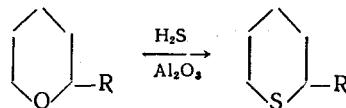
Позднее Юрьев, Розанцев и Годовикова предложили новый общий метод синтеза труднодоступных 2,3,5-замещенных тиофанов⁸⁴ действием сероводорода на 2,3,5-замещенные фуранидины⁸⁵, получаемые по схеме:



где R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇.

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 методу⁸⁶.

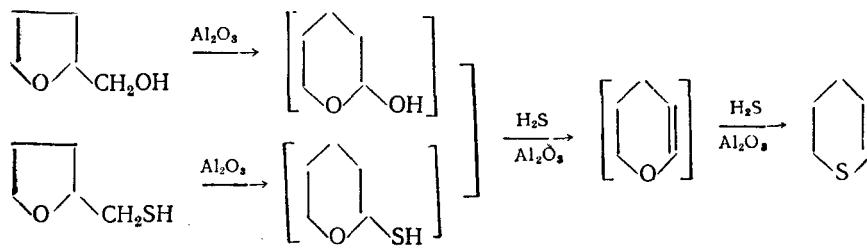
Синтез шестичленных насыщенных сульфидов — гомологов пентаметиленсульфида был осуществлен по аналогичному методу еще в 1939 г. Юрьевым, Первовой и Сазоновой⁸⁷. Позднее этим же методом Юрьев и Ревенко получили 2-алкилпентаметиленсульфиды⁸⁸:



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 алюминия⁸⁹.

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 тетрагидротиопирана⁹¹.

3. Восстановление и катализическое 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}.

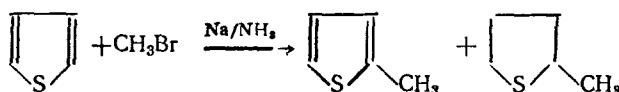
Мозинго с сотрудниками удалось осуществить гидрирование тиофена и ряда его производных под небольшим давлением водорода в присутствии палладиевых катализаторов; выход тиофана достигал 71%^{98–99}.

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 тетрагидротиофена¹⁰².

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

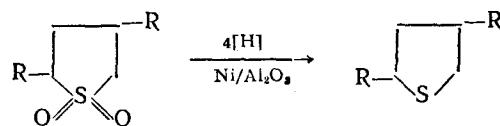


Гидрированием тиофена, 2-изобутил- и 2-изооктилтиофена с использованием в качестве катализаторов сульфидов никеля молибдена и вольфрама были получены тиофан, 2-изобутил- и 2-изооктилтиофан с выходами 59, 22,2 и 35% соответственно¹⁰⁴.

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

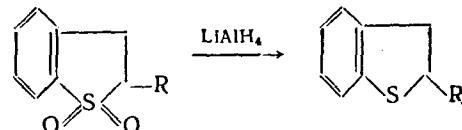
4. Восстановление сульфонов

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



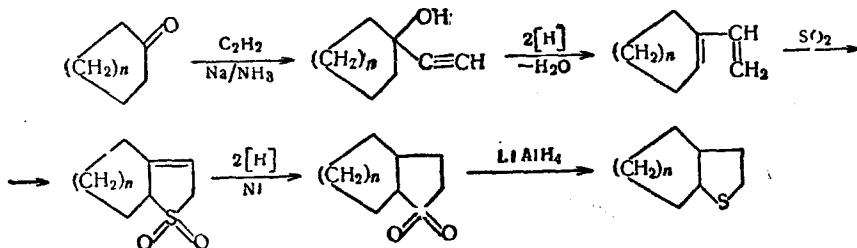
где $R = H, CH_3$.

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



где $R = H, CH_3$.

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



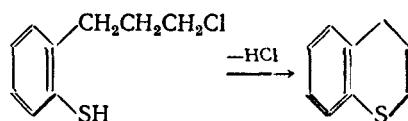
где $n = 1,2$.

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

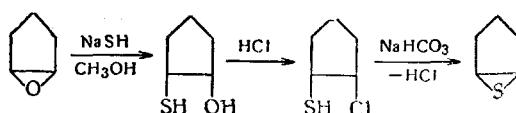
ризации соответствующего *цис*-сульфона¹¹¹ оказалась безуспешной, хотя этот метод был вполне удовлетворителен при получении *транс*-1-тиагидриндана.

5. Инtramолекулярная циклизация

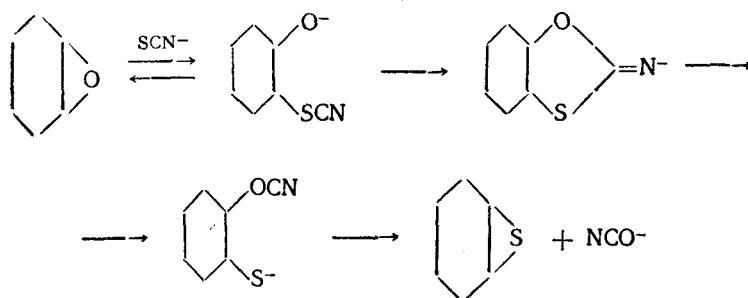
В 1910 г. Браун осуществил инtramолекулярную конденсацию 2-(γ -хлорпропил)-тиофенола⁴² и получил 2,3-бензотетрагидротиопиран:



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

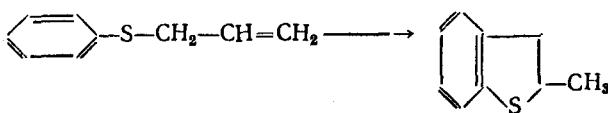


Кульвенор, Дэвис и Паусакер¹¹³ при действии на окись циклогексена роданистого калия или аммония в щелочной среде также получили циклогексенсульфид (60%). По тому же методу Снайдер, Стиварт и Циглер получили несколько гомологов этиленсульфида и в том числе циклогексенсульфид; авторы предложили следующий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

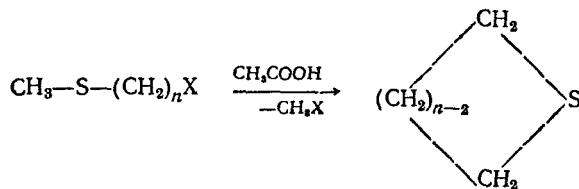


В литературе известно большое число гомологов этиленсульфида¹¹⁵⁻¹²⁰, однако, до настоящего времени в нефти они найдены не были. Тем не менее, они могут представлять известный интерес при изучении, например, спектральных особенностей циклических сульфидов или при расчёте разнообразных физико-химических 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:



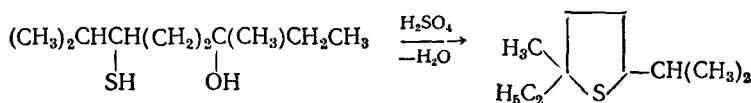
Беннет и Джаджен предложили метод получения макроциклических сульфидов путем отщепления галоидного метила от ω -галоидалкилметилсульфидов, например, нагреванием последних с уксусной кислотой или с йодистым натрием:



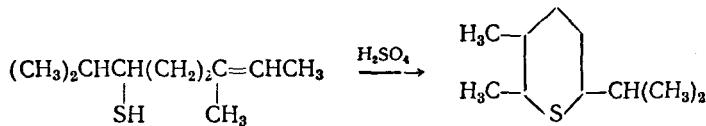
Авторы получили таким путем циклические сульфиды с 14, 16 и 18 метиленовыми звеньями¹²⁴.

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 олефина⁵⁹.

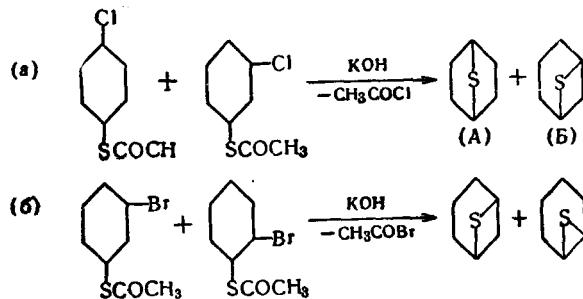
Бэйтман и Глейцбрук применили эту реакцию для синтеза многих тиациклоалканов, использовав в качестве исходных соединений соответствующие меркаптокетоны^{125, 126}. В дальнейшем Глейцбрук и Сейвиль расширили этот метод на 1,4-меркаптооксисоединения и синтезировали 2-метил-2-этил-5-изопропилтиофан¹²⁷:



Бэйтман, 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-изопропилпентаметиленсульфид¹²⁸:

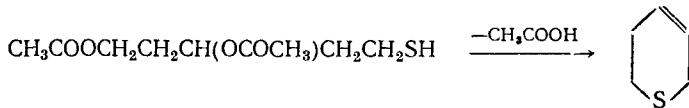


Метод интрамолекулярной конденсации применили в 1958 г. Бирч, Ден и Хантер при синтезе 7-тиабицикло [1,2,2] гептана (А) и 6-тиабицикло [1,1,3] гептана (Б):



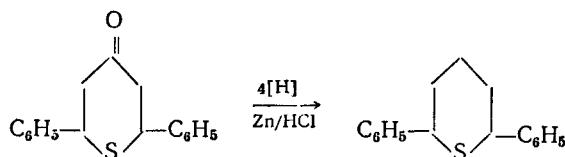
Получаемые смеси бициклических сульфидов разделялись путем азеотропной дистилляции и хроматографирования; побочно образовавшийся циклогексенсульфид [схема (б)] был идентифицирован спектроскопически¹²⁹.

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:

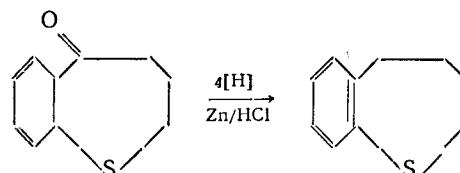


6. Восстановление карбонильных производных циклических сульфидов

Возможность синтеза циклических сульфидов из тиопирона и тетрагидротиопиранона-4 давно привлекала внимание исследователей¹³¹⁻¹³⁸. Арндт и Шаудер восстановили 2,6-дифенилтетрагидротиопиранон-4 цинком в соляной кислоте в 2,6-дифенилтетрагидротиопиран¹³⁵ с выходом 40%:

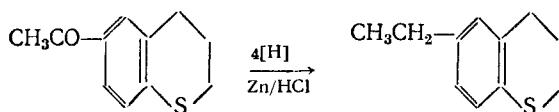


Каньян и Делюзарш¹³⁷, а затем Трус и Милионис¹⁰⁸ восстановлением 2,3-бензотиациклогептана-4 получили 2,3-бензотиациклогептан (гомо-тиохроман):

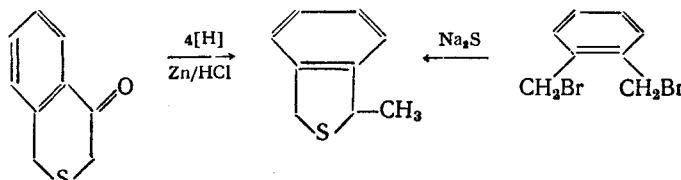


Крольфайфер, Шульце, Шлюмбом и Зоммермейер получили тиатетралин (тиохроман), а также 6-метилтиатетралин и 6,8-диметилтиатетралин^{138, 139}.

6-Этилтиатетралин получили Канъян и Делюзарш восстановлением 6-ацетилтиатетралина по методу Клеменсена¹⁴⁰:

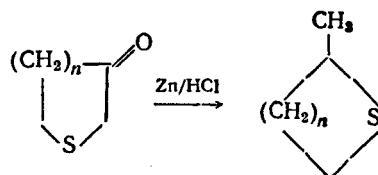


Браун и Вайсбах при попытке восстановить 3,4-бензотиопиранон-5- α в условиях реакции Клеменсена получили 2-метил-3,4-бензотиофан, структура которого была подтверждена встречным синтезом¹⁴¹:



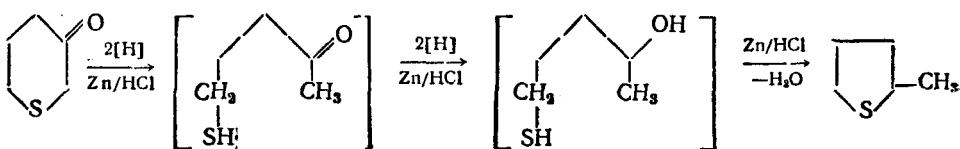
Интересно, что восстановление 3,4-бензотиопиранола-5 в этих же условиях привело к 3,4-бензотетрагидротиопирану, описанному ранее Брауном и Цобелем⁴⁶.

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

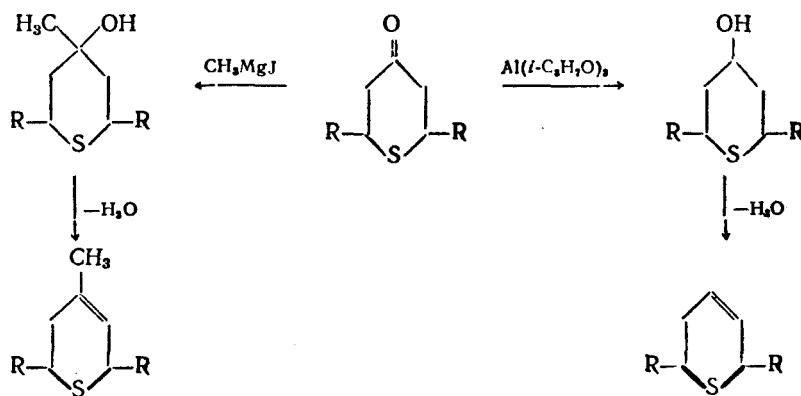


где $n=2,3$.

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 Δ^3 -дигидротиопираны и его гомологи⁹¹:

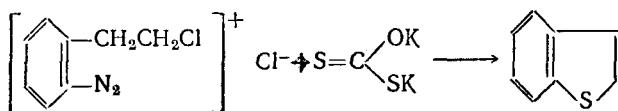


где $R=H, CH_3$.

Аналогично были получены 2,2,6,6-тетраметил- и 2,2,4,6,6-пента- Δ^3 -дигидротиопирины.

7. Другие методы

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



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

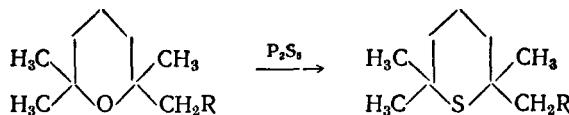
В 1947 г. Фэрмер и Шипли обнаружили, что при нагревании диеновых углеводородов с элементарной серой при 140° образовывались го-

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 углеводородов¹⁴⁷. 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.

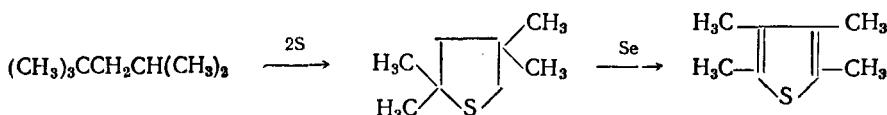
В том же году Нэйлор, присоединяя сероводород к гераниолену, дигидромирцену и 2,6-диметилоктадиену-2,6¹⁵⁰, синтезировал 2,2,6,6-тетраметил-2,2,6-триметил-6-этил- и 2,3-диметил-6-изопропилпентаметиленсульфид.

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

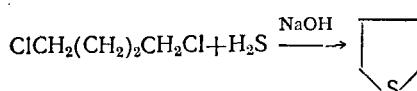


где R=H, CH₃.

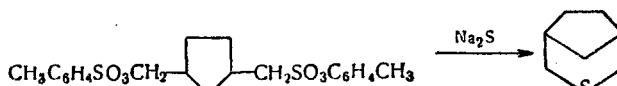
Фридман сообщил об интересном синтезе 2,2,4,4-тетраметилтиофана, осуществляя простым кипячением 2,2,4-триметилпентана с серой, при дегидрировании полученного соединения селеном происходила изомеризация с образованием тетраметилтиофена¹⁵²:



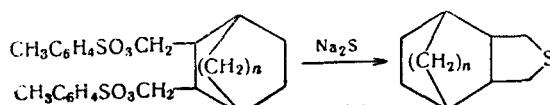
Удобным с препаративной точки зрения представляется синтез тиофана из 1,4-дихлорбутана и сероводорода в спиртовом растворе щелочи (выход 70%)¹⁵³:



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:

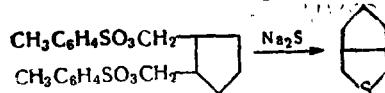


Аналогично Бирч, Хантер и Мак Аллан получили эндо-4,7-метано-*цис*-2-тиагидриндан (выход 18%) и эндо-4,7-этано-*цис*-тиагидриндан (выход 47%) по схеме¹⁵⁵:

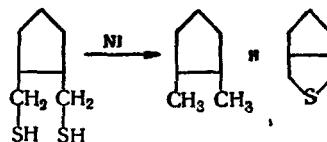


где n=1,2.

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-димеркарбометиленциклопентан наряду с 1,2-диметилцикlopентаном 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 тиофана и пентаметиленсульфида, полученных по 1960 год включительно.

ТАБЛИЦА 2

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

| №пн | Название | Т. кип. °С (мм рт. ст.) | 20° <i>n</i> _D | d ₄ ²⁰ | Выход в % | Ссылка на литературу |
|-----|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------|--|
| 1. | Тиофан | 121,1 (760) | 1,5047 | 0,9998 | 91 | 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 |
| | | 120—120,5 (767) | 1,5054 | 0,9961 | 90,5 | |
| 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^{158—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)

| № №пп | Название | Т. кип. °С (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 | 58, 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 | 1,4009 | 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-изопропилтио- фан | 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- <i>p</i> -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-4-тиапенталан | 87,7—88 (25) | 1,5242 | 1,0419 | 63 | 109 |
| 41. | Цис-2-тиапенталан | 88,3—88,5 (25) | 1,5232 | 1,0427 | 79 | 109, 160 |
| 42. | Транс-2-тиапенталан | 95,5—96 (28) | 1,5209 | 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-4-тиагидриндан | 102—102,5 (20) | 1,5271 | 1,0383 | 54 | 109 |

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

| № | Название | Т. кип. °C (мм. рт. ст.) | n_D^{20} | d_4^{20} | 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, 48, 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. 198° | — | — | 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) | — | 1,0350 | 83,5 | 55 |
| 74. | Транс-2-Тиадекалин | 115,5—116,5 (20) | 1,53346 | — | 86,5 | 55 |
| 75. | 6-Метил-1-тиатетралин | 137 (12) | 1,600 | 1,086 | — | 139 |
| 76. | 6-Этил-1-тиатетралин | 163—164 (23) | 1,5845 (23°) | — | — | 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 ($I_{\text{ge}} \sim 3$); 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 ($m\mu$) | | Инфлексия кривой ($m\mu$) | |
|-----------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------------|------------|
| | λ_{max} | ϵ_{max} | δ | ϵ |
| Диметилсульфид | 210 | 1020 | 229 | 140 |
| Диэтилсульфид | 210 | 1800 | 229 | 140 |
| Дибутилсульфид | 210 | 1200 | 229 | 14 5 |
| Дизопропилсульфид | 211 | 2400 | — | — |
| 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 алкилсульфидов¹⁶⁶ в том числе, спектры тиофана¹⁸ и пентаметиленсульфида¹⁷. Использование электронных спектров поглощения для идентификации сероорганических соединений в нефтепродуктах может быть лишь весьма ограниченным. Так, по данным Оболенцева и Любопытовой^{168, 169} УФ-спектры 2-алкилтиофанов (алкил=—C₃H₇, *i*-C₄H₉, C₅H₁₁, *i*-C₅H₁₁, *i*-C₆H₁₃) почти не отличаются от аналогичных спектров диалкилсульфидов; они характеризуются лишь инфлекссией в области 230—235 $m\mu$ и настолько одинаковой интенсивностью во всех точках спектра, что практически налагаются (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Сравнение интенсивностей погашения в УФ-спектрах
поглощения тиофанов

| Соединения | Логарифмы коэффициентов молекулярного погашения | | | |
|-------------------------|---|------------|------------|------------|
| | 225 $m\mu$ | 230 $m\mu$ | 235 $m\mu$ | 245 $m\mu$ |
| 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 $m\mu$. 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 тиофана 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 тиофана. Однако оказалось, что в аналогичных спектрах сульфидов с открытой цепью атомов углерода также имеются интенсивные частоты в области 600–700 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 600–740 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 тиофана и пентаметиленсульфида стала возможной в результате детального изучения молекулы циклопентана, выбранной в качестве структурной модели молекулы тиофана¹⁹⁰; 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 тиофану, т. е. при замене метilenового 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 тиофана, 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 тиофана¹⁹¹.

Валентные колебания C—S связей в спектрах комбинационного рассеяния тиофанов проявляются в области 600–700 см^{-1} и, например, в спектрах 2,5-диметилтиофана¹⁸⁹ и 2,3,5-триметилтиофана⁸⁴ в этой области обнаружены три линии. В области 1450 см^{-1} находятся, очевидно, деформационные колебания метиленовых и метильных групп молекулы тиофана; так, частоте 1451 см^{-1} 2,3,5-триметилтиофана соответствует частота 1448 см^{-1} в спектре 2,5-диметилтиофана.

Валентные C—H колебания метиленовых и метильных групп проявляются в области 2870–3174 см^{-1} . Для спектров 2,5-диметил- и 2,3,5-триметилтиофанов 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.

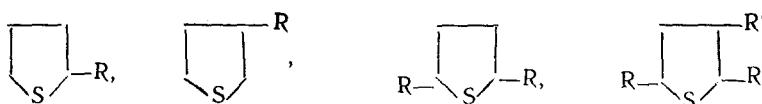
Вопрос об отнесении полос C—S рассматривали многие исследователи. Так, например, Томпсон приводит для этой группировки интервал частот 600—700 см⁻¹¹⁹⁵, а Колтуп считает, что эта область охватывает частоты от 675 до 760 см⁻¹¹⁹⁶. Шеппард подразделяет область 600—700 см⁻¹ следующим образом¹⁸⁷.

| | | |
|-----------|----------------------|--------------------------|
| Первичные | CH ₃ —S | 685—705 см ⁻¹ |
| Вторичные | R—CH ₂ —S | 630—660 см ⁻¹ |
| Третичные | R,R'CH—S | 600—630 см ⁻¹ |
| | R,R',R"CH—S | 570—600 см ⁻¹ |

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

ИК-спектры тиофана^{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. Глейцбрюк и Сейвиль использовали для анализа смесей сульфидов ИК-спектры эталонов гомологов тиофана и пентаметиленсульфида¹²⁷. Были сняты также ИК-спектры нескольких циклических сульфидов ряда 2-алкилтиофана (алкил=C₂H₅, C₃H₇, i-C₄H₉, t-C₅H₁₁)⁶³.

Для выявления возможных аналитических признаков в спектрах гомологов тиофана типа:



Юрьев, Розанцев и Егоров исследовали ИК-спектры индивидуальных представителей ряда 2-алкилтиофана (алкил=C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉), ряда 3-алкилтиофана (алкил=C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, i-C₅H₁₁, C₆H₁₃), спектр 2,5-диметилтиофана и спектры сульфидов ряда 2,5-диметил-3-алкилтиофана (алкил=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, i-C₄H₉, C₅H₁₁, t-C₅H₁₁).

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 тиофана дляmonoалкилтиофанов имеет частоту порядка 1260 см⁻¹, для триалкилтиофанов — порядка 1250 см⁻¹¹⁹⁹.

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-алкилпентиленсульфидов, произведенное Юрьевым, Пентиным и Ревенко, позволило выявить ряд полос, характерных для 2-алкилпентаметиленсульфидов (алкил=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, *i*-C₃H₇, C₄H₉, *i*-C₄H₉)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 нефт. конгресс, Москва, 1956, 6, 49.
3. С. Л. Гусинская, Состав и свойства высокомолекулярной части нефти, Изд. АН СССР, Москва, 1958, стр. 344.
4. С. Мавегу, H. Smith, Am. Chem. J., **13**, 89 (1891).
5. С. Мавегу, W. Quayle, Там же, **35**, 404 (1906).
6. E. Thiergy, 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. Teutsch, 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. Heim, C. Bailey, J. Ball, J. Phys. Chem., **58**, 270 (1954).
19. C. Karr, W. Weatherford, R. Coppell, 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. Depuey, Там же, **47**, 240 (1955).
27. S. Birch, T. Collum, R. Dean, R. Depuey, 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. Айзиков, ДАН, **113**, 614 (1957).
31. Р. Д. Оболенцев, Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, Уфа, 1958, стр. 187.
32. Н. 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. Bauer, 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. Kopag, E. Rinterschacher-Wlasak, Monatsh., **84**, 1206 (1953).
52. C. Margel, 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 сероорганических 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 азоторганических соед., содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, Уфа, 1960, стр. 51.
61. Р. Д. Оболенцев, С. В. Нетупская, 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. Ферретти, 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. Медовщикова, 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. Букишпан, 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. Коробицына, 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. Пернова, 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. Naylog, 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. Гоникберг, 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. Mozingo, S. Harris, D. Wolff, C. Hoifhine, Jr. Faston, K. Folkers, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2092 (1945).
99. R. Mozingo, 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. Scorah, 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, С. г., **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, С. г., **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. Fieicchi, Gaz. chim. ital., **83**, 1031 (1953).
 144. T. Bacchetti, A. Fieicchi, Там же, **83**, 1037 (1953).
 145. F. Challenger, P. C.apham, 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. Szarvassi, L. Neuwy, С. г., **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. Peter, 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. Cagmatik, J. Am. Chem. Soc., **71**, 84 (1949).
 166. А. Е. Миллер, IV Междунар. нефт. конгресс, Москва, **6**, 61 (1956).
 167. W. Haynes, R. Helm, G. Cook, J. Wall, 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. Drusche, 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. Лукьяница, *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. Колпрауш, *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. Tschanler, H. Voetter, *Monatsh.*, **83**, 302 (1952).
198. H. Voetter, H. Tschanler, *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. Караполова, Д. Ш. Мейланова, Г. Д. Гальперн, *ДАН*, **123**, 99 (1958).
207. Е. Н. Караполова, 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. Kunitchika, S. Oka, M. Vokoi, T. Nakashima, *J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sect.*, **56**, 931 (1953).
214. E. Pipparelli, A. Baldacci, T. Floris, *Ann. Chim.*, **46**, 112 (1956).
215. J. Hirao, H. Hatta, *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.